

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

(UPV-CSIC)



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



**EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA**
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**Síntesis de zeolitas de poro grande/extragrande
con propiedades ácidas mediante sustitución
isomórfica con Al, Ti, Sn y Zr y aplicaciones
catalíticas**

Tesis doctoral

Presentada por:

Hilario Jose Verdeguer Asensio

Dirigida por:

Dra. M^a José Sabater Picot y Dra. M^a José Díaz-Cabañas

Valencia, Julio 2025

Índice

Capítulo 1- Introducción.....1

1.1- ZEOLITAS3

1.1.1- DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS	3
1.1.2- CLASIFICACIÓN	6
1.1.3- PROPIEDADES.....	7
1.1.3.1- <i>Carácter ácido-base</i>	7
1.1.3.2- <i>Intercambio iónico</i>	8
1.1.3.3- <i>Adsorción y elevada área específica</i>	8
1.1.4- APLICACIONES	9
1.1.4.1- <i>Catálisis</i>	9
1.1.4.2- <i>Intercambio iónico</i>	10
1.1.4.3- <i>Adsorción</i>	10
1.1.4.4- <i>Otras aplicaciones</i>	11
1.1.5- SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS	11
1.1.5.1- <i>Etapas de cristalización</i>	11
1.1.5.2- <i>Variables de síntesis</i>	13
1.1.5.2.1- <i>Composición del gel y naturaleza de los reactivos</i>	14
1.1.5.2.2- <i>Introducción de heteroátomos</i>	14
1.1.5.2.3- <i>Agentes directores de estructura (ADEs)</i>	17
1.1.5.2.4- <i>Agente mineralizante y el pH</i>	18
1.1.5.2.5- <i>Concentración del gel</i>	19
1.1.5.2.6- <i>Temperatura y tiempo de cristalización</i>	19
1.1.5.2.7- <i>Sembrado</i>	20
1.1.5.3- <i>Técnicas de alta capacidad en síntesis de zeolitas</i>	20
1.1.5.4- <i>Síntesis de zeolitas para reacciones catalíticas preestablecidas</i>	21
1.1.6- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS	23
1.1.6.1- <i>Eliminación del ADE</i>	23
1.1.6.2- <i>Sustitución isomórfica</i>	24
1.1.6.3- <i>Proceso ADOR</i>	25

1.2- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....27

Capítulo 2- Objetivos.....35

Capítulo 3- Procedimiento experimental.....39

3.1- REACTIVOS EMPLEADOS.....41

3.2- SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADES)44

3.2.1- ADES DERIVADOS DE HEXAMETILENIMINA45

3.2.2- ADE DERIVADO DE ISOINDOLINA47

3.2.3- ADES DERIVADOS DE QUINOLINAS49

3.2.4- INTERCAMBIO IÓNICO DE YODURO POR HIDRÓXIDO EN LOS ADES52

3.3- SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS52

3.3.1- SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS52

3.3.1.1- *Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves mediante la implementación de estrategias de alta eficiencia (HT)*53

3.3.1.1.1- Síntesis con HE-met como ADE55

3.3.1.1.2- Síntesis con HE-et como ADE56

3.3.1.1.3- Síntesis con HE-pr como ADE57

3.3.1.1.4- Síntesis con ISO como ADE57

3.3.1.1.5- Síntesis con HQUI como ADE58

3.3.1.1.6- Síntesis con PQUI como ADE58

3.3.1.1.7- Síntesis con MQUI como ADE59

3.3.1.2- *Síntesis de zeolitas mediante el proceso hidrotermal en autoclaves*60

3.3.1.2.1- Zeolita obtenida con HE-met como ADE: IM-17 (UOV)60

3.3.1.2.2- Zeolita obtenida con HE-et como ADE: ITQ-15 (UTL)61

3.3.1.2.3- Zeolita obtenida con HE-pr como ADE: ITQ-15 (UTL)61

3.3.1.2.4- Zeolita obtenida con ISO como ADE: ITQ-24 (IWR) y ITQ-27 (IWW)61

3.3.1.2.5- Zeolita obtenida con HQUI, PQUI y MQUI como ADE: ITQ-29 (LTA)62

3.3.2- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS63

3.3.2.1- *Calcinación del ADE*63

3.3.2.2- *Intercambios isomórficos*64

3.3.2.2.1- Intercambio isomórfico de germanio por titanio, estaño y zirconio (UTL)65

3.3.2.2.2- Intercambio isomórfico de germanio por aluminio, titanio y estaño (IWW)66

3.4- ENSAYOS CATALÍTICOS67

3.4.1- REACCIONES DE REORDENAMIENTO67

3.4.2- REACCIONES DE ACETALIZACIÓN68

3.4.3- REACCIONES DE EPOXIDACIÓN68

3.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....69

3.5.1- ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)	69
3.5.2- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	70
3.5.3- ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)	70
3.5.4- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	71
3.5.5- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	72
3.5.6- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	73
3.5.7- ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA	74
3.5.8- PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN	75
3.5.8.1- <i>Determinación de la superficie específica y volumen de microporo</i>	75
3.5.8.2- <i>Determinación de la distribución de tamaño de poro</i>	77
3.5.9- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	77
3.5.10- CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)	79
3.6- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

Capítulo 4- Zeolita IM-17 (UOV).....85

4.1- INTRODUCCIÓN	87
4.1.1- CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES	88
4.1.2- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	90
4.2- RESULTADOS	91
4.2.1- SÍNTESIS DE LA ZEOLITA IM-17 (UOV)	91
4.2.1.1- <i>Técnicas de HT</i>	91
4.2.1.2- <i>Optimización de la síntesis de UOV</i>	96
4.2.2- TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UOV	100
4.2.2.1- <i>Análisis elemental (AE)</i>	100
4.2.2.2- <i>Análisis termogravimétrico (TG)</i>	101
4.2.2.3- <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido (¹³C MAS-RMN)</i>	101
4.2.2.4- <i>Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)</i>	102
4.2.2.5- <i>Calcinación</i>	103
4.2.2.6- <i>Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón</i>	104
4.2.2.7- <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>	106
4.2.2.8- <i>Introducción de Al post-síntesis</i>	107
4.2.3- ZEOLITA Ti-UOV	108

4.2.3.1- Síntesis de la zeolita Ti-UOV.....	108
4.2.3.2- Caracterización de la zeolita Ti-UOV	110
4.2.3.2.1- Espectroscopia de UV-visible de reflectancia difusa.....	113
4.2.3.3- Actividad catalítica de Ti-UOV	113
4.2.3.3.1- Transposición de Beckmann	114
4.2.3.3.2- Estabilidad del catalizador post-reacción.....	117
4.3- CONCLUSIONES	117
4.4- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

Capítulo 5- Zeolita ITQ-15 (UTL).....123

5.1- INTRODUCCIÓN	125
5.1.1- CARACTERÍSTICA ESTRUCTURALES	126
5.1.2- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	127
5.2- RESULTADOS	128
5.2.1- ADES DERIVADOS DE HEXAMETILENIMINA: HE-et y HE-pr.....	128
5.2.1.1- HE-et como ADE	129
5.2.1.1.1- Técnicas de HT con HE-et como ADE	129
5.2.1.1.2- Optimización de la síntesis de UTL con HE-et como ADE	132
5.2.1.2- HE-pr como ADE	134
5.2.1.2.1- Técnicas de HT con HE-pr como ADE.....	134
5.2.1.2.1- Optimización de la síntesis de UTL con HE-pr como ADE.....	136
5.2.1.3- Caracterización de las zeolitas con tipología UTL.....	138
5.2.1.3.1- Análisis elemental (AE)	138
5.2.1.3.2- Análisis termogravimétrico (TG).....	139
5.2.1.3.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (¹³ C MAS-RMN)	139
5.2.1.3.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)	140
5.2.1.3.5- Calcinación.....	140
5.2.1.4- Tratamientos post-síntesis.....	141
5.2.1.4.1- Sustitución isomórfica de germanio por silicio.....	141
5.2.1.4.2- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón	145
5.2.1.4.3- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	147
5.2.1.4.4- Incorporación de elementos activos catalíticamente: Ti, Sn o Zr	148
5.2.1.4.5- Zeolitas con Ti: Ti-UTL-et y Ti-UTL-pr.....	149
5.2.1.4.6- Zeolitas con Sn: Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr.....	154

5.2.1.4.7- Zeolitas con Zr: Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr.....	158
5.2.1.5- <i>Actividad catalítica de las zeolitas con tipología UTL</i>	162
5.2.1.5.1- Transposición de Beckmann	162
5.2.1.5.2- Acetalización de glicerol	166
5.2.1.5.3- Estabilidad de los catalizadores post-reacción	171
5.2.2- ADE DERIVADO DE PROLINA.....	174
5.2.2.1- <i>Síntesis de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15) por síntesis directa</i>	174
5.2.2.2- <i>Caracterización de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15)</i>	175
5.2.2.3- <i>Actividad catalítica de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ15)</i>	177
5.3- CONCLUSIONES	182
5.4- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184

Capítulo 6- Síntesis con ISO como ADE: ITQ-27 (IWV) y ITQ-24 (IWR).....187

6.1- INTRODUCCIÓN	189
6.1.1- ITQ-27 (IWV).....	190
6.1.1.1- <i>Características estructurales de ITQ-27 (IWV)</i>	190
6.1.1.1- <i>Antecedentes bibliográficos de ITQ-27 (IWV)</i>	191
6.1.2- ITQ-24 (IWR).....	192
6.1.2.1- <i>Características estructurales de ITQ-24 (IWR)</i>	192
6.1.2.2- <i>Antecedentes bibliográficos de ITQ-24 (IWR)</i>	192
6.2- RESULTADOS	193
6.2.1- SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS ITQ-27 (IWV) Y ITQ-24 (IWR)	193
6.2.1.1- <i>Técnicas de HT</i>	194
6.2.1.2- <i>Optimización de la síntesis de las zeolitas IWV y IWR</i>	196
6.2.2- ZEOLITA IWR.....	199
6.2.2.1 <i>Caracterización de la zeolita IWR</i>	199
6.2.2.1.1- <i>Análisis elemental (AE)</i>	199
6.2.2.1.2- <i>Análisis termogravimétrico (TG)</i>	200
6.2.2.1.3- <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido (¹³C MAS-RMN)</i>	200
6.2.2.1.4- <i>Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)</i>	201
6.2.2.1.5- <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i>	201

6.2.3- ZEOLITA IWV	202
6.2.3.1- <i>Caracterización de la zeolita IWV</i>	202
6.2.3.1.1- Análisis elemental (AE)	202
6.2.3.1.2- Análisis termogravimétrico (TG).....	203
6.2.3.1.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN)	203
6.2.3.1.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)	204
6.2.3.1.5- Calcinación.....	204
6.2.3.1.6- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón	205
6.2.3.1.7- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	206
6.2.3.2- <i>Tratamientos post-síntesis en la zeolita IWV</i>	207
6.2.3.2.1- Incorporación de aluminio en la zeolita IWV (Al-IWV).....	207
6.2.3.2.2- Incorporación de titanio y estaño en la zeolita IWV (Ti-IWV y Sn-IWV)	213
6.2.3.3- <i>Actividad catalítica de las zeolitas con tipología IWV</i>	224
6.2.3.3.1- Transposición de Beckmann	224
6.2.3.3.2- Epoxidación de alquenos	227
6.2.3.3.3- Estabilidad de los catalizadores post-reacción	228
6.3- CONCLUSIONES	230
6.4- BIBLIOGRAFÍA	232

Capítulo 7- Conclusiones generales.....235

Abreviaturas.....239

Resúmenes.....243

Capítulo 1

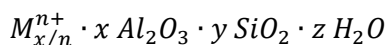
Introducción

1.1- Zeolitas

1.1.1- Definición y características

La palabra "zeolita" fue acuñada por el científico y mineralogista Axel Fredrick Cronstedt en 1756, el cual relató el descubrimiento de un nuevo tipo de mineral hallado en Suecia. Este mineral liberaba agua cuando se exponía al fuego y la recuperaba de nuevo al enfriarse, permitiendo someterlo a ciclos sucesivos de hidratación y deshidratación sin evidenciar alteraciones en el material. Así, etimológicamente, la palabra "zeolita" deriva de las voces griegas "zeos" (hervir) y "lithos" (piedra), lo que se traduce como "piedra que hierve".¹

Las zeolitas constituyen una familia de aluminosilicatos cristalinos microporosos de origen natural, pertenecientes a la categoría de tectosilicatos.² Estas estructuras están formadas por una red tridimensional de tetraedros TO_4 (silicio o aluminio) que se conectan entre sí mediante átomos de oxígeno en los vértices de dichos tetraedros. Este arreglo da origen a la creación de canales y cavidades con geometrías y dimensiones características, con escala molecular. Desde un enfoque clásico, se considera que las zeolitas son estructuras de silicio sustituidas isomórficamente, donde algunos átomos de silicio son reemplazados por aluminio. Esta sustitución (Si^{4+} por Al^{3+}) genera una carga negativa, que se compensa mediante la presencia de cationes en posiciones fuera de la red. Por lo tanto, la fórmula empírica de las zeolitas es:



En la fórmula, M representa un catión orgánico o inorgánico con valencia n, que se encarga de estabilizar la carga negativa generada por el Al. La variable z indica la presencia de agua en las cavidades de la estructura, la relación x/y representa la proporción de Si^{4+}/Al^{3+} , con valores que suelen variar desde 1 hasta infinito. El umbral inferior de la relación $Si/Al=1$ está determinado por la regla de Lowenstein,³ que explica que no pueden formarse uniones Al-O-Al en la estructura zeolítica, es decir, siempre debe haber un silicio en medio de dos aluminios.

La organización encargada de asignar códigos identificativos (tres letras mayúsculas) a cada una de las diversas estructuras zeolíticas conocidas, es la International Zeolite Association (IZA).⁴ Hasta el momento, han sido descritas y registradas 256 estructuras distintas, clasificadas según la organización de los tetraedros TO_4 , dando lugar a estructuras tridimensionales diferentes. Estas estructuras zeolíticas pueden describirse a partir de agrupaciones tetraédricas de hasta 16 entidades, llamadas unidades de construcción primaria (Primary Building Units o PBUs). A su vez, estas PBUs se agrupan para formar unidades de construcción secundaria (Secondary Building Units o SBUs) (Figura 1.1),⁵ cuyo ensamblaje permite la generación de todas las estructuras conocidas.

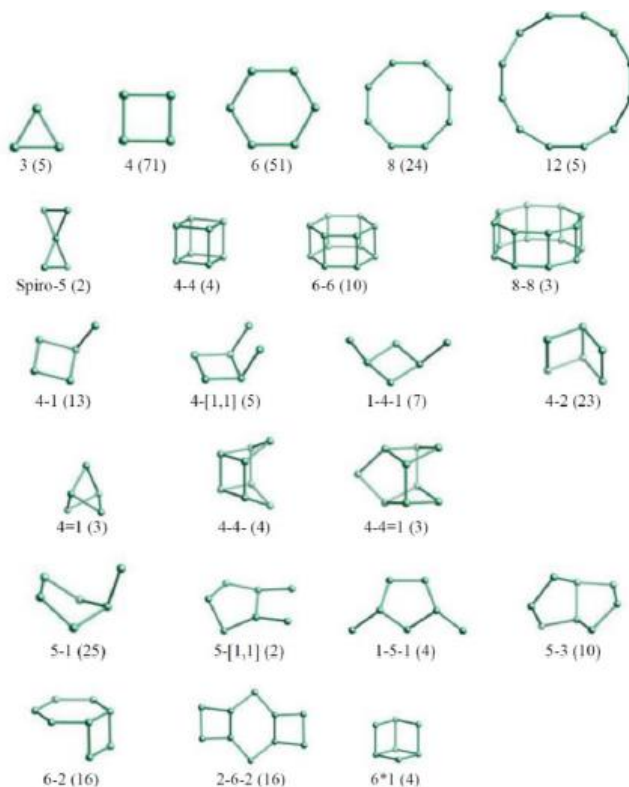


Figura 1.1- Lista de las unidades de construcción secundaria (SBUs). Entre paréntesis, frecuencia de aparición de cada una.

Además, hay unidades de construcción más sofisticadas que se repiten en diversas zeolitas, conocidas como CBUs (Composite Building Units). De esta manera, se facilita la identificación de similitudes estructurales entre las distintas zeolitas. Representado en la Figura 1.2 se observan las diversas CBUs conocidas, y debajo de cada una de ellas, sus códigos en función de la primera vez que fueron descritas en una zeolita.⁶

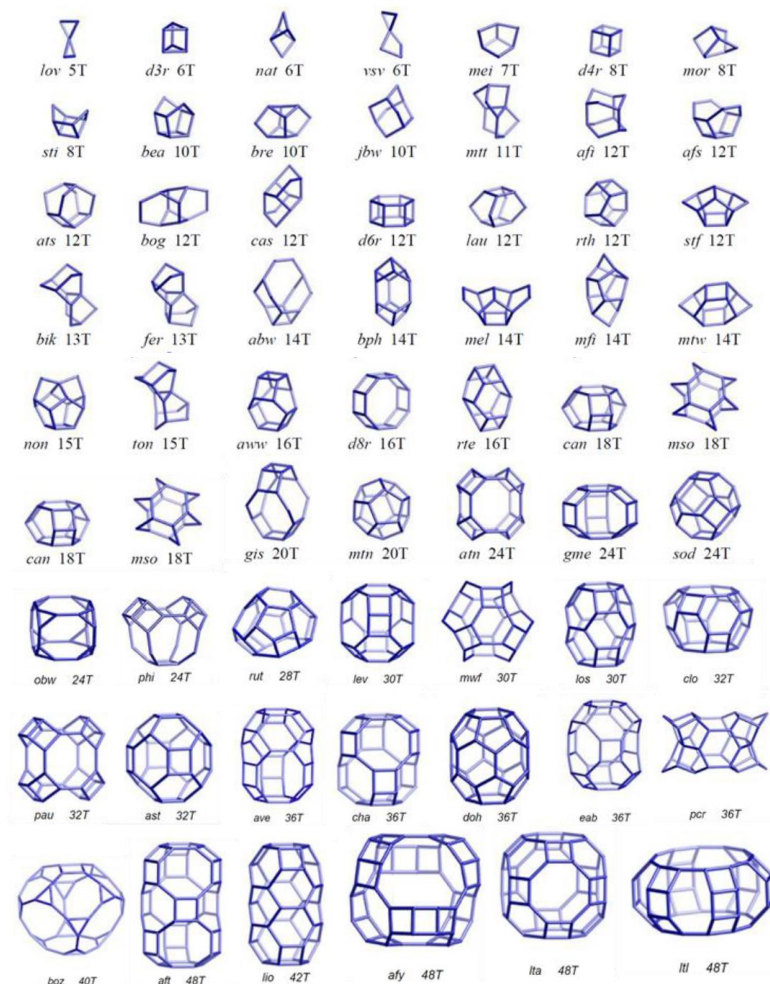


Figura 1.2- Unidades de construcción compuesta (CBUs). En la parte inferior, nombre y número de átomos que la forman.

1.1.2- Clasificación

Las zeolitas tienen como característica estructural fundamental la existencia de sistemas de cavidades y canales con diversas dimensiones. Tanto el tamaño como la configuración de estos canales varían entre distintas zeolitas, lo que influye en la capacidad que tienen las moléculas para difundir a través de los poros de la zeolita y, por ende, en su idoneidad para diversos procesos químicos.

De este modo, dependiendo de la orientación espacial de los canales de la zeolita, se pueden clasificar en unidireccionales (con tan solo un sistema de canales, como por ejemplo la estructura TON),⁷ bidireccionales (con dos sistemas de canales conectados, como por ejemplo la estructura RTH)⁸ o tridireccionales (con un sistema con tres canales conectados, como por ejemplo la estructura BEA).⁹

Además, otra forma de clasificar a las zeolitas es en función del tamaño de los microporos, es decir, de la cantidad de tetraedros que constituyen el anillo que limita el acceso al canal (MR, membered rings). Se pueden distinguir (Figura 1.3):

- Poro pequeño: zeolitas formadas por anillos de hasta ocho átomos. Estas zeolitas tienen un diámetro de poro de aproximadamente 3.5 a 4 Å, como por ejemplo la zeolita A (LTA).¹⁰
- Poro mediano: zeolitas formadas por anillos entre nueve y once átomos. Estas zeolitas tienen un diámetro de poro de aproximadamente 5.5 Å, como por ejemplo la zeolita ZSM-5 (MFI).¹¹
- Poro grande: zeolitas formadas por anillos de doce átomos. Estas zeolitas tienen un diámetro de poro de aproximadamente 6.5 Å, como por ejemplo la zeolita mordenita (MOR).¹²
- Poro extragrande: zeolitas formadas por anillos de más de doce átomos. Estas zeolitas tienen un diámetro de poro mayor de 7 Å, como por ejemplo la zeolita UTD-1 (DON).¹³

También existen materiales microporosos que presentan anillos formados por 6 o menos miembros (<6 MR). En estas situaciones, el sistema microporoso no se aprovecha porque la ventana de acceso a las cavidades de la zeolita es de aproximadamente 2 Å y los reactivos no pueden entrar en la estructura de la

zeolita. Estos materiales se conocen como clatrasiles (nonasil (NON)¹⁴ u octadecasil (AST)¹⁵).

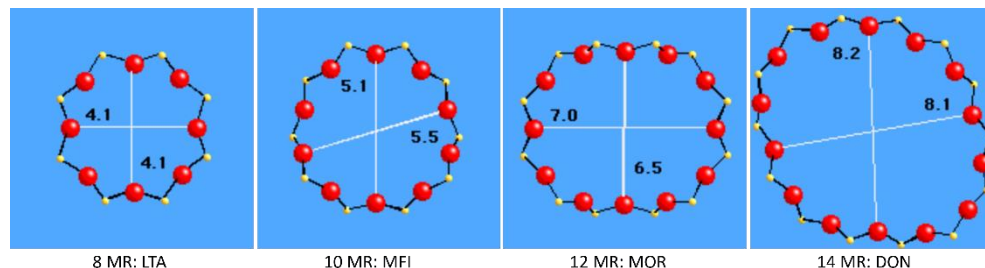


Figura 1.3- Poros de las zeolitas con tipología LTA, MFI, MOR y DON.⁴

1.1.3- Propiedades

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura microporosa de composición variable. En este caso la posibilidad de modificar su estructura mediante síntesis, les confiere gran versatilidad a la hora de adaptar sus propiedades a necesidades específicas. De entre estas propiedades destacan:

1.1.3.1- Carácter ácido-base

La sustitución de silicio por elementos trivalentes en la estructura zeolítica (como aluminio o boro) genera una carga negativa en la red microporosa. Esta carga se compensa con cationes localizados en posiciones extra red (en las cavidades y canales de la zeolita), pudiendo ser cationes orgánicos o inorgánicos (catión NH_4^+ , alcalinos, alcalinotérreos...).

Por otra parte, cuando se produce la eliminación de los cationes orgánicos del material zeolítico mediante calcinación, la carga negativa introducida por los elementos trivalentes es compensada por protones (H^+). Este proceso da lugar a la formación de centros ácidos con una elevada fuerza ácida (tipo Brönsted).¹⁶ El número y la intensidad de estos centros ácidos formados dependen de la relación silicio/elemento trivalente. Conforme menor sea la cantidad de aluminio menor será la cantidad de centros ácidos de tipo Brönsted, aunque cada uno de ellos tendrá mayor fuerza ácida.¹⁷ Este fenómeno se explica por la mayor localización de la densidad de carga negativa cuando los átomos de aluminio están más aislados.

La posición que el aluminio ocupa en la red zeolítica también influencia su fuerza ácida, ya que tiende a incorporarse cerca del catión, principalmente en las paredes que forman las cavidades y el sistema de canales de la zeolita. Como consecuencia de esta disposición espacial en las paredes de las cavidades y canales, los centros ácidos son de fácil acceso y tienen una alta exposición.

En el proceso de calcinación se puede producir una desaluminización parcial de la zeolita, lo que resulta en la formación de especies oxihidróxido de aluminio fuera de la red, generando centros ácidos tipo Lewis.¹⁸ Estos centros ácidos no están vinculados a un H^+ como catión de compensación de carga, sino a la hidrólisis de enlaces tipo Si-O-Al.

También podemos encontrar centros básicos de Lewis en los átomos de oxígeno que forman parte de la red cuando la carga negativa es compensada con un catión inorgánico (alcalino o alcalinotérreo). La fuerza básica de estos centros es mayor a medida que aumenta la cantidad de cationes.^{19,20}

1.1.3.2- Intercambio iónico

La composición y la estructura de la zeolita influye en su capacidad de intercambio iónico. Concretamente, la presencia de elementos trivalentes, como el aluminio, les confiere gran capacidad de intercambio catiónico debido a la mayor cantidad de cationes de compensación de carga intercambiables disponibles. A su vez, esta capacidad de intercambio está directamente relacionada con la capacidad de difusión de la zeolita. La capacidad de difusión de la zeolita se refiere a la facilidad con la que los iones pueden moverse a través de su estructura microporosa. La capacidad de intercambio catiónico y la difusión están intrínsecamente ligadas porque el proceso de intercambio iónico implica el movimiento de cationes dentro y fuera de la red de la zeolita.²¹

1.1.3.3- Adsorción y elevada área específica

La configuración de cavidades y canales internos en las zeolitas es la responsable directa de su elevada área superficial específica, característica que las hace muy valiosas en aplicaciones de adsorción y catálisis.

Además, la uniformidad en el tamaño de los poros (derivada de la naturaleza cristalina del material) y el hecho de que dicho tamaño sea de magnitud molecular, facilitan la capacidad de adsorber de manera selectiva moléculas con diversos

tamaños, permitiendo discriminar entre moléculas con tamaños que difieren menos de 1 Å.

La composición química del material también juega un papel crucial en su capacidad de adsorción. La presencia de cationes dentro de las zeolitas puede alterar el tamaño de los poros. Además, la relación silicio/aluminio modifica la naturaleza hidrofóbica/hidrofílica del material, discriminando selectivamente según la polaridad de diferentes moléculas. A menor contenido de aluminio, mayor será la hidrofobicidad de la zeolita.²² Sin embargo, si hay una cantidad significativa de defectos Si-OH, se reduce el carácter hidrofóbico incluso en los materiales compuestos únicamente por sílice.

1.1.4- Aplicaciones

Las fascinantes propiedades que poseen las zeolitas las hacen aptas para una amplia variedad de aplicaciones. Su notable estabilidad térmica y química las convierte en candidatas ideales para numerosos procesos industriales.

1.1.4.1- Catálisis

Las zeolitas exhiben una notable estabilidad hidrotérmica y térmica cuando se emplean en catálisis, hecho que posibilita su aplicación en condiciones de presión y temperatura elevadas, así como su regeneración mediante un proceso de calcinación que posibilita su reutilización.

Las zeolitas encuentran aplicación como catalizadores en diversas reacciones, destacando su capacidad para lograr altas conversiones y selectividades. Aproximadamente el 17% del consumo anual de zeolitas se destina a la catálisis. Principalmente, se utilizan como catalizadores ácidos en procesos clave de refinación y transformación de fracciones de petróleo, como el craqueo catalítico, la alquilación de aromáticos, la isomerización y oligomerización de olefinas.²³⁻²⁸

Actualmente, su empleo se ha extendido a aplicaciones en química fina para la producción de compuestos de alto valor añadido, como fármacos, aromas, aditivos alimentarios, cosméticos, pesticidas, y en la transformación de materias primas renovables, como la fabricación de biocombustibles, la conversión catalítica de gas de síntesis en hidrocarburos, y la transformación de metanol en hidrocarburos.²⁹⁻³⁴

También, la viabilidad de incorporación de metales de transición (Ti, V, Sn, Zr...) en la zeolita les confiere propiedades redox, que posibilita su utilización en procesos de oxidación de moléculas orgánicas.^{35,36}

Las zeolitas, debido a su amplia área superficial y su sistema de cavidades y canales de tamaño uniforme y constante, exhiben una actividad catalítica significativa al reducir la energía de activación de la reacción. Además, regulan la difusión de reactivos, productos e intermedios de reacción, favoreciendo la selectividad de forma (introducida por primera vez por S. M. Csicsery), que desempeña un papel crucial en las etapas de la reacción:^{37,38}

- Selectividad hacia el reactivo: cuando solo una fracción de las moléculas reactivas es lo bastante pequeña para difundir por el sistema de cavidades y canales de la zeolita.

- Selectividad hacia el producto: después de la formación de más de un producto, la zeolita permite la salida solamente de aquellos productos con un tamaño suficientemente pequeño como para difundir por los canales, mientras que los de mayor tamaño permanecen retenidos.

- Selectividad hacia el estado de transición: solo se pueden formar algunos de los estados de transición de la reacción, debido a que ciertos productos intermedios no caben dentro del canal de la zeolita, influyendo así en la selectividad de la reacción.

1.1.4.2- Intercambio iónico

Las zeolitas desempeñan un papel clave como intercambiadores catiónicos al eliminar cationes como Mg^{2+} y Ca^{2+} del agua mediante la sustitución por cationes Na^+ , contenidos en las cavidades y canales de la zeolita. Esto se utiliza en los detergentes para ablandar el agua, reemplazando la utilización previa de polifosfatos (contaminantes).³⁹ Además, se emplean en la limpieza de aguas residuales agrícolas y municipales (extracción de NH_4^+), así como en la extracción de cationes radioactivos de aguas residuales en plantas nucleares.^{40,41}

1.1.4.3- Adsorción

Las zeolitas encuentran aplicaciones significativas en procesos de purificación y separación en diversos sectores industriales, como en el refinado del petróleo.

Además, desempeñan un papel crucial en la industria petroquímica para la purificación y secado de materia prima. En otros ámbitos se incluye la producción y tratamiento del gas natural, la separación del oxígeno del aire, la separación de hidrocarburos lineales de los ramificados, la purificación del agua, el acondicionamiento de los suelos, la eliminación de metales pesados como Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , etc...⁴²⁻⁴⁴

1.1.4.4- Otras aplicaciones

Las zeolitas presentan diversas aplicaciones de gran interés y versatilidad. Por ejemplo, las cavidades de las zeolitas se utilizan como espacios confinados en reacciones fotoquímicas,⁴⁵ y también sirven como entorno para la formación de nanocristales, generando materiales compuestos con propiedades electrónicas magnéticas o ópticas.^{46,47} Además, las zeolitas encuentran aplicación como sensores químicos,⁴⁸ como aislantes en dispositivos microchips debido a su baja constante dieléctrica,⁴⁹ y como agentes de contraste químico en resonancias magnéticas para pacientes.⁵⁰

1.1.5- Síntesis hidrotermal de zeolitas

Aunque la investigación sobre zeolitas comenzó inicialmente con zeolitas naturales, en la actualidad se han conseguido sintetizar en un laboratorio la mayor parte de zeolitas conocidas. Usualmente, las diferentes estructuras zeolíticas se sintetizan en condiciones hidrotermales en medio alcalino, a temperaturas que oscilan entre unos 80 y 200 °C.^{51,52}

Barrer y Milton fueron los impulsores en el campo de la síntesis hidrotermal de zeolitas.⁵³⁻⁵⁸ Por primera vez en el año 1961, se incorporaron cationes de amonio cuaternario en la síntesis hidrotermal de zeolitas, los cuales actuaron como plantillas. Este hecho posibilitó la síntesis de zeolitas con relación silicio/aluminio elevada.

1.1.5.1- Etapas de cristalización

Las zeolitas cristalizan únicamente cuando su cinética está favorecida, ya que son consideradas termodinámicamente metaestables (eventualmente suelen cambiar a otras formas más estables). Por ello, la investigación sobre la síntesis de zeolitas ha estado enfocada en determinar las mejores condiciones para regular su cinética.

La cristalización se divide en cuatro etapas no claramente diferenciadas: inducción, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento.⁵¹ La curva de cristalización exhibe una forma sigmoideal y refleja la eficacia del proceso de transformación de gel a zeolita con el tiempo (Figura 1.4).

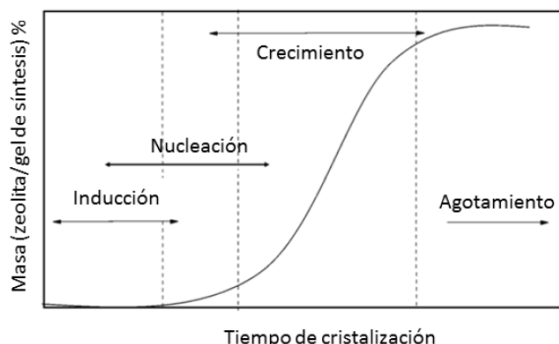


Figura 1.4- Etapas de cristalización de las zeolitas.

- Inducción

Proceso inicial en el que el gel de síntesis se calienta hasta que se forman nanopartículas, cuyo tamaño alcanza a ser suficiente para evitar su redisolución. Los precursores de silicio y/o aluminio se reorganizan para formar oligómeros, que pueden tener mayor o menor complejidad.

- Nucleación

Durante la nucleación, se forman precursores cristalinos o cristales de escala nanométrica que son estables en el medio de síntesis, permaneciendo sin redisolverse y siendo indetectables por técnicas de caracterización.⁵⁹ La nucleación se puede clasificar en primaria o secundaria.⁶⁰

En la nucleación primaria, se combinan las especies en la disolución sobresaturada mediante reacciones para formar los núcleos. Se distingue entre nucleación primaria homogénea (nucleación en disolución) y heterogénea (nucleación sobre el sólido amorfo o sobre las paredes del recipiente).

En cambio, la nucleación secundaria se produce gracias a la presencia de cristales sólidos en el gel de síntesis o a cristales que han sido agregados como siembra. Este hecho favorece la cristalización y simplifica la orientación hacia la fase deseada.

- Crecimiento

A medida que la cantidad de núcleos alcanza niveles suficientemente altos, comienza el proceso de crecimiento cristalino. Este proceso implica la formación de cristales de escala nano y micrométrica mediante la incorporación de los precursores a los núcleos formados en la nucleación. Los cristales crecen hasta que se agotan las especies iniciales del gel de síntesis.⁶¹ En términos generales, a mayor cantidad de núcleos, los cristales tendrán menor tamaño. La competencia entre el crecimiento cristalino y la formación de nuevos núcleos de cristalización determina el tamaño final de los cristales. Estos últimos cristales pueden ser identificados mediante técnicas de difracción.

El crecimiento cristalino está influenciado por diversos factores, entre ellos la agitación, la composición o la temperatura. Se han propuesto varios mecanismos de cristalización de las zeolitas, como la formación del cristal a partir de sus unidades de construcción secundarias,⁶² el reordenamiento de un gel estructurado,⁵⁹ la cristalización a partir de un sólido amorfo⁶³ o el ordenamiento del silicato alrededor de los cationes orgánicos.⁶⁴ Aunque el mecanismo de cristalización aún no se encuentra enteramente definido, parece que el que mejor se ajusta a la realidad involucra tanto a la fase sólida como a las especies en solución.^{65,66}

- Agotamiento

Durante esta etapa, se produce el agotamiento de todos o algunos de los reactivos que se requieren para la cristalización. En este proceso se observa la ley de Ostwald, que establece que cuando el sistema se encuentra lejos del equilibrio, las fases metaestables actuarán como fuente de nutrientes para aquellas fases más estables. Para las zeolitas, este agotamiento conduce a la transformación de las estructuras en fases más estables y densas, como el cuarzo.⁶⁷

1.1.5.2- Variables de síntesis

La síntesis hidrotermal de zeolitas está influenciada por varios factores, entre los cuales se destacan: composición del gel y naturaleza de los reactivos, introducción de heteroátomos, agentes directores de estructura (ADEs), agente mineralizante y el pH, concentración del gel, temperatura y tiempo de cristalización y sembrado.

1.1.5.2.1- Composición del gel y naturaleza de los reactivos

La composición del gel de síntesis y la naturaleza de los reactivos son factores cruciales que influyen en el proceso de síntesis. Estos elementos no solo dirigen la cristalización hacia la fase deseada, sino que también pueden impactar en otras características estructurales de la zeolita, como el tamaño del cristal, la disposición homogénea de los elementos en la estructura zeolítica y la existencia de defectos.^{51,68}

Las principales variables con respecto al gel y reactivos son las siguientes:

- Fuente de sílice: Puede ser sílice coloidal (LUDOX), haluros de sílice (SiCl_4), sílice amorfa (Aerosil), alcóxidos de silicio o fuente mineral (formas alotrópicas de sílice).⁶⁹
- Fuente del heteroátomo: Se incluye, boro, germanio, galio, estaño, berilio, aluminio, fósforo, zinc, titanio u otros elementos.
- Disolvente: Generalmente, se utiliza agua como disolvente, aunque también se pueden emplear otros solventes como alcoholes (metanol, etanol, etc.) o incluso sin disolvente.^{70,71}
- Agentes directores de estructura (ADEs): Estos pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos, así como moléculas neutras.⁷²
- Agente mineralizante: se puede usar medios básicos (OH^-) o medios con fluoruros (F^-), que se encargan de iniciar la disolución de los reactivos mediante reacciones de solvólisis. Además, catalizan la formación y ruptura de enlaces Si-O-Si.⁷³

1.1.5.2.2- Introducción de heteroátomos

La introducción de heteroátomos distintos al silicio en el gel de síntesis permite su incorporación a nivel estructural sin provocar cambios en la red zeolítica (sustitución isomórfica). La literatura científica ha documentado la incorporación de diversos elementos en varias estructuras zeolíticas, abarcando heteroátomos tetravalentes (Ge, Sn, Zr, Ti), trivalentes (Ga, Al, Fe, B, Cr) y divalentes (Mg, Zn, Ba, Be).^{74,75} Por consiguiente, la introducción de heteroátomos posibilita la obtención de una misma zeolita con varias composiciones y, por ende, con distintas propiedades. Este proceso puede llevarse a cabo mediante síntesis directa, agregando un reactivo que contenga el heteroátomo deseado directamente al gel de síntesis, o a través de tratamientos post-síntesis.

Además, la inclusión de heteroátomos distintos al silicio conlleva la formación de enlaces con ángulos y distancias de enlace diferentes a los puramente silíceos. Este fenómeno puede influir en la estabilidad relativa de ciertas unidades de construcción, lo que significa que la incorporación en el medio de síntesis de heteroátomos puede dar lugar a la formación de diversas zeolitas, incluso cuando se mantienen constantes las demás variables de síntesis.

- Aluminio y boro:

La inclusión de heteroátomos trivalentes (boro, aluminio...) formando parte de los tetraedros en la estructura zeolítica da como resultado especies $[\text{TO}_{4/2}]^-$, que compensan las cargas positivas aportadas por el ADE. Por la compensación de cargas, los átomos trivalentes tienden a ser incorporados en las paredes de las cavidades que albergan cationes, ya sean inorgánicos u orgánicos. Si se comparan los ángulos de enlace Al-O-Si (138°) y B-O-Si (129°), el ángulo del aluminio es más grande y más similar al ángulo de enlace Si-O-Si (140° - 180°). Esta característica facilita que el boro pueda ocupar posiciones cristalográficas donde la incorporación de aluminio no está tan favorecida.⁷⁶ De esta forma se han sintetizado nuevas estructuras en forma de borosilicatos.^{77,78} En ambientes alcalinos, la introducción de aluminio o boro para contrarrestar la carga positiva proveniente del ADE promueve la cristalización zeolitas con sistemas de mayor dimensionalidad y con unidades de construcción secundarias menores.

La carga negativa asociada a la introducción de aluminio o boro en la zeolita se equilibra mediante un ion H^+ cuando el material es sometido a calcinación y se elimina el ADE. La inclusión de aluminio produce centros ácidos de tipo Brønsted fuertes, lo que permite que la zeolita sea utilizada como catalizador ácido.⁷⁹

En contraste, la inclusión de boro crea centros ácidos de tipo Brønsted más débiles, los cuales exhiben una selectividad mayor en procesos catalíticos que demandan menor acidez.⁸⁰

- Germanio:

La introducción de germanio en la síntesis de zeolitas no contribuye con carga a la red zeolítica. No obstante, el germanio desempeña un papel fundamental al estabilizar unidades de dobles anillos de cuatro miembros (D4R).^{81,82} Los enlaces O-Ge generan ángulos de enlace menores (130°) que los enlaces O-Si (140° - 180°), estabilizando y aliviando las tensiones asociadas a la formación de las

unidades D4R con geometría cúbica (ángulos de enlace cercanos a 90°). La formación de estos enlaces formados solamente por silicio es difícil y solo ocurre en presencia de aniones fluoruro. En términos generales, la utilización de germanio facilita la creación de anillos con enlaces muy tensionados y cerrados, como las unidades 3R, 4R, D3R, o D4R. La introducción de germanio en la síntesis de zeolitas ha posibilitado la generación de nuevas estructuras, muchas de las cuales exhiben unidades de construcción secundarias con anillos pequeños y sistemas de canales de poro extra-grande.⁸³ Algunos ejemplos son ITQ-40,⁸⁴ ITQ-43⁸⁵ o ITQ-44.⁸⁶

Aunque el germanio desempeña un papel crucial en la síntesis de zeolitas, su inclusión en la estructura zeolítica presenta un desafío significativo. Después de eliminar el ADE mediante calcinación, los tetraedros que contienen óxido de germanio pueden perder su cristalinidad a menos que se encuentren en un ambiente libre de agua. Esto se debe a que los enlaces O-Ge se hidrolizan con facilidad, incluso en presencia de humedad atmosférica.^{87,88} Así, una alta concentración de germanio en la estructura cristalina puede ocasionar inestabilidad en la zeolita, dificultando su aplicación como catalizador.

- Titanio, estaño y zirconio

La sustitución isomórfica del silicio por titanio, estaño o zirconio en la zeolita confiere propiedades redox, que resultan altamente relevantes en reacciones de epoxidación, oxidación y procesos fotoquímicos.⁸⁹⁻⁹² Algunos ejemplos son: TS-1,⁹³ Ti-β,⁹⁴ Sn-β,⁹⁵ Zr-β⁹⁶...

La capacidad de las zeolitas para incorporar titanio, estaño o zirconio en su estructura es limitada, principalmente debido a las diferencias en el radio iónico con respecto al silicio, así como a la disparidad en las distancias de enlace. Esta divergencia contribuye a retardar el proceso de cristalización cuando se introducen óxidos de los metales en el gel de síntesis.⁹⁷ Además, el contenido de titanio, estaño o zirconio en las zeolitas tiende a ser reducido, y generalmente se encuentra de manera aislada, en ausencia de una distribución homogénea. Un elevado contenido de metal en el gel de síntesis podría propiciar la cristalización de nuevas estructuras, siendo más complicado lograrlas con concentraciones más bajas de dichos metales.

1.1.5.2.3- Agentes directores de estructura (ADEs)

Los agentes directores de estructura (ADEs) son sustancias catiónicas que se añaden al gel de síntesis para dirigir la organización de los distintos óxidos. Estos ADEs pueden dividirse en dos categorías: inorgánicos y orgánicos.

- ADEs inorgánicos:

Las primeras zeolitas sintéticas se obtuvieron utilizando cationes inorgánicos como ADEs, específicamente cationes alcalinotérreos y alcalinos.⁶² Este enfoque posibilitó la reproducción de zeolitas naturales y la síntesis de las primeras zeolitas sintéticas sin equivalentes naturales, como las zeolitas X (FAU) y A (LTA).⁹⁸

Los cationes inorgánicos son de tamaño reducido y poseen una alta densidad de carga. Debido a esta característica, su contribución de carga positiva es elevada, lo que resulta en zeolitas que contienen una cantidad significativa de aluminio.

- ADEs orgánicos:

El uso de moléculas orgánicas como ADEs ha representado un avance significativo en la síntesis de nuevas zeolitas. Fue en el año 1961 cuando Barrer introdujo estos agentes en el proceso de síntesis de zeolitas.⁵⁶

Estos cationes orgánicos desempeñan un papel crucial al ocupar el volumen de los poros en la estructura microporosa. Además, su empleo contribuye a la estabilización de la estructura cristalina, generando mayor estabilidad termodinámica del sistema en comparación con la red vacía gracias a las interacciones coulombicas y de Van der Waals.

Un solo compuesto orgánico puede orientar la síntesis hacia la formación de más de una estructura, dependiendo de otras variables de síntesis. Por este motivo, aunque ocasionalmente se les denomina "template" refiriéndose a una plantilla, su función real es dirigir la formación de ciertos tipos de estructuras, de ahí su nombre de agentes directores de estructura (ADEs).^{99,100}

A la hora de utilizar una molécula orgánica como ADE, es necesario estudiar su polaridad, su carga, su tamaño y su forma:¹⁰¹⁻¹⁰³

- El *tamaño y la forma* de la molécula orgánica desempeñan un papel importante en la síntesis de zeolitas. Las dimensiones de la molécula orgánica impactan en el tamaño del poro y/o cavidad de la estructura cristalina resultante. Las

moléculas más voluminosas tienden a dirigir la formación de estructuras con menor densidad de red, mientras que las moléculas orgánicas pequeñas y rígidas tienden a favorecer estructuras con poros más pequeños y mayor densidad. En ciertos casos, las moléculas orgánicas pequeñas pueden agruparse, dando lugar a zeolitas con poros grandes, como la zeolita ITQ-33 utilizando el catión hexametonio.⁸³ En contraste, los ADEs lineales tienden a favorecer la cristalización de zeolitas con canales unidireccionales, mientras que los ADEs ramificados propician la formación de zeolitas con canales tridireccionales.

- El *tamaño y la carga* del ADE son factores cruciales en la composición de la estructura zeolítica formada. Esto se debe a que las cargas positivas tienen que ser compensadas por aniones fluoruro, defectos de red y/o la incorporación de heteroátomos divalentes o trivalentes.

- La *polaridad* del ADE. Es esencial que el ADE sea lo suficientemente hidrófobo para desempeñar su papel en la formación de la zeolita, permitiendo su incorporación en la estructura, pero evitando niveles excesivos de hidrofobicidad que podrían obstaculizar su solubilización en el disolvente. La relación entre la cantidad de átomos de carbono y la cantidad de átomos cargados de nitrógeno (C/N⁺) en la molécula orgánica determina su naturaleza hidrófoba o hidrófila. Generalmente, los ADEs tienen una relación C/N⁺ óptima entre 6 y 11 para estructuras formadas únicamente por silicio, aunque las relaciones entre 4 y 18 suelen ser aceptables.^{101,104}

- La *rigidez o flexibilidad*. Si el ADE es altamente flexible, puede amoldarse para maximizar la estabilidad de la estructura zeolítica en formación. Sin embargo, también puede adoptar diversas formas que llenen espacios intrazeolíticos, llevando a la estabilización de estructuras zeolíticas diversas. En contraste, los ADEs con rigidez presentan una selectividad superior al guiar la cristalización hacia una fase particular.

1.1.5.2.4- Agente mineralizante y el pH

El agente mineralizante, mediante un proceso de disolución-precipitación (cristalización), desencadena la formación de una fase cristalina a partir del gel. Su presencia contribuye a aumentar la concentración de especies solubles en el gel de síntesis, en forma de silicatos.

En la síntesis de zeolitas, se utilizan comúnmente aniones hidróxido o fluoruro como agentes mineralizantes. Hasta el año 1978, el anión OH^- era el único utilizado debido a que las síntesis de zeolitas se realizaban en medio alcalino, con un pH superior a 10. Sin embargo, Flanigen y Patton (1978) emplearon aniones fluoruro para la síntesis de la zeolita ZSM-5.¹⁰⁵ La solubilización de la fase sólida del gel implica la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los diferentes elementos (como el Si, B, Al...) que luego inician las reacciones de condensación. El pH en el medio de síntesis se mantiene cerca de neutro, en un rango de 5.5 a 9. La síntesis en medio F^- tiene ciertas ventajas, como la formación de cristales más grandes con menos defectos, y ha facilitado la generación de nuevas estructuras zeolíticas en su variante puramente silíceas. Además, permite la incorporación de ADEs orgánicos no estables en medios básicos.¹⁰⁶

1.1.5.2.5- Concentración del gel

La concentración del gel (cantidad de disolvente) tiene un impacto significativo en la selectividad de la cristalización, especialmente en el caso de zeolitas puras silíceas en medio fluoruro. Se ha observado que geles menos concentrados originan fases más densas, reduciendo tanto la influencia del ADE como la de los aniones fluoruro. En contraste, geles más concentrados propician la formación de estructuras menos densas y de mayor tamaño de poro.^{106,107}

1.1.5.2.6- Temperatura y tiempo de cristalización

La temperatura es un parámetro crucial, ya que su alteración puede impactar en la reacción de polimerización entre los silicatos presentes en el gel de síntesis. El estado polimérico de los silicatos también influye en la formación, disolución y transformación del gel, así como en la nucleación y el crecimiento cristalino. Asimismo, la temperatura puede tener efectos en la estructura zeolítica que cristalizará.^{108,109}

Las zeolitas son termodinámicamente inestables en comparación con las fases densas de óxidos. De este modo, la generación de materiales zeolíticos puede explicarse a través de la termodinámica, aunque la cinética también desempeña un papel significativo. El factor tiempo tiene gran relevancia en la formación de los productos: tiempos de síntesis breves puede llevar parcialmente a la transformación del gel en un tipo específico de zeolita, mientras que tiempos

excesivamente largos pueden favorecer la formación de fases no deseadas, que son termodinámicamente más estables.⁶⁷

1.1.5.2.7- Sembrado

El proceso de sembrado implica la introducción de cristales previamente formados de la zeolita que se busca sintetizar en el medio de síntesis. Estos cristales actúan como centros de nucleación preferencial, lo que conlleva una reducción del tiempo total de cristalización. Además, esta técnica ofrece varias ventajas, como la capacidad de dirigir de manera selectiva hacia la fase deseada, la disminución de obtención de impurezas, el aumento del rendimiento de síntesis y la posibilidad de reducir la cantidad de ADE necesaria.^{63,110}

1.1.5.3- Técnicas de alta capacidad en síntesis de zeolitas

La implementación de técnicas de alta capacidad (HT) ha revolucionado el proceso de investigación en la síntesis de zeolitas, permitiendo una experimentación intensiva y paralela. Esta metodología acelera el ciclo de desarrollo, mejora la calidad reduciendo costos y minimiza el impacto ambiental. En la práctica, las técnicas HT implican llevar a cabo de manera simultánea varios experimentos de síntesis, seguidos de una caracterización preliminar de las muestras producidas. Esto significa que se pueden sintetizar y caracterizar más zeolitas en menos tiempo, utilizando cantidades mínimas de muestra y reactivos. En resumen, las técnicas HT aumentan la productividad en la investigación y desarrollo de zeolitas al reducir el tiempo y los recursos para analizar los resultados.^{111,112}

La metodología de alta capacidad en la síntesis de zeolitas comprende un proceso cíclico con varias etapas, detalladas a continuación:

- Diseño experimental: Definición de los parámetros clave del experimento, como composición del gel, tipo de fuente de silicio y heteroátomos, ADE, condiciones de temperatura y tiempo de síntesis. Se diseñan múltiples experimentos simultáneos, variando estos parámetros para explorar diversas condiciones de síntesis.¹¹³
- Síntesis en paralelo: Se lleva a cabo la síntesis de zeolitas según los diseños experimentales establecidos. La síntesis se realiza simultáneamente para múltiples muestras utilizando diferentes combinaciones de parámetros.¹¹⁴

- Caracterización primaria: Se realiza una caracterización inicial de las muestras sintetizadas, mediante métodos de caracterización rápidos para identificar fases cristalinas (difracción de rayos X (DRX)).
- Análisis de datos: Se recopilan y analizan los datos obtenidos durante la caracterización primaria. Frecuentemente, se utilizan técnicas de data-mining (minería de datos), las cuales se enfocan en descubrir y establecer patrones y relaciones en el conjunto completo de datos experimentales. Se evalúan las condiciones que conducen a la formación de zeolitas con propiedades deseadas.¹¹⁵
- Iteración y optimización: Con base en los resultados, se ajustan los parámetros experimentales para optimizar el proceso. Se repite el ciclo iterativo para explorar y optimizar las condiciones de síntesis.

1.1.5.4- Síntesis de zeolitas para reacciones catalíticas preestablecidas

Como se ha comentado anteriormente, las zeolitas son materiales inorgánicos microporosos que destacan por sus estructuras cristalinas y porosas, las cuales les confieren una amplia gama de aplicaciones industriales, especialmente como catalizadores heterogéneos en procesos de petroquímica, la conversión de petróleo o la producción de productos químicos. Tradicionalmente, la síntesis de zeolitas ha dependido de métodos heurísticos y de experimentación por prueba y error, lo que resulta en procesos laboriosos y de alto costo. Sin embargo, recientemente se han desarrollado metodologías de síntesis más dirigidas y precisas, orientadas a producir zeolitas con propiedades catalíticas específicas para reacciones preestablecidas.¹¹⁶

Un componente esencial en el diseño racional de zeolitas es el uso de simulaciones computacionales para modelar las interacciones entre los agentes directores de estructura (ADEs) y los precursores de las zeolitas durante el proceso de síntesis.¹¹⁷ Estas simulaciones, basadas en campos de fuerza avanzados, permiten una comprensión detallada de los mecanismos de nucleación y cristalización de las zeolitas. Al incluir términos que consideran la tetrahedralidad del silicio y la polarizabilidad de los átomos de oxígeno, se mejora significativamente la precisión en la representación de las interacciones químicas que ocurren durante la síntesis. Este enfoque facilita el diseño de ADEs más eficientes, optimizando las condiciones

experimentales y permitiendo la predicción de las propiedades finales de las zeolitas.

Los ADEs juegan un papel crucial en la síntesis de zeolitas, no solo generando los poros, sino también controlando aspectos como la morfología, el tamaño de las partículas, y la composición química del producto final.¹¹⁶ La optimización de las condiciones de síntesis, incluyendo la selección del tipo y la concentración de ADEs, es fundamental para obtener zeolitas con propiedades deseadas. Además, la incorporación de heteroátomos, como aluminio y germanio, requiere modificaciones en las técnicas de síntesis, lo que subraya la complejidad del proceso y la necesidad de un enfoque multidisciplinar que combine métodos computacionales y experimentales.

Una estrategia innovadora en la síntesis de zeolitas es el diseño de mímicos del estado de transición, que implica el uso de ADEs orgánicos que imitan el estado de transición (ET) de la reacción catalítica objetivo. Este enfoque busca crear un entorno molecularmente reconocido por las especies reactivas, reduciendo la energía de activación (E_a) de la reacción y aumentando su eficiencia. Al diseñar ADEs que se asemejan estrechamente en forma y carga al estado de transición, se pueden sintetizar zeolitas que proporcionan un entorno óptimo para la reacción deseada.¹¹⁸

La metodología basada en mímicos del estado de transición ha demostrado ser altamente efectiva en algunas reacciones catalíticas industriales:¹¹⁸

- Desproporción de tolueno: La zeolita ITQ-27, sintetizada mediante esta metodología, ha mostrado una alta actividad catalítica en la desproporción de tolueno, una reacción que convierte el tolueno en benceno y xileno. Esta zeolita aprovecha sus poros y cavidades diseñadas específicamente para facilitar la reacción.
- Isomerización de etilbenceno en xilenos: La zeolita ITQ-64 ha demostrado una alta selectividad para los isómeros para y orto de xilenos durante la isomerización de etilbenceno. Este alto grado de selectividad resalta la efectividad de los ADEs diseñados para estabilizar el estado de transición específico de esta reacción.
- Isomerización de endo-diciclopentano en adamantano: La zeolita MIT-1 ha sido desarrollada para catalizar la isomerización de endo-diciclopentano en

adamantano, una reacción que presenta desafíos debido a la similitud en tamaño entre los productos y el estado de transición. La estructura nanocristalina de MIT-1 facilita la difusión del producto, mejorando la eficiencia de la reacción.

La síntesis dirigida de zeolitas mediante el diseño de ADEs que imitan el estado de transición ofrece ventajas significativas sobre los métodos tradicionales. Este enfoque no solo permite el diseño racional de catalizadores con mejor actividad y selectividad para reacciones específicas, sino que también reduce la necesidad de pruebas extensivas por ensayo y error, optimizando así el proceso de síntesis y reduciendo costos. Además, facilita el descubrimiento de nuevas estructuras de zeolitas con propiedades catalíticas únicas, ampliando el rango de aplicaciones industriales.¹¹⁹

1.1.6- Tratamientos post-síntesis

A veces, no es factible lograr las propiedades buscadas en la zeolita exclusivamente a través del proceso de síntesis hidrotermal. En tales situaciones, el empleo de tratamientos post-síntesis posibilita ajustar las propiedades de la zeolita ya cristalizada para adaptarlas a una aplicación específica.¹²⁰

1.1.6.1- Eliminación del ADE

La calcinación térmica, tratamiento post-síntesis más común en zeolitas, conlleva la eliminación del ADE y de los disolventes que se albergaban en las cavidades y canales de la zeolita tras síntesis hidrotermal. Este proceso de eliminación otorga microporosidad a la zeolita, facilitando además el acceso a sus centros ácidos.¹²¹ Para ello, la zeolita se somete a una calcinación en una mufla a temperaturas superiores a 450 °C. Cuando el ADE es un catión tetraalquilamonio, al calcinarse se generan productos como CO₂, H₂O y NO_x, que son eliminados por completo.

Dependiendo de la estructura zeolítica, la calcinación requerirá condiciones más o menos drásticas. Temperaturas excesivamente altas y/o tiempos prolongados de calcinación pueden ocasionar modificaciones estructurales, afectar a sus propiedades químicas o reducir la cristalinidad.^{122,123}

1.1.6.2- Sustitución isomórfica

Otro tratamiento post-síntesis consiste en la sustitución isomórfica de diversos heteroátomos en la estructura zeolítica. Este método permite la incorporación de heteroátomos que no se pueden introducir mediante síntesis hidrotermal. Este enfoque posibilita la modificación de diversas características del material zeolítico, como estabilidad, acidez, hidrofobicidad, entre otras.¹²⁴

La sustitución isomórfica de átomos en la estructura puede llevarse a cabo en fase gas (corriente en fase gaseosa) o bajo condiciones hidrotermales. Aunque la reacción gaseosa proporciona resultados destacados, requiere condiciones relativamente severas.^{125,126} En cambio, el intercambio en condiciones hidrotermales ofrece resultados similares con condiciones menos drásticas, disminuyendo la posibilidad de dañar la estructura de la zeolita. Este intercambio puede llevarse a cabo en medio ácido, básico o neutro.

En el tratamiento post-síntesis mediante la vía hidrotermal, se producen dos reacciones competitivas: la extracción del heteroátomo de la estructura zeolítica y la incorporación del heteroátomo en la posición vacante del átomo extraído. Para lograr esto, se deben emplear compuestos químicos que, al mismo tiempo, puedan extraer el átomo a intercambiar y sean la fuente externa del átomo que se desea introducir. Una vez más, la capacidad de difusión de la zeolita es fundamental para facilitar el proceso de intercambio y prevenir posibles problemas de colapso en los canales.^{127,128}

Un tipo de intercambio isomórfico muy utilizado consiste en la reducción del contenido en germanio presente en la zeolita, sustituyéndolo por otro elemento. Muchas estructuras requieren del germanio para ser formadas, pero su permanencia en la estructura las puede volver inestables una vez calcinadas, reduciendo su utilidad como catalizadores. El germanio se hidroliza de forma fácil en presencia de humedad, escapando de la estructura zeolítica y causando pérdida de cristalinidad. Esta propensión a la hidrólisis del germanio puede ser aprovechada para intercambiarlo por otros heteroátomos como silicio, aluminio, titanio o boro. Así, el intercambio isomórfico de germanio por otro heteroátomo no solo estabiliza la estructura zeolítica, sino que también puede conferir acidez al material final.¹²⁹⁻

1.1.6.3- Proceso ADOR

Ciertas estructuras zeolíticas actuales no pueden obtenerse directamente mediante síntesis, sino que se logran a través de un proceso post-sintético de recombinación laminar. Este método se conoce como ADOR (Assembly, Disassembly, Organization and Reassembly) (Figura 1.5). Como requisito de aplicación de esta metodología, los materiales deben poseer láminas resistentes a las condiciones del proceso separadas por unidades fácilmente hidrolizables (como por ejemplo, unidades D4R). Los germanosilicatos son adecuados para este propósito, siempre y cuando tengan una alta relación silicio/germanio en las láminas y entidades D4R (con germanio) como separadores entre las diferentes láminas.

Después de la separación de las láminas, estas pueden condensar entre sí, lo que resulta en un material final con un tamaño de poro más pequeño. Otra opción es la incorporación de tetraedros de sílice para ayudar a expandir las láminas, siendo necesario contar con ADEs. En ambas situaciones, se obtienen materiales con propiedades fisicoquímicas distintas a las del material inicial.¹³²

La zeolita ITQ-15 (UTL), formada por laminas separadas por anillos D4R ricos en germanio, se logró laminar mediante hidrólisis ácida, obteniendo láminas individuales (llamadas IPC-1P).^{133,134} La recombinación y nuevo ensamblaje de la estructura IPC-1P, ha dado lugar a materiales con diferentes porosidades y estructuras, como las zeolitas IPC-2 (OKO), IPC-4 (PCR) e IPC-6 (*PCS).¹³⁵

Algunas zeolitas descritas ricas en germanio, también se han utilizado para realizar el proceso ADOR, como IWW (ITQ-22), ITH (ITQ-13), IWR (ITQ-24) y ITR (ITQ-34).^{136,137}

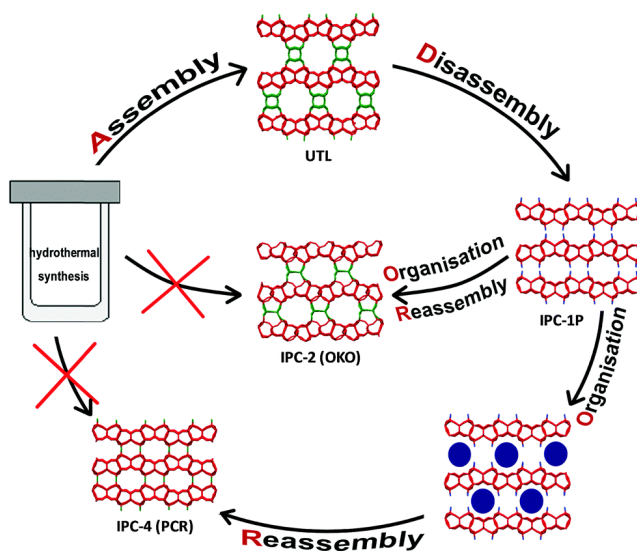


Figura 1.5- Esquema del método ADOR que ilustra el mecanismo de síntesis de dos nuevas zeolitas, IPC-2 (OKO) e IPC-4 (PCR).¹³⁵

1.2- Referencias bibliográficas

- (1) Colella, C.; Gualtieri, A. F. *Microporous Mesoporous Mater* **2007**, 105 (3), 213–221.
- (2) Barrer, R. M. In *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press, 1982; Vol. 18, pp 223–226.
- (3) Loewenstein, W. *Am Mineral* **1954**, 39 (1–2), 92–96.
- (4) <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- (5) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H.; et al. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.
- (6) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. *Chem Soc Rev* **2015**, 44 (20), 7112–7127.
- (7) Barri, S. A. I.; Smith, G. W.; White, D.; et al. *Nature* **1984**, 312 (5994), 533–534.
- (8) Vortmann, S.; Marler, B.; Gies, H.; et al. *Microporous Mater* **1995**, 4 (2), 111–121.
- (9) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1988**, 8 (6), 446–452.
- (10) Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; et al. *J Am Chem Soc* **1956**, 78 (23), 5963–5972.
- (11) KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; et al. *Nature* **1978**, 272 (5652), 437–438.
- (12) MEIER, W. M. *Z Kristallogr* **1961**, 115 (1–6), 439–450.
- (13) H., van K.; Lobo, R. F.; Martínez-Iñesta, M. M. *Stud Surf Sci Catal* **2004**, 154, 1180–1187.
- (14) Marler, B.; Dehnhostel, N.; Eulert, H.-H.; et al. *J Inclusion Phenom* **1986**, 4 (4), 339–349.

- (15) CAULLET, P.; GUTH, J.; Hazm, J.; et al. *Cheminform* **2010**, 22, 28.
- (16) Umansky, B.; Engelhardt, J.; Hall, W. K. *J Catal* **1991**, 127 (1), 128–140.
- (17) Beaumont, R.; Barthomeuf, D. *J Catal* **1972**, 26 (2), 218–225.
- (18) Corma, A. *Chem Rev* **1995**, 95 (3), 559–614.
- (19) Corma, A.; Fornés, V.; Martín-Aranda, R. M.; et al. *Appl Catal* **1990**, 59 (1), 237–248.
- (20) Barthomeuf, D. *Stud Surf Sci Catal* **1991**, 65, 157–169.
- (21) Townsend, R. P.; Coker, E. *Stud Surf Sci Catal* **2001**, 137, 467–524.
- (22) E. M. Flanigen. *Zeolites: Science and Technology*; F. R. Ribeiro, A., E. Rodrigues, L. D. Rollmanm, C. Naccache, Eds.; NATO ASI Series, 1984; Vol. 80.
- (23) M.A. Fahim; T.A. Al-Sahhaf; A. Elkilani. *FUNDAMENTALS OF PETROLEUM REFINING*; Elsevier, 2009.
- (24) Treese, S.; Pujadó, P. R.; Jones, D. S. J. *Handbook of Petroleum Processing*; 2015; Vol. 1.
- (25) Csicsery, S. M. *J Org Chem* **1969**, 34 (11), 3338–3342.
- (26) Busca, G. *Chem Rev* **2007**, 107 (11), 5366–5410.
- (27) Adair, B.; Chen, C.-Y.; Wan, K.-T.; et al. *Microporous Mater* **1996**, 7 (5), 261–270.
- (28) Sherman, J. D. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, 96, 3471–3478.
- (29) Corma, A.; Huber, G. W.; Sauvanaud, L.; et al. *J Catal* **2007**, 247 (2), 307–327.
- (30) Bouchy, C.; Hastoy, G.; Guillon, E.; et al. *Oil Gas J* **2009**, 64, 91–112.
- (31) He, S.; Zuur, K.; Santosa, D. S.; et al. *Appl Catal B* **2021**, 281, 119467.
- (32) Galarza, E. D.; Fermanelli, C. S.; Pierella, L. B.; et al. *J Anal Appl Pyrolysis* **2021**, 156, 105116.

- (33) Climent, M. J.; Corma, A.; Velty, A.; et al. *J Catal* **2000**, *196* (2), 345–351.
- (34) Corma, A.; Martinez, A. *Adv Mater* **1995**, *7* (2), 137–144.
- (35) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; et al. *Nature* **2001**, *412* (6845), 423–425.
- (36) Corma, A.; Díaz, U.; Fornés, V.; et al. *Chem Commun* **1999**, No. 9, 779–780.
- (37) Csicsery, S. M. *Zeolites* **1984**, *4* (3), 202–213.
- (38) Csicsery, S. M. *J Catal* **1971**, *23* (1), 124–130.
- (39) Jr Tudor L Thomas. US3033641A, 1962.
- (40) D.W. Breck. *J Chromatogr Sci* **1975**, *13* (4), 18A-18A.
- (41) Harjula, R.; Lehto, J. *Nucl Chem Waste Manage* **1986**, *6* (2), 133–137.
- (42) Rhodes, C. J. *Sci Prog* **2010**, *93* (3), 223–284.
- (43) Bogdanov, B. Il.; Georgiev, D. P.; Angelova, K.; et al. *Nat Math sci* **2009**.
- (44) Bellussi, G.; Carati, A.; Millini, R. In *Zeolites and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010; pp 449–491.
- (45) Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Eaton, D. F. *J Chem Soc Chem Commun* **1989**, No. 17, 1213–1214.
- (46) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Angew Chem Int Ed* **1989**, *28* (3), 359–376.
- (47) D. H. Olson, G. D. S. J. C. V. U.S. Patent 5364797, 1994.
- (48) Tess, M. E.; Cox, J. A. *J Pharm Biomed Anal* **1999**, *19* (1), 55–68.
- (49) Miller, R. D. *Science (1979)* **1999**, *286* (5439), 421–423.
- (50) Balkus, K. J.; Bresinska, I.; Kowalak, S.; et al. *MRS OPS* **1991**, *233* (1), 225–230.
- (51) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Microporous Mesoporous Mater* **2005**, *82* (1), 1–78.
- (52) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem Rev* **2003**, *103* (3), 663–702.

- (53) Robert M Milton. US2882243A, 1953.
- (54) Barrer, R. M.; Riley, D. W. *J Chem Soc* **1948**, No. 0, 133–143.
- (55) Barrer, R. M.; Hinds, L.; White, E. A. *J Chem Soc* **1953**, No. 0, 1466–1475.
- (56) Barrer, R. M.; Denny, P. J. *J Chem Soc* **1961**, No. 0, 971–982.
- (57) Milton, R. M. In *Zeolite Synthesis*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1989; Vol. 398, pp 1–10.
- (58) Barrer, R. M.; Marcilly, C. *J Chem Soc A* **1970**, No. 0, 2735–2745.
- (59) Breck, D. W. *J Chem Educ* **1964**, 41 (12), 678.
- (60) Cubillas, P.; Anderson, M. W. In *Zeolites and Catalysis*; 2010; pp 1–55.
- (61) Kacirek, H.; Lechert, H. *J Phys Chem* **1976**, 80 (12), 1291–1296.
- (62) Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; et al. *J Chem Soc* **1959**, No. 0, 195–208.
- (63) Kerr, G. T. *J Phys Chem* **1966**, 70 (4), 1047–1050.
- (64) Burkett, S. L.; Davis, M. E. *J Phys Chem* **1994**, 98 (17), 4647–4653.
- (65) Davis, T. M.; Drews, T. O.; Ramanan, H.; et al. *Nat Mater* **2006**, 5 (5), 400–408.
- (66) Lupulescu, A. I.; Rimer, J. D. *Science (1979)* **2014**, 344 (6185), 729–732.
- (67) J. Francis, R.; O'Hare, D. *J Chem Soc, Dalton Trans* **1998**, No. 19, 3133–3148.
- (68) Li, S.; Li, J.; Dong, M.; et al. *Chem Soc Rev* **2019**, 48 (3), 885–907.
- (69) Herreros, B.; Klinowski, J. *J Chem Soc, Faraday Trans* **1995**, 91 (7), 1147–1154.
- (70) Bibby, D. M.; Dale, M. P. *Nature* **1985**, 317 (6033), 157–158.
- (71) Zhao, X.; Duan, W.; Zhang, X.; et al. *Reac Kinet Mech Cat* **2018**, 125 (2), 1055–1070.

- (72) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. *Angew Chem Int Ed* **2013**, 52 (52), 13880–13889.
- (73) Zones, S. I.; Darton, R. J.; Morris, R.; et al. *J Phys Chem B* **2005**, 109 (1), 652–661.
- (74) Strohmaier, K. G. In *Zeolites and Catalysis*; 2010; pp 57–86.
- (75) Corma, A.; Davis, M. E. *ChemPhysChem* **2004**, 5 (3), 304–313.
- (76) Cantín, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; et al. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (13), 4216–4217.
- (77) Millini, R.; Perego, G.; Bellussi, G. *Top Catal* **1999**, 9 (1), 13–34.
- (78) Dorset, D. L.; Kennedy, G. J. *J Phys Chem B* **2005**, 109 (29), 13891–13898.
- (79) Corma, A. *J Catal* **2003**, 216 (1), 298–312.
- (80) Lezcano-González, I.; Vidal-Moya, A.; Boronat, M.; et al. *PCCP* **2010**, 12 (24), 6396–6403.
- (81) Villaescusa, L. A.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. *Chem Commun* **2002**, No. 19, 2220–2221.
- (82) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem Eur J* **1999**, 5 (10), 2796–2801.
- (83) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; et al. *Nature* **2006**, 443 (7113), 842–845.
- (84) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jiang, J.; et al. *PNAS* **2010**, 107 (32), 13997–14002.
- (85) Jiang, J.; Jorda, J. L.; Yu, J.; et al. *Science (1979)* **2011**, 333 (6046), 1131–1134.
- (86) Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanas, M. J.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2010**, 49 (29), 4986–4988.
- (87) Li, Q.; Navrotsky, A.; Rey, F.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2003**, 66 (2), 365.
- (88) Sastre, G.; Corma, A. *J Phys Chem C* **2010**, 114 (3), 1667–1673.

- (89) Suib, S. L.; Přeck, J.; Szaniawska, E.; et al. *Chem Rev* **2023**, *123* (3), 877–917.
- (90) Corma, A.; García, H. *Chem Rev* **2002**, *102* (10), 3837–3892.
- (91) Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; et al. *Chem Commun* **1996**, No. 20, 2367–2368.
- (92) Corma, A. *Chem Rev* **1997**, *97* (6), 2373–2420.
- (93) Thangaraj, A.; Kumar, R.; Sivasanker, S. *Zeolites* **1992**, *12* (2), 135–137.
- (94) Cambor, M. A.; Corma, A.; Martínez, A.; et al. *J Chem Soc Chem Commun* **1992**, No. 8, 589–590.
- (95) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; et al. *Nature* **2001**, *412* (6845), 423–425.
- (96) Tang, B.; Dai, W.; Sun, X.; et al. *Green Chem* **2015**, *17* (3), 1744–1755.
- (97) Sudhakar Reddy, J.; Kumar, R. *Zeolites* **1992**, *12* (1), 95–100.
- (98) Reed, T. B.; Breck, D. W. *J Am Chem Soc* **1956**, *78* (23), 5972–5977.
- (99) Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. *Zeolites* **1983**, *3* (4), 282–291.
- (100) Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem Mater* **1992**, *4* (4), 756–768.
- (101) Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J Inclusion Phenom Mol Recognit Chem* **1995**, *21* (1), 47–78.
- (102) Lee, G. S.; Nakagawa, Y.; Hwang, S.-J.; et al. *J Am Chem Soc* **2002**, *124* (24), 7024–7034.
- (103) Takewaki, T.; Beck, L. W.; Davis, M. E. *Microporous Mesoporous Mater* **1999**, *33* (1), 197–207.
- (104) Inagaki, S.; Tsuboi, Y.; Nishita, Y.; et al. *Chem Eur J* **2013**, *19* (24), 7780–7786.
- (105) Flanigen, E. M.; Patton, R. L. US4073865A, 1976.
- (106) Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J. *Top Catal* **1999**, *9* (1), 59–76.
- (107) Gies, H.; Marker, B. *Zeolites* **1992**, *12* (1), 42–49.

- (108) R. Xu; W. Pang; J. Yu; et al. In *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*; 2007; pp 117–189.
- (109) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology - A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*; 2001.
- (110) Kamimura, Y.; Chaikittisilp, W.; Itabashi, K.; et al. *Chem Asian J* **2010**, 5 (10), 2182–2191.
- (111) Holmgren, J.; Bem, D.; Bricker, M.; et al. *Stud Surf Sci Catal* **2001**, 135, 113–122.
- (112) Newsam, J. M.; Bein, T.; Klein, J.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2001**, 48 (1), 355–365.
- (113) Montgomery, D.; St, C. *Design and Analysis of Experiments, 9th Edition*; John Wiley & Sons, Inc, 2022.
- (114) Moliner, M.; Serra, J. M.; Corma, A.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2005**, 78 (1), 73–81.
- (115) Gedeck, P.; Willett, P. *Curr Opin Chem Biol* **2001**, 5 (4), 389–395.
- (116) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. *Angew Chem Int Ed* **2013**, 52 (52), 13880–13889.
- (117) Sastre, G. *PCCP* **2007**, 9 (9), 1052–1058.
- (118) Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; et al. *Science (1979)* **2017**, 355 (6329), 1051–1054.
- (119) Asgar Pour, Z.; Sebakhy, K. *Chemistry (Easton)* **2022**, 4, 431–446.
- (120) Valtchev, V.; Majano, G.; Mintova, S.; et al. *Chem Soc Rev* **2013**, 42 (1), 263–290.
- (121) Toktarev, A. V.; Malysheva, L. V.; Paukshtis, E. A. *Kinet Catal* **2010**, 51 (2), 318–324.
- (122) Belbéocho, B.; Roulliay, M.; Kahn, R.; et al. *Zeolites* **1983**, 3 (2), 99–101.

- (123) Collignon, F.; Jacobs, P. A.; Grobet, P.; et al. *J Phys Chem B* **2001**, 105 (29), 6812–6816.
- (124) Chen, C.-Y.; Zones, S. I. In *Zeolites and Catalysis*; 2010; pp 155–170.
- (125) Anderson, M. W.; Klinowski, J.; Xinsheng, L. *J Chem Soc Chem Commun* **1984**, No. 23, 1596–1597.
- (126) Juttu, G. G.; Lobo, R. F. *Catal Letters* **1999**, 62 (2), 99–106.
- (127) Chen, C. Y.; Zones, S. I. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Galarneau, A., Fajula, F., Di Renzo, F., Vedrine, J., Eds.; Elsevier, 2001; Vol. 135, p 211.
- (128) Tong, H. T. T.; Koller, H. *Microporous Mesoporous Mater* **2012**, 148 (1), 80–87.
- (129) Xu, H.; Jiang, J.; Yang, B.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2014**, 53 (5), 1355–1359.
- (130) Shamzhy, M. V.; Opanasenko, M. V.; Ramos, F. S. de O.; et al. *Catal Sci Technol* **2015**, 5 (5), 2973–2984.
- (131) El Hayek, E.; Harbuzaru, B.; Martens, J. A.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2020**, 306.
- (132) Čejka, J.; Millini, R.; Opanasenko, M.; et al. *Catal Today* **2020**, 345, 2–13.
- (133) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; et al. *Chem Commun* **2004**, No. 12, 1356–1357.
- (134) Roth, W. J.; Shvets, O. V.; Shamzhy, M.; et al. *J Am Chem Soc* **2011**, 133 (16), 6130–6133.
- (135) Eliášová, P.; Opanasenko, M.; Wheatley, P. S.; et al. *Chem Soc Rev* **2015**, 44 (20), 7177–7206.
- (136) Veselý, O.; Eliášová, P.; Morris, R. E.; et al. *Mater Adv* **2021**, 2 (12), 3862–3870.
- (137) Roth, W. J.; Nachtigall, P.; Morris, R. E.; et al. *Chem Rev* **2014**, 114 (9), 4807–4837.

Capítulo 2

Objetivos

Los objetivos principales de esta tesis doctoral fueron los siguientes:

- Síntesis y caracterización de varios agentes directores de estructura (ADEs) orgánicos, en forma de sales de amonio cuaternario, capaces de inducir la cristalización de zeolitas en condiciones de síntesis hidrotermal.
- Estudio de la capacidad de la serie de ADEs sintetizados para la formación de estructuras zeolíticas estables mediante técnicas de alta capacidad (HT), en diferentes condiciones de síntesis (tiempo, temperatura...).
- Optimización de la síntesis de las zeolitas obtenidas en ensayos HT mediante síntesis directa o tratamientos post-síntesis.
- Obtención de zeolitas estables y modificación fisicoquímica (por ejemplo, incorporación de cationes metálicos a nivel estructural) para promover su actividad catalítica en reacciones de interés industrial.
- Caracterización de las zeolitas sintetizadas y validación de su estabilidad.
- Estudio de la actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas en reacciones de interés (por ejemplo, síntesis del solketal, lactonización de cetonas, epoxidación...).

Capítulo 3

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental de esta tesis doctoral se divide en cuatro elementos esenciales:

- Elaboración de los compuestos orgánicos utilizados como agentes directores de estructura (ADEs).
- Síntesis de zeolitas mediante técnicas de alta capacidad (HT) o en autoclaves, incorporando tratamientos adicionales después de la síntesis.
- Evaluación y descripción de las propiedades de los materiales zeolíticos obtenidos.
- Análisis de la actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas.

3.1- Reactivos empleados

Por regla general, los compuestos químicos utilizados en la elaboración de esta tesis doctoral fueron adquiridos a partir de proveedores comerciales y fueron emplearon como tales sin ser sometidos a procesos adicionales de purificación.

Los reactivos usados para la síntesis de los ADEs fueron los siguientes:

- p-toluidina, 99%, Fisher
- m-toluidina, 99%, Alfa Aesar
- Metilvinilcetona, 99%, Merck
- Cloruro de hierro (III) hexahidrato, 99%, Scharlab
- Isopropanol, 99.5%, Merck
- Acetato de etilo (AcOEt), HPLC, Merck
- Bicarbonato de sodio (NaHCO_3), 99.5%, Sigma-Aldrich
- Sulfato de magnesio anhidro, 98%, Scharlab
- Hexano, HPLC, Merck
- Borohidruro de sodio, 98%, Merck
- Cloruro de níquel (II) hexahidrato, 99.99%, Merck
- Metanol (MeOH), >99%, Sigma-Aldrich
- Ácido clorhídrico (HCl) en disolución, 0.1 N, Sigma-Aldrich
- 1,2,3,4-Tetrahidroquinolina, 99%, Merck
- Cloroformo (CHCl_3), >99%, J. T. Baker
- Yodometano, 99%, Alfa Aesar

- Carbonato de sodio, 99.5%, Merck
- Hexametenimina (azepano), 99%, Merck
- Yodoetano, 99%, Sigma-Aldrich
- Yodopropano, 99%, Merck
- Éter dietílico, extra puro, Scharlab
- H₂O milliQ (Millipore)
- Ácido fórmico, ≥98%, Sigma-Aldrich
- Formaldehído 37% en H₂O, Sigma-Aldrich
- Hidróxido sódico (NaOH), 99.9%, Scharlab
- Clorhidrato de isoindolina, 98%, Enamine
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco

Para llevar a cabo la síntesis de materiales zeolíticos se emplearon los siguientes reactivos:

- H₂O milliQ (Millipore)
- Tetraetilortosilicato (TEOS), > 98%, Merck
- Sílice coloidal (LUDOX AS-40), 40% en H₂O, Sigma-Aldrich
- Ácido bórico (H₃BO₃), 99.5%, Sigma-Aldrich
- Óxido de aluminio (Al₂O₃), 75%, Condea
- Hidróxido potásico (KOH), 85%, Merck
- Hidróxido sódico (NaOH), 99.9%, Scharlab
- Fluoruro amónico (NH₄F), 98%, Sigma-Aldrich
- Ácido fluorhídrico (HF), 48% en H₂O, Sigma-Aldrich
- Óxido de germanio (GeO₂), 99.99%, Sigma-Aldrich
- Isopropóxido de titanio, 97%, Sigma-Aldrich

Los compuestos utilizados en los procesos de tratamiento post-síntesis fueron:

- Nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO₃)₃·9H₂O), 98%, Fluka
- Ácido nítrico (HNO₃), 65%, Panreac
- Isopropóxido de titanio, 97%, Sigma-Aldrich
- Terc-butóxido de estaño (IV), 99.99%, Sigma-Aldrich
- Propóxido de zirconio (IV), 70%, Sigma-Aldrich
- Amoníaco (NH₃), 25%, Panreac
- Ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆), 60%, Sigma-Aldrich
- Hexafluorostannato de amonio ((NH₄)₂SnF₆), 99.99%, Merck

Para la realización de los ensayos catalíticos, se utilizaron los siguientes compuestos:

- Glicerol, 99.5%, Merck
- Acetona, 99.8%, Sigma-Aldrich
- 2-Butanona, 99%, Acros
- Etanol (EtOH), >99 %, Sigma-Aldrich
- Hexadecano, 99%, Sigma-Aldrich
- Oxima de ciclohexanona, 97%, Sigma-Aldrich
- Acetonitrilo, 99.8%, Sigma-Aldrich
- Ciclohexeno, 99%, Sigma-Aldrich
- Cicloocteno, 99%, Sigma-Aldrich
- (R)-(+)-Limoneno, 97%, Sigma-Aldrich
- α -Pineno, 98%, Sigma-Aldrich
- Agua oxigenada, 30%, Sigma-Aldrich

3.2- Síntesis de los agentes directores de estructura (ADEs)

Todos los agentes directores de estructura (ADEs) empleados para la elaboración de esta tesis doctoral son cationes tetraalquilamonio, tal como se muestra en Figura 3.1.

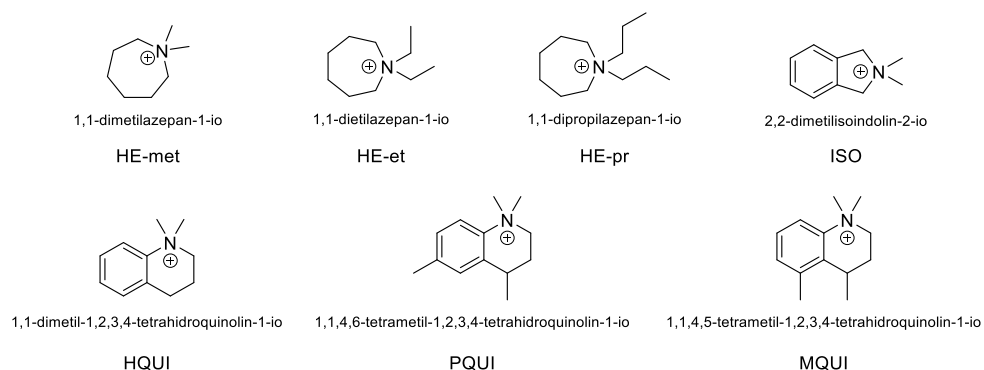


Figura 3.1- Compuestos orgánicos utilizados como ADEs, junto con la abreviatura utilizada en cada caso para nombrarlos posteriormente.

Para llevar a cabo su preparación se obtuvieron inicialmente las correspondientes aminas, las cuales fueron sometidas a un posterior proceso de alquilación con yoduro de alquilo, con objeto de obtener las correspondientes sales de amonio cuaternario. Estas sales de amonio cuaternario fueron caracterizadas mediante análisis elemental de C, N e H, y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

A continuación, se detalla el procedimiento de síntesis empleado para obtener las sales de yoduro incluidas en la Figura 3.1.

3.2.1- ADEs derivados de hexametenilimina

Para llevar a cabo la síntesis de los ADEs derivados de hexametenilimina (o azepano), se partió de la mencionada amina adquirida comercialmente como molécula de partida. Esta amina fue cuaternizada utilizando diferentes agentes alquilantes en forma de yoduros de alquilo. En todos los casos se utilizó cloroformo como disolvente y carbonato de sodio como base (Figura 3.2).

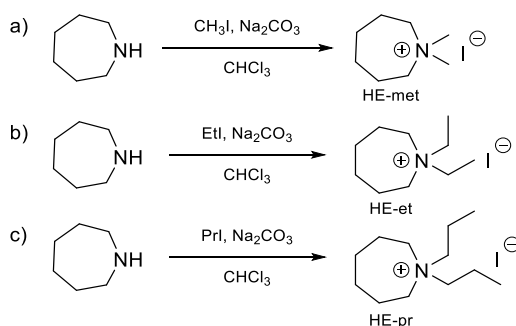


Figura 3.2- Esquema de síntesis de los ADEs derivados de hexametenilimina: a) HE-met, b) HE-et y c) HE-pr.

Para la síntesis de HE-met (hexametenilimina dimetilada) se metiló hexametenilimina (1 eq) con yoduro de metilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días), utilizando Na_2CO_3 (1.5 eq) como base y CHCl_3 como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. Seguidamente, se eliminó los restos de carbonato y sales inorgánicas formadas mediante filtración con filtro de pliegues y se evaporó el disolvente en el rotavapor. La precipitación del haluro se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido resultante se filtró y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 95%.

Para la síntesis de HE-et (hexametenilimina dietilada) se etiló hexametenilimina (1 eq) con yoduro de etilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días), utilizando Na_2CO_3 (1.5 eq) como base y CHCl_3 como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. El producto dietilado sólido HE-et precipitó junto a una mezcla de sales inorgánicas con solubilidad parecida, por lo que fue purificado con un sistema Soxhlet. En la parte inferior del Soxhlet se colocó un matraz que contenía

cloroformo, el cual se calentó de manera continua durante 24 horas, permitiendo que el producto se disolviera gradualmente en el cloroformo caliente. Este método facilitó eficazmente la separación de los residuos de sal inorgánica, como el carbonato de sodio, del producto alquilado. Seguidamente se evaporó el disolvente en el rotavapor. La precipitación del haluro se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido resultante se filtró y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 90%.

Para la síntesis de HE-pr (hexametenimina dipropilada) se propiló hexametenimina (1 eq) con yoduro de propilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días), utilizando Na_2CO_3 (1.5 eq) como base y CHCl_3 como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. Debido a la baja solubilidad del producto dipropilado en cloroformo, se empleó una extracción Soxhlet (igual que en el caso anterior de HE-et). Seguidamente se evaporó el disolvente con el rotavapor. La precipitación del haluro se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido resultante se filtró y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 95%.

Para comprobar la pureza e integridad de las moléculas sintetizadas, HE-met, HE-et y HE-pr se caracterizaron mediante análisis elemental (Tabla 3.1) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y DEPT.

Tabla 3.1- Análisis elemental de los ADEs comparados con los % teóricos.

Análisis elemental		%C	%H	%N	%I
HE-met	Referencia	37.7	7.1	5.5	49.7
	Medido	36.9	7.0	5.6	-
HE-et	Referencia	42.4	7.8	4.9	44.9
	Medido	41.8	7.7	4.9	-
HE-pr	Referencia	46.3	8.4	4.5	40.8
	Medido	45.7	8.5	4.7	-

Los resultados extraídos de los espectros de RMN fueron los siguientes:

HE-met: ^1H RMN (300 MHz, D_2O) δ 3.52 – 3.42 (m, 4H), 3.12 (s, 6H), 1.98 – 1.83 (m, 4H), 1.71 (ddd, $J = 5.8, 3.9, 2.6$ Hz, 4H). ^{13}C RMN (75 MHz, D_2O) δ 66.32, 53.72, 27.07, 21.56.

HE-et: ^1H RMN (300 MHz, D_2O) δ 3.46 – 3.27 (m, 8H), 1.98 – 1.84 (m, 4H), 1.77 – 1.64 (m, 4H), 1.38 – 1.25 (m, 6H). ^{13}C RMN (75 MHz, D_2O) δ 61.81, 55.53, 27.37, 21.23, 7.31.

HE-pr: ^1H RMN (300 MHz, D_2O) δ 3.47 – 3.37 (m, 4H), 3.27 – 3.16 (m, 4H), 1.89 (dt, $J = 8.7, 4.2$ Hz, 4H), 1.72 (dtd, $J = 17.8, 6.6, 3.6$ Hz, 8H), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). ^{13}C RMN (75 MHz, D_2O) δ 62.79, 62.44, 27.40, 21.25, 15.31, 9.98.

Tal como se desprende de los resultados incluidos en la Tabla 3.1, los valores de análisis elemental concuerdan con los resultados teóricos. Estos datos, combinados con los espectros obtenidos por RMN (no se observan picos de impurezas y la integración y posición de los picos coinciden con los espectros de RMN simulados) confirmaron la integridad y pureza de los 3 ADEs sintetizados.

3.2.2- ADE derivado de isoindolina

El clorhidrato de isoindolina obtenido comercialmente fue tratado con exceso de ácido fórmico y formaldehído (reacción de Eschweiler–Clarke), para dar lugar a la amina monometilada.¹ A continuación, se empleó yoduro de metilo para obtener el producto dimetilado ISO (Figura 3.3).

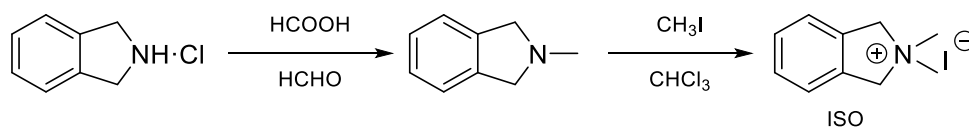


Figura 3.3- Esquema de síntesis del ADE derivado de isoindolina.

Para la obtención de este ADE se necesitaron dos etapas, ya que el proceso directo (utilizado en el apartado 3.2.1) de la doble metilación con yoduro de metilo no fue posible debido a la similar solubilidad del carbonato de sodio y el producto, haciendo muy difícil su completa separación. De este modo, se decidió llevar a cabo

la reacción de Eschweiler–Clarke para obtener inicialmente el producto monometilado. Para ello, se mezcló en un matraz de fondo redondo clorhidrato de isoindolina (2 eq), formaldehído (12 eq) y ácido fórmico (9 eq, adición lenta) en baño de hielo y con agitación. Posteriormente, se calentó a reflujo a 373 K durante 24 horas. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y neutralizó con NaOH 2M hasta pH=9. Posteriormente, se realizó una extracción por triplicado con cloroformo. Las fases orgánicas se juntaron y llevaron al rotavapor para eliminar el disolvente. De esta forma, se obtuvo la amina terciaria monometilada de isoindolina.

La segunda metilación se llevó a cabo haciendo reaccionar la amina terciaria obtenida (1 eq) con yoduro de metilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días) y CHCl₃ como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. Seguidamente, se evaporó el disolvente con el rotavapor. La precipitación del haluro se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido resultante se filtró y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 85%.

Para comprobar la pureza e integridad de la molécula sintetizada, se caracterizó mediante análisis elemental (Tabla 3.2) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C y DEPT.

Tabla 3.2- Análisis elemental del ADE comparado con los % teóricos

Análisis elemental		%C	%H	%N	%I
ISO	Referencia	43.7	5.1	5.1	46.1
	Medido	43.7	5.1	5.2	-

Los datos de caracterización obtenidos a partir de los espectros de RMN fueron los siguientes:

ISO: ¹H NMR (401 MHz, D₂O) δ 7.54 – 7.42 (m, 4H), 4.91 (s, 4H), 3.38 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, D₂O) δ 132.95, 129.25, 123.49, 70.63, 52.56.

Como se puede observar en la Tabla 3.2, los resultados de análisis elemental concuerdan con los resultados teóricos. Estos datos, combinados con los espectros obtenidos por RMN (no se observan picos de impurezas y la integración y posición

de los picos coinciden con los espectros de RMN simulados) nos permiten confirmar la integridad y pureza del ADE sintetizado.

3.2.3- ADEs derivados de quinolinas

Para la síntesis de los ADEs derivados de quinolinas, se empleó como precursor 1,2,3,4-tetrahidroquinolina para HQUI, y para los casos de PQUI y MQUI se realizó una síntesis orgánica más compleja, que se detalla a continuación (Figura 3.4).

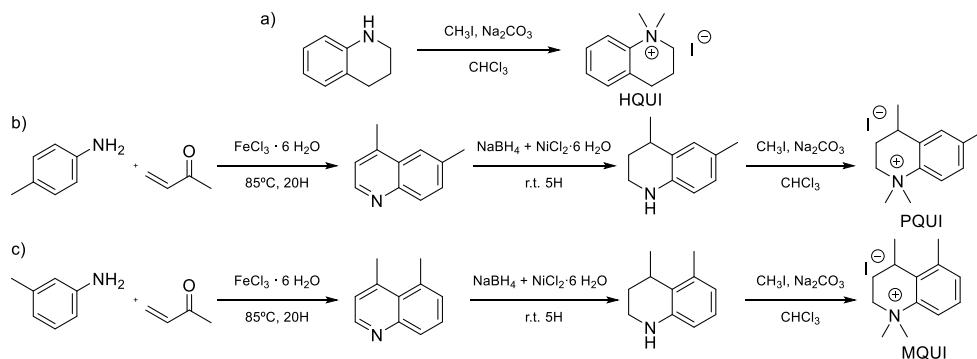


Figura 3.4- Esquema de síntesis de los ADEs derivados de quinolinas: a) HQUI, b) PQUI y c) MQUI.

La síntesis de HQUI se llevó a cabo partiendo de la amina comercial 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1 eq) con yoduro de metilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días), utilizando Na_2CO_3 (1.5 eq) como base y CHCl_3 como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. Seguidamente, los restos de carbonato y sales inorgánicas formadas fueron eliminados mediante filtración con filtro de pliegues. A continuación se evaporó el disolvente con el rotavapor. La precipitación del haluro de se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido resultante se filtró y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 95%.

La síntesis de PQUI, se llevó a cabo partiendo de p-toluidina y metilvinilcetona.² Para ello, se mezcló en un matraz p-toluidina (1 eq) disuelta en isopropanol con metilvinilcetona (1,2 eq) también disuelta en isopropanol, gota a gota. A continuación, se añadió tricloruro de hierro hexahidrato (0.22 eq). La mezcla se

agitó y se calentó a reflujo a 358 K durante 20 horas. El disolvente se separó por centrifugación y se extrajo con acetato de etilo. El disolvente de estos extractos orgánicos se eliminó a rotavapor y se obtuvo un crudo de reacción, el cual fue sometido a una cromatografía en columna (1 acetato de etilo : 1.5 hexano como eluyente) para dar la quinolina como producto. El siguiente paso de la reacción fue la hidrogenación del compuesto (1 eq), utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4 , 15 eq) como reductor, dicloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 eq) como catalizador y metanol como disolvente. La reacción se llevó a cabo con flujo de N_2 , y la adición de NaBH_4 se hizo poco a poco y en baño de hielo, ya que la disolución desprende mucho calor y se produce un burbujeo abundante. La reacción se dejó 5 horas en baño de hielo. Pasado este tiempo, se eliminó el disolvente con rotavapor y se redisolvió el sólido con ácido clorhídrico 0.1M (30 minutos de agitación). Seguidamente se extrajo con dietil éter y se secó con sulfato de magnesio anhidro. Se eliminó de nuevo el disolvente y se obtuvo el producto hidrogenado, con una pureza mayor de 96%. Esta tetrahydroquinolina secundaria obtenida, se metiló (1 eq) con yoduro de metilo en exceso (2 eq, añadido tres veces cada 2 días), utilizando Na_2CO_3 (1.5 eq) como base y CHCl_3 como disolvente, a temperatura ambiente y con agitación constante. Seguidamente, los restos de carbonato y sales inorgánicas formadas fueron eliminados mediante filtración y el disolvente se eliminó con rotavapor. A continuación, la precipitación del haluro se logró mediante la adición de éter dietílico. El sólido obtenido se recuperó por filtración y se secó a vacío para eliminar completamente los residuos de éter dietílico. El rendimiento global del proceso fue de aproximadamente un 50%.

La síntesis del compuesto MQUI se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para la obtención de PQUI, salvo que se utilizó m-toluidina como producto de partida.

Las moléculas sintetizadas HQUI, PQUI y MQUI fueron caracterizadas mediante análisis elemental (Tabla 3.3) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y DEPT.

Tabla 3.3- Análisis elemental de los ADEs comparados con los % teóricos

Análisis elemental		%C	%H	%N	%I
HQUI	Referencia	45.7	5.6	4.8	43.9
	Medido	44.0	5.2	4.5	-
PQUI	Referencia	49.2	6.4	4.4	40.0
	Medido	48.8	6.2	4.4	-
MQUI	Referencia	49.2	6.4	4.4	40.0
	Medido	48.4	6.3	4.4	-

Los resultados extraídos de los espectros de RMN fueron los siguientes:

HQUI: ^1H NMR (401 MHz, D_2O) δ 7.77 (dt, $J = 7.4, 3.7$ Hz, 1H), 7.47 (dt, $J = 7.3, 3.6$ Hz, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 1H), 3.96 – 3.89 (m, 2H), 3.60 (s, 6H), 3.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.32 (p, $J = 6.3$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 142.22, 131.42, 130.60, 129.97, 128.29, 120.57, 64.87, 57.18, 25.25, 17.23.

PQUI: ^1H NMR (401 MHz, D_2O) δ 7.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.10 – 7.05 (m, 1H), 4.22 (dd, $J = 6.4, 5.0$ Hz, 2H), 3.88 (d, $J = 11.5$ Hz, 6H), 3.07 (h, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.45 – 2.32 (m, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.94 (ddd, $J = 11.6, 8.1, 5.2$ Hz, 1H), 1.35 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 140.61, 139.75, 134.14, 130.49, 129.70, 121.06, 62.09, 58.06, 29.30, 25.26, 21.93, 20.25.

MQUI: ^1H NMR (401 MHz, D_2O) δ 7.57 (s, 1H), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.35 – 7.29 (m, 1H), 3.92 (ddd, $J = 11.9, 9.0, 2.9$ Hz, 1H), 3.82 (ddd, $J = 12.8, 8.3, 3.0$ Hz, 1H), 3.54 (d, $J = 15.1$ Hz, 6H), 3.12 (p, $J = 7.1$ Hz, 1H), 2.48 – 2.38 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.05 – 1.92 (m, 1H), 1.34 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 141.39, 138.95, 132.22, 130.99, 130.30, 120.52, 62.31, 57.09, 28.80, 24.69, 21.04, 20.01.

Tal como se desprende de la Tabla 3.3, los resultados de análisis elemental concuerdan con los resultados teóricos. Estos datos, combinados con los espectros obtenidos por RMN permitieron confirmar la integridad y pureza de los 3 ADEs sintetizados.

3.2.4- Intercambio iónico de yoduro por hidróxido en los ADEs

Normalmente, los cationes orgánicos sintetizados utilizados como ADEs son incorporados al gel de síntesis en forma de sales de hidróxido en solución. De este modo, cada una de las sales de yoduro obtenidas en la sección anterior, fueron transformadas en los correspondientes hidróxidos mediante el uso de una resina de intercambio iónico con una capacidad de intercambio ≥ 1.1 meq/ml por volumen de lecho húmedo (Amberlite IRN-78, Supelco).

La proporción entre yoduro y resina de intercambio utilizada es de 1 gramo de resina por cada miliequivalente del yoduro. Previo al inicio del intercambio iónico, la resina fue lavada con agua destilada y agua MilliQ hasta pH neutro. El ADE, en forma de yoduro, se disolvió en agua MilliQ y se puso en contacto con la resina mediante una columna de intercambio iónico. La disolución se hizo pasar a lo largo de toda la columna de manera repetida hasta lograr un intercambio completo. Para determinar que el intercambio se había completado, se realizó una valoración ácido-base con una solución acuosa de HCl 0.1N, utilizando fenolftaleína como indicador. De esta manera, se determinó la concentración de iones hidroxilo (OH^-) presentes en la solución y se evaluó el rendimiento del proceso de intercambio. Si el rendimiento es inferior al 90%, se repite el procedimiento.

3.3- Síntesis de los materiales zeolíticos

3.3.1- Síntesis hidrotermal de zeolitas

De forma general, la síntesis hidrotermal implica la preparación de un gel de síntesis que incluye el ADE, una fuente de silicio (por ejemplo, LUDOX) y agua. Los ADEs utilizados en las síntesis de zeolitas en esta tesis doctoral son los previamente descritos en la Figura 3.1. En ciertas síntesis, se introdujo un ADE inorgánico (K^+ o Na^+), además del ADE orgánico.

Cuando la síntesis se lleva a cabo en un medio básico, los aniones hidróxido son añadidos directamente junto al ADE, ya que actúan como aniones de compensación. Si, por otro lado, el agente mineralizante se trata del ion fluoruro, es necesario agregar al gel NH_4F o HF como fuente de aniones fluoruro. Además, se

han incorporado heteroátomos diferentes al silicio en las zeolitas sintetizadas. En estos casos, se han añadido al gel precursores de aluminio, germanio, titanio y/o boro.

El gel de síntesis se introdujo en recipientes cilíndricos de teflón ubicados dentro de multiautoclaves o autoclaves metálicos. El proceso de cristalización ocurre al calentar los multiautoclaves o autoclaves en el interior de una estufa, alcanzando la presión autógena del sistema.

Después del tiempo necesario para la cristalización, el sólido resultante de los multiautoclaves o autoclaves se lavó y filtró con agua destilada. A continuación, los sólidos se secaron en una estufa a 373 K durante 24 horas. La caracterización de los sólidos obtenidos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) con objeto de identificar las fases formadas. En algunos casos, se aplicaron tratamientos post-síntesis a algunas de las zeolitas sintetizadas después de la síntesis hidrotermal.

Después de los experimentos, los recipientes de teflón se lavaron con agua y jabón, seguido de una solución acuosa de HF al 40 % en peso. Este proceso garantiza la eliminación completa de los restos de sílice. Finalmente, los recipientes de teflón fueron lavados nuevamente con agua y jabón, y luego con agua destilada. Una vez secos, se consideran aptos para su reutilización.

3.3.1.1- Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves mediante la implementación de estrategias de alta eficiencia (HT)

Los multiautoclaves utilizados para la síntesis de las zeolitas están compuestos por un bloque de aluminio que cuenta con 15 orificios cilíndricos numerados, formando múltiples autoclaves de dimensiones reducidas. En cada una de estas cavidades se sitúa un recipiente de teflón con un volumen aproximado de 3.5 ml, también numerados. Para cerrar el sistema de manera hermética, se coloca una tapa teflón sobre estos recipientes. La completa selladura del sistema se logra al colocar una tapa de aluminio en la parte superior y ajustar los 24 tornillos presentes en la estructura (Figura 3.5).

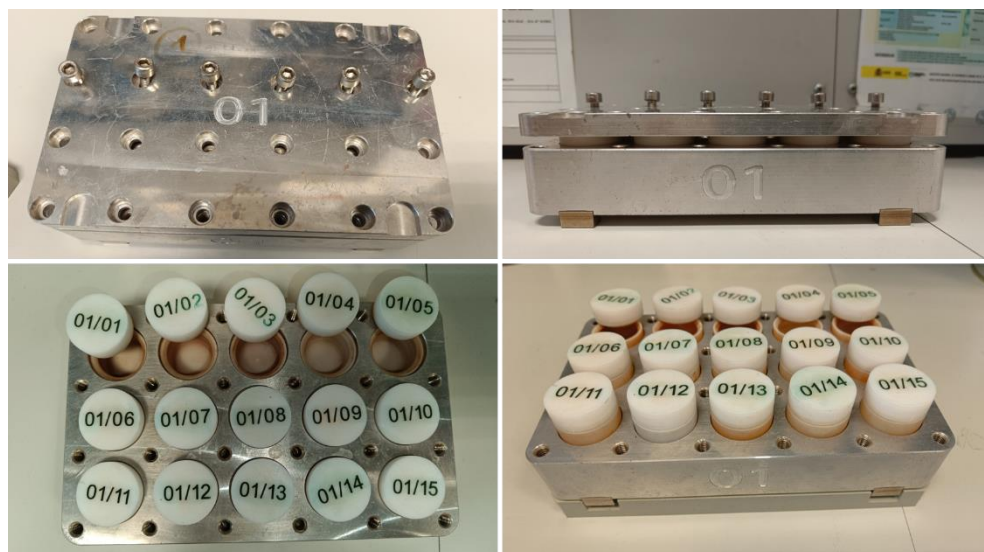


Figura 3.5- Imágenes del sistema multiautoclave utilizado desde varias perspectivas

La síntesis hidrotermal mediante técnicas de alta capacidad se llevó a cabo con el objetivo de determinar a qué estructuras zeolíticas dirige el ADE objeto de estudio. Por esta razón, se prepararon geles de síntesis con diversas composiciones. En términos generales, las composiciones molares de los geles de síntesis preparados siguen la siguiente fórmula molecular:



Se ha utilizado LUDOX (dispersión acuosa de nanopartículas de SiO_2 al 40 % en peso) como fuente de silicio. Como fuente de germanio, se utilizó óxido de germanio (GeO_2). Para los elementos trivalentes, como fuente de aluminio se añadió alúmina (Al_2O_3) y como fuente de boro una disolución acuosa de H_3BO_3 al 3.5 % en peso. Para añadir fluoruro como agente mineralizante, se utilizó una disolución de NH_4F al 15 % en peso. Los cationes alcalinos (actúan como ADEs inorgánicos) sodio y potasio (Na^+ o K^+), se agregaron como sales de hidróxido en disolución acuosa al 30 % en peso. En las síntesis llevadas a cabo con Na^+ o K^+ , no se introdujo germanio ni aniones fluoruro. Por último, la cantidad de agua necesaria se ajustó eliminando su

exceso por evaporación gracias a la acción de aire caliente (pistola de aire con temperatura variable).

La preparación de los diversos geles de síntesis se lleva a cabo directamente en los recipientes de teflón, es decir, los reactivos son pesados directamente en estos recipientes. Para lograr la homogeneización del gel de síntesis se colocan pequeños imanes (pesados para saber su masa) en los recipientes durante su preparación, los cuales se sitúan sobre una placa multiagitadora. Esta placa se encuentra cerrada por arriba y laterales, con solo un orificio de entrada y otro de salida. Por un orificio se introduce aire caliente con una pistola de aire, lo que nos permite acelerar el proceso de evaporación del agua sobrante. Una vez alcanzadas las relaciones molares de síntesis deseadas, se retiran los imanes y se colocan los recipientes de teflón dentro de los multiautoclaves. Estos se cierran herméticamente y se introducen en una estufa a la temperatura deseada en posición estática. Tras el tiempo de cristalización preestablecido, se extraen los multiautoclaves de la estufa y se dejan enfriar. Los sólidos obtenidos se lavan y filtran con agua destilada, y luego se secan a 373 K durante 24 horas.

Para todos los ADEs estudiados en esta tesis doctoral se ha implementado un diseño factorial de experimentos, con el objetivo de abarcar un amplio espectro de composiciones posibles, considerando la importancia de cada variable de síntesis. A continuación, se presentan los experimentos para cada uno de los ADEs estudiados.

3.3.1.1.1- Síntesis con HE-met como ADE

En la Tabla 3.4 se presenta el diseño factorial de experimentos examinados utilizando HE-met como ADE. Se realizaron un total de 109 experimentos, en los que se varió el tiempo de cristalización, la temperatura y composición de los geles.

Tabla 3.4- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando HE-met como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura (K)	3	423	433	448	-	-
Tiempo (días)	3	3	7	14	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	3	0.15	0.25	0.5	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.2- Síntesis con HE-et como ADE

En la Tabla 3.5 se presenta el diseño factorial de experimentos examinados utilizando HE-et como ADE. Se realizaron un total de 75 experimentos, en los que se varió el tiempo de cristalización, la temperatura y composición de los geles.

Tabla 3.5- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando HE-et como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura (K)	2	433	448	-	-	-
Tiempo (días)	3	7	14	-	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	3	0.15	0.25	0.5	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.3- Síntesis con HE-pr como ADE

En la Tabla 3.6 se presenta el diseño factorial de experimentos examinados utilizando HE-pr como ADE. Se realizaron un total de 45 experimentos, a 448 K y un tiempo de cristalización de 14 días, en los que se varió la composición de los geles.

Tabla 3.6- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando HE-pr como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
OH ⁻ (ADE)/Si	2	0.15	0.25	-		
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.4- Síntesis con ISO como ADE

En la Tabla 3.7 se presenta el diseño factorial de experimentos examinados utilizando ISO como ADE. Se realizaron un total de 63 experimentos a una temperatura de 448 K, en los que se varió el tiempo de cristalización y composición de los geles.

Tabla 3.7- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando ISO como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Tiempo (días)	3	7	14	-	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	2	0.25	0.5	-	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.5- Síntesis con HQUI como ADE

En la Tabla 3.8 se presenta el diseño factorial de experimentos examinado utilizando HQUI como ADE. Se realizaron un total de 95 experimentos, en los que se varió el tiempo de cristalización, la temperatura y composición de los geles.

Tabla 3.8- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando HQUI como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura (K)	3	423	433	448	-	-
Tiempo (días)	3	7	10	14	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	2	0.15	0.25	-	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.6- Síntesis con PQUI como ADE

En la Tabla 3.9 se presenta el diseño factorial de experimentos examinado utilizando PQUI como ADE. Se realizaron un total de 75 experimentos, en los que se varió el tiempo de cristalización, la temperatura y composición de los geles.

Tabla 3.9- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando PQUI como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura (K)	2	433	448	-	-	-
Tiempo (días)	2	7	14	-	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	2	0.15	0.25	-	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.1.7- Síntesis con MQUI como ADE

En la Tabla 3.10 se presenta el diseño factorial de experimentos examinado utilizando MQUI como ADE. Se realizaron un total de 73 experimentos, en los que se varió el tiempo de cristalización, la temperatura y composición de los geles.

Tabla 3.10- Niveles y variables elegidos en el diseño factorial de experimentos utilizando MQUI como ADE.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura (K)	3	423	433	448	-	-
Tiempo (días)	3	7	10	14	-	-
OH ⁻ (ADE)/Si	2	0.15	0.25	-	-	-
Si/Al	4	0	20	33.3	50	-
Si/B	4	0	20	33.3	50	-
Si/Ge	4	0	2	5	7	-
F ⁻ /Si	2	0	0.25	-	-	-
Na ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
K ⁺ /Si	2	0	0.1	-	-	-
H ₂ O/Si	4	3	5	7	15	20

3.3.1.2- Síntesis de zeolitas mediante el proceso hidrotermal en autoclaves

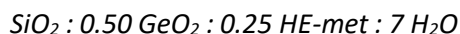
Tras todos los experimentos realizados, la síntesis de las zeolitas estructuralmente más prometedoras, fueron optimizadas en autoclaves individuales más grandes. En estos autoclaves de acero, se introdujo un recipiente de teflón con una capacidad de 14 ml, cerrado con una tapa de teflón y sellado completamente con una arandela y una tapa de acero fijadas mediante 6 tornillos.

Los geles de síntesis se prepararon en vasos de polipropileno y con agitación constante mediante palas, mientras un flujo de aire caliente ayuda a evaporar el agua sobrante. Una vez alcanzadas las proporciones de síntesis buscadas, el gel se transfirió al recipiente de teflón y se introdujo en el autoclave de acero. La cristalización tuvo lugar en una estufa a la temperatura requerida, con agitación 60 rpm proporcionada por gradillas móviles incorporadas en el interior de las estufas.

Seguidamente, se detallan los procedimientos para la preparación del gel y las condiciones de síntesis hidrotermal establecidas para cada zeolita sintetizada después de los estudios de optimización.

3.3.1.2.1- Zeolita obtenida con HE-met como ADE: IM-17 (UOV)

UOV: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita UOV se preparó mezclando 12.34 g (6.25 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura HE-met con 1.31 g (12.5 mmol) de GeO_2 y 3.76 g (25 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 448 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 7 días. El sólido resultante, zeolita UOV, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

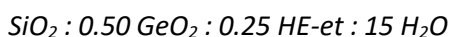
Ti-UOV: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita Ti-UOV se preparó mezclando 12.34 g (6.25 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura HE-met con 1.31 g (12.5 mmol) de GeO_2 , 3.76 g (25 mmol) de LUDOX y 0.118 g (0.42 mmol) de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$). La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 448 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 10 días. El sólido resultante, zeolita Ti-UOV, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

3.3.1.2.2- Zeolita obtenida con HE-et como ADE: ITQ-15 (UTL)

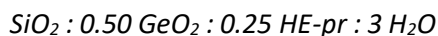
UTL-et: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita UTL se preparó mezclando 30.67 g (20 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura HE-et con 4.18 g (40 mmol) de GeO_2 y 12.02 g (80 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 448 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 5 días. El sólido resultante, zeolita UTL, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

3.3.1.2.3- Zeolita obtenida con HE-pr como ADE: ITQ-15 (UTL)

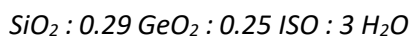
UTL-pr: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita UTL se preparó mezclando 32.06 g (20 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura HE-pr con 4.18 g (40 mmol) de GeO_2 y 12.02 g (80 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 448 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 5 días. El sólido resultante, zeolita UTL, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

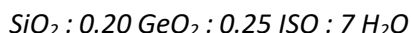
3.3.1.2.4- Zeolita obtenida con ISO como ADE: ITQ-24 (IWR) y ITQ-27 (IWV)

IWR: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita IWR se preparó mezclando 16.2 g (8.33 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura ISO con 1.00 g (9.5 mmol) de GeO_2 y 5.0 g (33.3 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 433 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 12 días. El sólido resultante, zeolita IWR, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

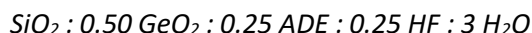
IWV: El gel de síntesis optimizado para sintetizar la zeolita IWV se preparó mezclando 33.5 g (17.25 mmol) de la solución acuosa del agente director de estructura ISO con 1.44 g (13.8 mmol) de GeO_2 y 10.37 g (69 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 433 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 10 días. El sólido resultante, zeolita IWV, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

3.3.1.2.5- Zeolita obtenida con HQUI, PQUI y MQUI como ADE: ITQ-29 (LTA)

LTA: El gel de síntesis para sintetizar la zeolita LTA se preparó mezclando 8.3 mmol de la solución acuosa del agente director de estructura (13.0 g de HQUI, 15.4 g de PQUI o 14.1 g de MQUI) con 1.74 g (16.7 mmol) de GeO_2 , 2.06 g de NH_4F al 15% (8.3 mmol), 5.0 g (33.3 mmol) de LUDOX y 0.094 g de zeolita LTA previamente sintetizada como siembra (10% en peso respecto al Si). La mezcla se agitó y calentó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar:



El gel de síntesis resultante se transfirió a los autoclaves y se calentó a 423 K a la presión autógena del sistema dinámico durante 10 días. El sólido resultante, zeolita LTA, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

Debido a que el tamaño de poro de la zeolita con tipología LTA es pequeño (8 MR) y a que la optimización de la síntesis de las zeolitas no ha sido posible (tras una exhaustiva caracterización, la zeolita LTA siempre viene acompañada por material no cristalino), no se decidió seguir con el estudio de esta zeolitas con tipología LTA.

3.3.2- Tratamientos post-síntesis

3.3.2.1- Calcinación del ADE

Después de la síntesis de las zeolitas, el ADE utilizado queda retenido dentro de la red de canales y cavidades del material. Por ello, para caracterizar con mayor detalle la zeolita, realizar cambios estructurales mediante tratamientos post-síntesis y/o permitir su utilización en diferentes aplicaciones (como, por ejemplo, en catálisis o como adsorbente), se procede a la calcinación de la zeolita para eliminar el ADE, obteniendo así la zeolita con los microporos libres. Durante la calcinación en aire, el ADE se descompone en los óxidos de los elementos que lo componen.

Para ello, la zeolita se depositó en un crisol y se calentó dentro de una mufla. El aumento de temperatura se llevó a cabo en varias etapas hasta alcanzar la temperatura en la que se produce la eliminación completa y descomposición del ADE. La rampa de calcinación y la temperatura máxima de calcinación para cada zeolita se determinaron a partir de los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos (TG) previamente realizados.

Las zeolitas sintetizadas en esta tesis doctoral se han sometido a la siguiente rampa de calcinación, que implica dos rampas de temperatura (Figura 3.6): la primera comienza a temperatura ambiente hasta 573 K durante 3 horas (temperatura en la cual se observa la máxima pérdida de peso), la temperatura a 573 K es mantenida durante 3 horas, seguida de una segunda rampa de 573 K a 853 K durante 3 horas (temperatura a partir de la cual ya no se observa una pérdida de peso significativa), y finalmente se mantiene a 853 K durante 3 horas.

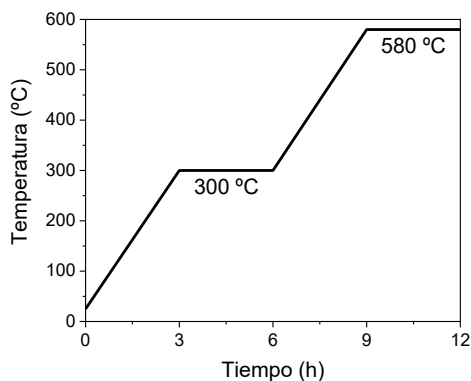


Figura 3.6- Programa de calcinación de las zeolitas.

3.3.2.2- Intercambios isomórficos

Las zeolitas sintetizadas en esta tesis doctoral se han sintetizado con una relación relativamente grande de germanio ($\text{Si/Ge}=2$ o 5), lo cual facilita la cristalización de estructuras zeolíticas, especialmente aquellas con poros de tamaño grande y extragrande. No obstante, es importante tener en cuenta que las zeolitas obtenidas como germanosilicatos suelen presentar problemas de inestabilidad después de la calcinación.

Una alternativa para obtener zeolitas con propiedades ácidas es sustituir germanio por aluminio, solucionando así los problemas de inestabilidad y confiriendo a la zeolita el carácter ácido necesario para ser utilizadas como catalizadores (ácido de Brönsted).^{3,4}

Otra alternativa utilizada en esta tesis doctoral consiste en eliminar parcialmente el germanio de la estructura zeolítica para posteriormente incorporar en estos defectos otros elementos como por ejemplo titanio, estaño o zirconio.⁵⁻⁸ De esta forma se obtienen zeolitas con carácter ácido y con actividad catalítica (ácido de Lewis).

A continuación, se detallan los tratamientos post-síntesis realizados en las zeolitas sintetizadas en esta tesis doctoral.

3.3.2.2.1- Intercambio isomórfico de germanio por titanio, estaño y zirconio (UTL)

Las zeolitas fueron caracterizadas de nuevo mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) después del proceso de calcinación. El resultado mostró una amplia amorfización de la estructura cristalina y la destrucción de la estructura UTL con el paso del tiempo.

Con motivo de mejorar la estabilidad de las zeolitas después de la calcinación, se llevaron a cabo experimentos de intercambio isoestructural con el objetivo de sustituir germanio por silicio. La zeolita no calcinada fue tratada con una solución de ácido nítrico 1M (relación en peso de líquido/zeolita = 15), que también incluía tetraetil ortosilicato (TEOS) (relación en peso de zeolita/TEOS = 2). Esta mezcla se introdujo en un autoclave y se calentó a 423K durante 24 horas en estático.^{6,7} Este proceso se realizó por duplicado. El sólido resultante, zeolitas UTL, se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 373 K durante 24 horas.

Después de verificar la estabilidad de la zeolita tras la calcinación, se llevaron a cabo intercambios isomórficos para reducir aún más el contenido de germanio, mejorando aún más la estabilidad. La eliminación de germanio permitió la incorporación de otros elementos con capacidad catalítica en la red cristalina, como titanio, estaño o zirconio...

La incorporación de elementos catalíticamente activos (Ti, Sn y Zr) se llevó a cabo en la zeolita recientemente calcinada (UTL-et o UTL-pr). Para ello, la zeolita se colocó en un matraz con una solución de amoníaco 0.1M con una relación líquido/zeolita de 18 (realizada en un medio básico para minimizar la formación de óxidos metálicos).⁹ Además, los diversos metales se agregaron en forma de alcóxidos, con una relación de silicio/metál de 50.^{10,11} Las mezclas se agitaron durante 4 horas a 323 K.

-Incorporación de titanio: Para el caso de las muestras Ti-UTL-et y Ti-UTL-pr, se añadieron las zeolitas recién calcinadas junto a $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ($\text{Si}/\text{Ti}=50$, 1 Si : 0.02 Ti^{4+}) y una disolución de amoníaco 0.1M. La mezcla se agitó a 323 K durante 4 horas. De este modo, se consiguió introducir titanio en la red cristalina.

-Incorporación de estaño: Para el caso de las muestras Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr, se añadieron las zeolitas recién calcinadas junto a $\text{Sn}(\text{tBu})_4$ ($\text{Si}/\text{Sn}=50$, 1 Si : 0.02 Sn^{4+})

y una disolución de amoníaco 0.1M. La mezcla se agitó a 323 K durante 4 horas. De este modo, se consiguió introducir estaño en la red cristalina.

-Incorporación de zirconio: Para el caso de las muestras Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr, se añadieron las zeolitas recién calcinadas junto a $Zr(Pr)_4$ (Si/Zr=50, 1 Si : 0.02 Zr^{4+}) y una disolución de amoníaco 0.1M. La mezcla se agitó a 323 K durante 4 horas. De este modo, se consiguió introducir zirconio en la red cristalina.

3.3.2.2.2- Intercambio isomórfico de germanio por aluminio, titanio y estaño (I WV)

La zeolita I WV fue caracterizada de nuevo mediante difracción de rayos X en polvo (XRD) después del proceso de calcinación, confirmándose así su estabilidad. Tras la calcinación, se llevaron a cabo intercambios isomórficos para reducir el contenido de germanio, mejorando aún más la estabilidad. La eliminación del germanio permite la incorporación de otros elementos con capacidad catalítica, como titanio, estaño o aluminio en la estructura cristalina.

- Incorporación de Al:

Después del proceso de calcinación, la zeolita I WV fue sometida a un tratamiento post-síntesis que implicó la eliminación parcial de germanio y la introducción de aluminio en posiciones tetraédricas. Este intercambio se llevó a cabo utilizando una solución acuosa de nitrato de aluminio al 5% en peso, con una proporción líquido/zeolita de 10. La mezcla se transfirió a autoclaves y se calentó a 423 K a la presión autógena del sistema estático durante 1 día. El sólido resultante, zeolita Al-I WV, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa.

- Incorporación de titanio y estaño:

Un enfoque alternativo para introducir heteroátomos en la estructura de una zeolita implica un proceso en dos pasos. Inicialmente, se elimina parcialmente el germanio, seguido de un paso posterior en el que se insertan heteroátomos en la matriz de la zeolita.⁸

Para la zeolita I WV, se realizó una transformación estructural reversible de 3D a 2D y luego a 3D para crear un material altamente activo de tipo I WV (Ti-I WV y Sn-I WV). El germanosilicato I WV se puede desmontar fácilmente en un material 2D en capas (AT-I WV) con una solución acuosa de HNO_3 . Esta estructura laminar se reconstruye luego mediante la introducción de $(NH_4)_2TiF_6$ o $(NH_4)_2SnF_6$, facilitando la reparación de la estructura. La presencia de aniones fluoruro desempeña un

Así pues, la zeolita IWV calcinada fue tratada con HNO_3 0.1M a 343 K durante 1 hora. Este proceso implica el desensamblaje del germanosilicato IWV en un material 2D en capas, denominado AT-IWV. A continuación, se precisa de otro tratamiento para reconstruir la estructura IWV:

-Para el caso de la muestra Sn-IWV, se añadió $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (relación Si/Sn=50, 1 Si : 0.02 Sn^{4+} : 83.3 H_2O) diluido en agua y se agitó a 323 K durante 18 horas. Se produce una sustitución isomorfa de Sn y una reparación de la estructura.

3.4.1- Reacciones de reordenamiento

Chemical reaction scheme showing the conversion of compound 1 to compound 2.

Compound 1 is a cyclohexane ring with an =N-OH group (an oxime).

Compound 2 is a seven-membered ring lactam (azepan-2-one).

La reacción se llevó a cabo en un autoclave cerrado de acero inoxidable con vaso de teflón (V=12 mL), el cual permite sacar muestra mediante una cánula. Las

condiciones de reacción fueron: oxima de ciclohexanona (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador (1% de metal, en moles), 12 bares de N₂, 170 °C.

3.4.2- Reacciones de acetalización

Se estudió la reacción de acetalización de acetona y butanona con glicerol (**4**) para obtener acetales cíclicos (Figura 3.8).^{14,15} En ambos casos, los principales productos fueron los acetales cíclicos de 5 miembros (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, conocido como solketal (**5**) y 2-etil-2-metil-1,3-dioxolano-4-metanol (**7**)), dando solo trazas de los acetales cíclicos de 6 miembros (**6** y **8**).^{16,17}

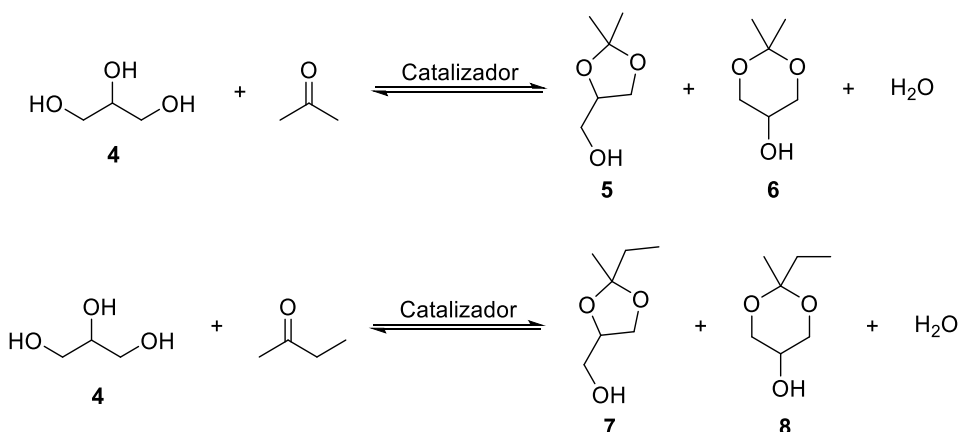


Figura 3.8- Reacción de acetalización de acetona y butanona con glicerol.

Las reacciones tuvieron lugar en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Las condiciones de reacción fueron: glicerol (1 mmol), cetona (6 mmol), hexadecano (0.4 mmol, estándar interno), catalizador (0,1% de metal, en moles).

3.4.3- Reacciones de epoxidación

Las reacciones de epoxidación de alquenos fueron estudiadas utilizando las zeolitas sintetizadas como catalizadores (Figura 3.9).¹⁸⁻²⁰ En este caso se probaron varios agentes oxidantes, siendo el peróxido de hidrógeno acuoso el que produjo los

mejores resultados, aunque generalmente los productos de apertura de epóxidos (dioles) fueron obtenidos como productos secundarios. La epoxidación de varios alquenos, incluyendo ciclohexeno, cicloocteno, limoneno y alfa-pineno, fue estudiada de manera sistemática.

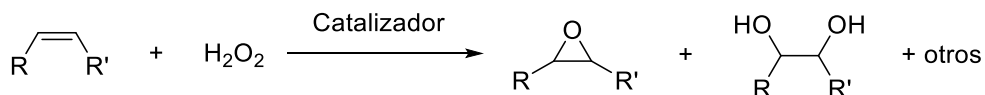


Figura 3.9- Reacción de epoxidación de alquenos con agua oxigenada.

La reacción se realizó en un matraz de 3 bocas de fondo redondo acoplado a un refrigerante. Las condiciones de reacción fueron: alqueno (1 mmol), peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 30% (2 mmol), acetonitrilo (1 mL), ciclohexanona (0.23 mmol, estándar interno), catalizador (0.25% de metal, en moles). La temperatura se varió según el experimento.

3.5- Técnicas de caracterización

3.5.1- Análisis elemental (AE)

La técnica de análisis elemental nos indica el porcentaje en masa de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentes en la muestra analizada. Gracias a ello se puede determinar la proporción molar de estos elementos y, por tanto, la fórmula molecular de los ADEs sintetizados. Además, si se analizan las zeolitas sintetizadas antes de ser calcinadas, se puede determinar la estabilidad y el contenido de ADE presente en el material. El análisis elemental se llevó a cabo utilizando un equipo Fisons EA1108, utilizando como referencia la sulfanilamida.

El procedimiento implica la combustión de una cantidad conocida de muestra a alta temperatura (alrededor de 1373 K) en una atmósfera de oxígeno. Como resultado se produce la conversión completa de C, H y N en CO₂, H₂O y N₂, respectivamente, generando una señal que es proporcional a la concentración de cada elemento.²¹

3.5.2- Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico (TG) proporciona información sobre las variaciones de masa de un material en relación con la temperatura. De esta forma, se ha evaluado el contenido de los ADEs en las zeolitas, además de la temperatura requerida para su descomposición y eliminación completa (utilizado para saber la temperatura de calcinación). También, el análisis termogravimétrico permite determinar el agua que retiene la zeolita.²¹

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo utilizando un equipo NETZSCH/STA 449 F3 Jupiter. Se tomaron entre 5 y 10 mg de muestra, las cuales fueron sometidas a temperaturas en el rango de 293 a 1073 K, temperatura a la cual se ha eliminado completamente el material orgánico presente en el interior del sistema de canales de la zeolita. Estos experimentos se realizaron en una corriente de aire de 20 ml/min y con una velocidad de calentamiento de 283 K/min.

3.5.3- Análisis químico por espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) es una técnica que determina la composición elemental del material analizado. Este método utiliza un plasma de acoplamiento inductivo para excitar los átomos presentes en una disolución. Cada elemento emite radiación en una longitud de onda característica, y la intensidad de esta radiación es proporcional a la concentración del elemento. La ICP-AES proporciona información cuantitativa y cualitativa al comparar los resultados obtenidos con una curva de calibración previamente generada con patrones comerciales para cada elemento.²¹

El contenido de Ge, Si, Sn, Ti, Al, y/o Zr en las zeolitas sintetizadas se analizó utilizando un espectrómetro de emisión óptica ICP Pro XP ICAP. Para este análisis, se desintegraron unos 30 mg de zeolita utilizando 5 ml de una disolución ácida de HNO₃ (65% v/v) : HF (40% v/v) : HCl (30% v/v) en proporciones de 1 : 1 : 3. Luego, se diluyó a 60 ml con agua milliQ.

3.5.4- Difracción de rayos X (DRX)

Para caracterizar e identificar las fases cristalinas obtenidas se utilizó la difracción de rayos X (DRX), ya que cada material exhibe un patrón de DRX único.^{22,23} Esta técnica se fundamenta en la propiedad de que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que el espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, dando lugar a fenómenos de difracción. La difracción ocurre debido a interferencias constructivas causadas por la periodicidad cristalina. La ecuación de Bragg relaciona el espaciado interplanar con el ángulo de incidencia de la radiación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta)$$

donde n es un número entero (1, 2, 3, ...), d es la distancia entre los planos cristalinos con índices de Miller (hkl), λ es la longitud de onda de la radiación X incidente y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

La información derivada de los patrones de DRX de muestras patrón facilita la determinación de la cristalinidad del material sintetizado. También se puede obtener el porcentaje de cada fase presente cuando se trate de una mezcla, a través de la evaluación de la intensidad de los picos de difracción. La posición de dichos picos brinda detalles sobre posibles modificaciones en la forma o tamaño de la celda unidad, mientras que la amplitud de los picos está vinculada al tamaño de cristal.²⁴

Las medidas de DRX de los materiales sintetizados mediante técnicas de HT se realizaron utilizando el método de polvo en geometría Bragg-Brentano en un difractómetro Philips modelo X'Pert. Este difractómetro está equipado con una rendija de divergencia automática y utiliza la radiación K_{α} del Cu. El equipo permite la introducción de múltiples muestras en una única placa mediante una plataforma móvil en los 3 ejes.

Las mediciones de DRX de los materiales sintetizados en autoclaves se llevaron a cabo utilizando el método de polvo en geometría Bragg-Brentano en un difractómetro CUBIX de PANalytical. Este difractómetro estaba equipado con un

detector PANalytical X'Celerator y utilizó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406$ Å, $\lambda_2 = 1.5444$ Å, $I_2/I_1 = 0.5$), un voltaje de 45 kV y una intensidad de tubo de 40 mA. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm, y se empleó una rendija variable con una longitud de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2 θ) con un paso de 0.020° (2 θ), y el tiempo de medida fue de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

3.5.5- Resonancia magnética nuclear (RMN)

La técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se utiliza para analizar estructuras moleculares, ya que ofrece información sobre el comportamiento de determinados átomos (con un momento angular de espín no nulo, $I \neq 0$) y su entorno cuando se someten a un campo magnético externo (B_0).²⁵

El equipo de RMN se puede emplear tanto en muestras líquidas (caracterización de los ADEs sintetizados) como en muestras sólidas (caracterización de los materiales zeolíticos formados). Para las muestras líquidas, el rápido movimiento molecular genera espectros con señales bien definidas. En contraste, en muestras sólidas, las interacciones resultan en señales más anchas y de menor resolución.²⁶ Las señales se estrechan y definen mediante la rotación de la muestra a un ángulo de característico (54°47', llamado ángulo mágico) con respecto al campo magnético. Esta técnica es conocida como MAS-RMN.^{27,28}

Se realizaron estudios de espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT para caracterizar los ADEs sintetizados. Los espectros de RMN de ^1H se adquirieron utilizando un espectrómetro Bruker Avance-300 con una frecuencia de 300 MHz, mientras que los de ^{13}C se obtuvieron con el mismo espectrómetro, pero a una frecuencia de 75 MHz. Por otro lado, los materiales zeolíticos fueron analizados mediante la técnica de RMN con rotación de ángulo mágico (MAS-RMN) aplicada a los núcleos ^{13}C y ^{27}Al utilizando un espectrómetro Bruker AV-400-WB. Estos espectros proporcionaron información detallada sobre las zeolitas sintetizadas.^{29,30}

La espectroscopia en sólidos de ^{13}C mediante la técnica de MAS-RMN, ha proporcionado información valiosa sobre el estado del ADE cuando se encuentra dentro de la zeolita, es decir, después de la síntesis hidrotermal.

El espectro de ^{27}Al mediante la técnica de MAS-RMN permite identificar el estado de coordinación del aluminio en la zeolita. Si el aluminio está incorporado a la red zeolítica (coordinado tetraédricamente) se observa una señal con un desplazamiento de 52 ppm. Por otro lado, el aluminio que se encuentra fuera de la red (coordinado en forma octaédrica) muestra una señal a un desplazamiento de 0 ppm. Además, una señal con desplazamiento de 30 ppm es debida a una coordinación tetraédrica distorsionada o penta-coordinada.³¹

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

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) proporciona información sobre el tamaño y la morfología de los materiales (en este caso, de las zeolitas). Esta técnica permite detectar la presencia de pequeñas impurezas de otras fases y trabajar con una alta resolución, lo que permite distinguir tamaños de cristales a nivel nanométrico. Además, cuando se combina con la técnica de Análisis por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), permite determinar la composición elemental en puntos individuales o mapear la distribución de elementos dentro del área de la imagen. La EDX, en conjunto con FESEM, es capaz de proporcionar análisis elemental en áreas tan pequeñas como nanómetros de diámetro.

El FESEM opera al enfocar un haz de electrones a través de un sistema de lentes magnéticas que interactúa con la muestra, generando electrones secundarios y retrodispersados, entre otros. A partir de los electrones que interactúan con la muestra, se puede obtener una imagen de la muestra en un monitor. Como fuente de los electrones se utiliza un cañón de emisión de campo. El FESEM utiliza detectores dentro de la lente para lograr elevadas resoluciones y un rendimiento óptimo del equipo.^{32,33}

La muestra no necesita una preparación, simplemente se dispersa una pequeña cantidad del polvo de la zeolita sobre una cinta de carbono adhesiva, la cual está

pegada al portamuestras. El microscopio utilizado es un modelo Ultra 55 de Zeiss, y se ha operado con un voltaje de 2.0 kV.

3.5.7- Espectroscopia de UV-Visible de reflectancia difusa

La caracterización del titanio, estaño y zirconio incorporado en la estructura de la zeolita se llevó a cabo mediante espectroscopía de UV-Visible de reflectancia difusa.³⁴ En esta técnica, la muestra se irradia con radiación electromagnética en el rango de longitud de onda entre 200 y 800 nm, abarcando las regiones visible y ultravioleta. Los compuestos absorben esta energía, y generan transiciones electrónicas. En la región visible, las transiciones suelen involucrar orbitales d, mientras que en la región UV-Visible se producen transiciones de transferencia de carga entre el ligando y el metal, o viceversa.³⁵

En el espectro de UV-Visible, las transiciones electrónicas del titanio (IV) se manifiestan a través de distintas bandas.^{36,37} En particular, las bandas detectadas alrededor de 205 nm indican la presencia de titanio aislado en coordinación tetraédrica, mientras que las bandas a 212 nm señalan titanio aislado en coordinación pentacoordinada. Asimismo, se puede identificar titanio polimerizado con coordinación octaédrica por una señal a 270 nm, y la presencia de óxido de titanio en forma de anatasa se manifiesta en el rango de 300 a 500 nm.^{38,39}

Para el caso del zirconio, la coordinación tetraédrica, indicativa de la introducción en la estructura de la zeolita, se detecta alrededor de 200-220 nm. La coordinación octaédrica se observa alrededor de 270 nm, y la presencia de óxido de zirconio se puede identificar por una señal alrededor de 330 nm.^{40,41}

En el caso del estaño, la situación es más complicada, ya que se coordina con el agua para formar especies pentacoordinadas abiertas. Las especies tetracoordinadas surgen alrededor de 210 nm y las fases oxídicas a 300 nm. Por otro lado, las bandas UV/vis en el rango de 230-280 nm para el silicato de estaño (es decir, entre los límites de los sitios coordinados tetraédricamente y la fase óxida) se atribuyen a varias especies. Específicamente, las bandas en 230-250 nm en los silicatos de estaño están asociadas con sitios "abiertos" pentacoordinados y especies octaédricas. Esta atribución está influenciada principalmente por el nivel

de hidratación de las muestras, lo que contribuye a las diversas características espectrales.⁴²

Las mediciones de espectroscopia de UV-Visible de reflectancia difusa de las zeolitas se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Agilent Cary 7000 equipado con una esfera de integración, y se empleó BaSO₄ como referencia.

3.5.8- Propiedades texturales de los sólidos por adsorción de nitrógeno y argón

La alta área específica y la porosidad son propiedades distintivas de las zeolitas. Las isotermas de adsorción de N₂ se utilizan para calcular el área específica, así como el área y el volumen de microporos. Por otro lado, las isotermas de adsorción de Ar de alta resolución permiten calcular la distribución del tamaño de los microporos.⁴³

Tanto las isotermas de adsorción de N₂ y como las de adsorción de Ar, se han registrado en un equipo Micromeritics ASAP-2020 utilizando muestras calcinadas. Las zeolitas son sometidas a un pretratamiento a 673 K en vacío (10⁻³ Pa) durante 12 horas.

3.5.8.1- Determinación de la superficie específica y volumen de microporo

La ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) es un método desarrollado para determinar la superficie específica, basándose en dos hipótesis fundamentales:⁴⁴

- Superficie uniforme y no porosa: Esto no se cumple completamente en el caso de las zeolitas. Sin embargo, los resultados para diferentes zeolitas pueden ser comparativos entre sí.

- Adsorción en capas sucesivas: Se asume que las moléculas de gas se adsorben en capas sucesivas. Por esta razón, la ecuación BET es aplicable solo a presiones relativas muy bajas, entre 0.05 y 0.35.

La ecuación BET se expresa como:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde: En la ecuación, V representa el volumen de gas adsorbido por gramo del material. V_m es el volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie del

adsorbente está cubierta por una monocapa de moléculas de gas. La constante c está relacionada tanto con el calor de adsorción como con la afinidad del gas adsorbato por el material adsorbente. Por último, P se refiere a la presión en equilibrio, mientras que P_0 indica la presión de saturación del gas adsorbato, que representa la presión máxima a la cual el gas puede ser adsorbido por el material.

El valor de V_m se determina a partir de la representación de los datos experimentales de adsorción $P/(V \cdot (P_0 - P))$, en función de P/P_0 . Una vez obtenido el valor de V_m , se puede obtener la superficie específica, S_{BET} , utilizando la siguiente fórmula:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

En la fórmula anterior, A_m hace es el área que ocupa cada molécula de adsorbato sobre la superficie del catalizador ($16.2 \text{ \AA}^2$ en el caso del N_2), N_A es el número de Avogadro y M es el volumen de un mol de gas de adsorbato en condiciones ideales. El valor de S_{BET} se expresa en $\text{m}^2/\text{g}_{\text{muestra}}$.

La representación gráfica del volumen adsorbido de nitrógeno frente al espesor estadístico (t) de una capa adsorbida en una superficie no porosa se utiliza para calcular el área y volumen de microporo mediante el "método de la curva t " (t -plot), desarrollado por Boer et al.⁴⁵ Para el caso del N_2 , el espesor t se obtiene a partir de la presión relativa mediante la ecuación de Harkins y Jura para óxido de titanio no poroso:⁴⁶

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{1/2}$$

Al representar el volumen de gas adsorbido frente a t para un sólido microporoso siguiendo la ecuación propuesta por Boer et al., se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva (i). Si este valor se convierte en volumen líquido, equivale al volumen de microporo, V_{mp} :

$$V_{mp}(\text{cm}^3/\text{g}) = 0.001547 \cdot i$$

3.5.8.2- Determinación de la distribución de tamaño de poro

La evaluación de la distribución del tamaño de poro se realizó mediante el análisis de las isothermas de adsorción de argón. Se empleó el método de Horvath-Kawazoe,⁴⁷ que se fundamenta en la idea de que, a una determinada presión relativa, solo se llenan los poros cuyas dimensiones sean apropiadas:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{N_S A_S + N_A A_a}{\sigma^4 (L - 2d_0)} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3(L - 2d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L - 2d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right]$$

Donde L es el diámetro del poro en Å, P/P₀ la presión relativa, N_s los átomos por unidad de área de absorbente, N_A el número de Avogadro, A_s la constante de Kirkwood-Mueller del adsorbente, A_a la constante de Kirkwood-Mueller del adsorbato, σ la distancia entre dos moléculas con energía de interacción 0 y d₀ la distancia entre las moléculas de adsorbato y adsorbente.

La información sobre la distribución radial del tamaño de los microporos en la zeolita se obtiene al calcular cómo cambia el volumen adsorbido en relación con los diferentes diámetros de poro. Este análisis se realiza al calcular la derivada del volumen adsorbido con respecto al diámetro del poro, lo que revela cómo varía la capacidad de adsorción en función de los distintos tamaños de poro en la zeolita.

3.5.9- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se emplea la piridina como molécula sonda para evaluar la acidez de las zeolitas sintetizadas. La piridina se adsorbe sobre la zeolita y queda retenida en los centros ácidos. Luego, el material se trata con temperaturas crecientes para desorber la piridina retenida, y la cantidad y velocidad de desorción dependen de la fuerza ácida de estos centros. Durante el transcurso de absorción-desorción, se caracteriza la zeolita mediante espectroscopia infrarroja, donde la radiación infrarroja absorbida está relacionada con la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes.⁴⁸ La información proporcionada se divide en dos regiones del espectro:

- Región 1700 – 1400 cm⁻¹:

Cuando la piridina se adsorbe, interactúa con los centros ácidos. En esta región, es posible distinguir la naturaleza del centro ácido (Brönsted o Lewis). La

interacción con un centro ácido Brönsted conduce a la protonación de la base (PyH^+), que presenta frecuencias de vibración a 1545 cm^{-1} . Mientras que, cuando la piridina interactúa con un centro ácido Lewis, la piridina queda coordinada al centro ácido mediante la donación del par electrónico (PyL) y se observa una banda a 1455 cm^{-1} .^{49,50}

La cantidad de piridina adsorbida que ambos centros ácidos de Brönsted y de Lewis son capaces de retener a lo largo del proceso de desorción se determina a partir de la intensidad de las bandas en el espectro.

Los coeficientes de extinción propuestos por Emeis⁵¹ se utilizan para calcular la concentración de piridina adsorbida, dependiendo del tipo de centro ácido:

$$C(B) = 1.88 \cdot A(B) \cdot R^2 / W$$

$$C(L) = 1.42 \cdot A(L) \cdot R^2 / W$$

Donde la concentración de piridina sobre los centros ácidos de Brönsted (B) o sobre los centros ácidos de Lewis (L) se representa por C (B, L) ($\text{mmol}_{\text{piridina}}/\text{g}_{\text{catalizador}}$), el área de integración de la banda de absorbancia de los centros Brönsted (B) o Lewis (L) como A (B, L) (cm^{-1}), el radio de la pastilla como R (cm) y el peso de la pastilla como W (mg).

- Región $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$:

En la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} , conocida como la región de tensión del enlace OH al trabajar con zeolitas, se pueden distinguir varias que distinguen los diferentes tipos de OH.

Las bandas que se encuentran en el rango de 3800 a 3770 cm^{-1} se relacionan con grupos OH ácidos enlazados a aluminio extra red.

Las bandas que se ubican en el intervalo de 3745 a 3700 cm^{-1} tienen un carácter ácido débil, y se asocian con grupos OH superficiales o defectos estructurales en las cavidades de la zeolita.⁵²

Las bandas que aparecen en el rango de 3680 a 3660 cm^{-1} tienen carácter ácido fuerte, y están relacionadas con grupos OH que forman parte de especies de aluminio incorporadas en la red zeolítica.^{53,54}

La banda de alrededor de 3500 cm^{-1} tienen un carácter ácido débil, y está relacionada con especies que participan en enlaces de hidrógeno con otros silanoles u oxígenos de la red cristalina.⁵⁵

Las medidas se llevaron a cabo utilizando pastillas de unos 10 mg de peso y 13 mm de diámetro. Para eliminar trazas de agua y materia orgánica, las muestras fueron sometidas a un calentamiento a 400 °C bajo vacío (10^{-3} Pa) durante 12 horas. La adsorción de piridina se llevó a cabo exponiendo la zeolita a una corriente de vapor de piridina a 650 Pa y temperatura ambiente. La desorción de piridina fue medida a temperatura ambiente, 150 °C, 250 °C y 350 °C bajo vacío durante 1 hora para cada temperatura. Se registraron los espectros infrarrojos cada temperatura de desorción utilizando un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 710 FTIR.

3.5.10- Cromatografía de gases (CG)

La cromatografía de gases sirve para analizar sustancias volátiles en fase gaseosa. Para ello, los componentes de una muestra se disuelven y se vaporizan, y este gas formado pasa a través de dos fases: una fase estacionaria y una fase móvil. La fase móvil se trata de un gas químicamente inerte que sólo sirve para transportar las moléculas del analito a lo largo de la columna, es decir, este gas no interactúa con el analito. La fase estacionaria puede ser un adsorbente sólido, denominado cromatografía gas-sólido (GSC), o un líquido en un soporte inerte, denominado cromatografía gas-líquido (GLC).

Esta técnica se ha empleado para determinar los rendimientos de las reacciones y realizar cinéticas de reacción. Para ello, se utilizó la técnica de patrón interno, donde la mezcla reactiva contenía una cantidad conocida de un compuesto (patrón) que no se consumía ni interactuaba con los otros componentes de la reacción. Se hizo una curva de calibrado para obtener el factor de respuesta entre el analito y el patrón. Para el análisis, se compararon las áreas de producto y patrón y aplicando el factor de respuesta se obtuvo la cantidad de producto para cada alícuota extraída. Las mediciones por cromatografía de gases de muestras líquidas se realizaron en un instrumento Bruker 430-GC equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) con una fase estacionaria compuesta por un 5% de fenilmetilsiloxano.

También se utilizó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS). Esta técnica se ha utilizado para caracterizar diversos tipos de productos y subproductos obtenidos tras las diferentes reacciones, mediante el análisis del patrón de fragmentación tras ionización. Estas mediciones se llevaron a cabo con

un instrumento Agilent 6890N equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) que tiene una fase estacionaria compuesta por un 5% de fenilmetilsilicona y un detector 5973N.

3.6- Referencias bibliográficas

- (1) Stanley H. Pine. *J Chem Educ* **1968**, 118–118.
- (2) Khusnutdinov, R. I.; Bayguzina, A. R.; Aminov, R. I. *Russ J Gen Chem* **2016**, 86 (7), 1613–1618.
- (3) Opanasenko, M.; Shamzhy, M.; Wang, Y.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2020**, 59 (44), 19380–19389.
- (4) Shamzhy, M. V.; Opanasenko, M. V.; Ramos, F. S. D. O.; et al. *Catal Sci Technol* **2015**, 5 (5), 2973–2984.
- (5) El Hayek, E.; Harbuzaru, B.; Martens, J. A.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2020**, 306.
- (6) Xu, H.; Jiang, J.; Yang, B.; et al. *Angew Chem* **2014**, 126 (5), 1379–1383.
- (7) Liu, X.; Zhang, L.; Xu, H.; et al. *Appl Catal A Gen* **2018**, 550, 11–19.
- (8) Jiao, M.; Zhao, Y.; Jiang, J.; et al. *ACS Catal* **2021**, 11 (5), 2650–2662.
- (9) Pang, T.; Yang, X.; Yuan, C.; et al. *Chin Chem Lett* **2021**, 32 (1), 328–338.
- (10) Bai, R.; Song, Y.; Tian, G.; et al. *Green Energy Environ* **2023**, 8 (1), 163–172.
- (11) Yan, M.; Jin, F.; Ding, Y.; et al. *Ind Eng Chem Res* **2019**, 58 (12), 4764–4773.
- (12) Khayyat, S. A.; Selvin, R.; Umar, A. *J Nanosci Nanotechnol* **2017**, 17 (3), 2170–2176.
- (13) Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J.; et al. *Zeolites* **1991**, 11 (6), 593–597.
- (14) Trifoi, A. R.; Agachi, P. Ş.; Pap, T. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2016**, 62, 804–814.
- (15) Cornejo, A.; Barrio, I.; Campoy, M.; et al. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2017**, 79, 1400–1413.
- (16) Söderholm, V.; Esteban, J.; Vogt, D. *Catal Sci Technol* **2021**, 11 (13), 4529–4538.

- (17) Collard, X.; Li, L.; Lueangchaichaweng, W.; et al. *Catal Today* **2014**, 235, 184–192.
- (18) Yan, M.; Jin, F.; Ding, Y.; et al. *Ind Eng Chem Res* **2019**, 58 (12), 4764–4773.
- (19) van der Waal, J. C.; Rigutto, M. S.; van Bekkum, H. *Appl Catal A Gen* **1998**, 167 (2), 331–342.
- (20) Abdi, S.; Kubû, M.; Li, A.; et al. *Catal Today* **2022**, 390–391, 326–334.
- (21) Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas 2011.
- (22) Palleiro, J. R.; Piniella, J. F.; Miravittles, C. *Caracterización de Materiales: Avances Teóricos y Experimentales de La Metodología de La Difracción*. 1992, pp 1–256.
- (23) Chung, F. H.; Smith, D. K. *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. 1st ed. CRC press 1999, p 1012.
- (24) Van Booff', J. H. C.; Roelofsen, J. W. *Chapter 7 Techniques of Zeolite Characterization in: Introd. to Zeolite Sci. Pract.* Elsevier 1991, pp 241–283.
- (25) N.E. Jacobsen. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. John Wiley & Sons 2007.
- (26) M. Hunger; E. Brunner. *Experimental Approaches of NMR Spectroscopy: Methodology and Application to Life Science and Materials Science* **2017**.
- (27) Cohen, M.; Feynman, R. P.; Lowe, L. J. *Phys. Rev. Lett* **1957**, 2, 71.
- (28) ANDREW, E. R.; BRADBURY, A.; EADES, R. G. *Nature* **1959**, 183 (4678), 1802–1803.
- (29) Stepanov, A. G. *Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization. Zeolites and Zeolite-like Materials*. Elsevier Inc. May 23, 2016, pp 137–188.
- (30) Menezes, S. M. C.; Camorim, V. L.; Lam, Y. L.; et al. *Appl Catal A Gen* **2001**, 207, 367–377.

- (31) Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; et al. *J Mol Catal A Chem* **2003**, *194*, 153–167.
- (32) J.L.G. Fierro. *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier 1990, p iii.
- (33) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* **2017**.
- (34) Suib, S. L.; Přeč, J.; Szaniawska, E.; et al. *Chem Rev* **2023**, *123* (3), 877–917.
- (35) J.R. Anderson; K.C. Pratt. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Academic P. 1985.
- (36) Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; et al. *Catal Letters* **1992**, *16* (1), 109–115.
- (37) Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; et al. *Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier 1989, pp 133–144.
- (38) Manangon-Perugachi, L. E.; Smeets, V.; Vivian, A.; et al. *Catalysts* **2021**, *11* (2), 1–19.
- (39) Zecchina, A.; Spoto, G.; Bordiga, S.; et al. *Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier 1991, pp 251–258.
- (40) Jiang, H.; Jiang, S.; Kong, D.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2022**, *346*.
- (41) Tang, B.; Dai, W.; Sun, X.; et al. *Green Chem* **2015**, *17* (3), 1744–1755.
- (42) Dai, W.; Lei, Q.; Wu, G.; et al. *ACS Catal* **2020**, *10* (23), 14135–14146.
- (43) P.A. Webb; C. Orr. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1997.
- (44) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J Am Chem Soc* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (45) de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; et al. *J Colloid Interface Sci* **1966**, *21* (4), 405–414.
- (46) Jura, G.; Harkins, W. D. *J Am Chem Soc* **1944**, *66* (8), 1356–1362.

- (47) HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. *J Chem Eng Jpn* **1983**, 16 (6), 470–475.
- (48) Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem Rev* **1995**, 95 (3), 615–635.
- (49) Parry, E. P. *J Catal* **1963**, 2 (5), 371–379.
- (50) Chester, A.; Derouane, E. *Zeolite Characterization and Catalysis*. January 1, 2009.
- (51) Emeis, C. A. *J Catal* **1993**, 141 (2), 347–354.
- (52) Aufdembrink, B. A.; Dee, D. P.; Mcdaniel, P. L.; et al. *J Phys Chem B* **2003**, 107 (37), 10025–10031.
- (53) Schroeder, C.; Zones, S. I.; Hansen, M. R.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2022**, 61 (3).
- (54) Chu, C. T. W.; Chang, C. D. *J Phys Chem* **1985**, 89 (9), 1569–1571.
- (55) Woolery, G. L.; Alemany, L. B.; Dessau, R. M.; et al. *Zeolites* **1986**, 6 (1), 14–16.

Capítulo 4

Zeolita IM-17 (UOV)

4.1- Introducción

En este capítulo, se abordará la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de una zeolita de poro grande, como es la zeolita IM-17 (UOV),^{1,2} empleando hexametenimina dimetilada (HE-met) como agente director de estructura (ADE, Figura 4.1).

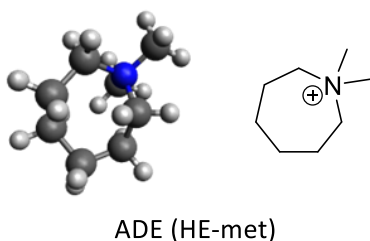


Figura 4.1- Estructura molecular de la sal de amonio cuaternario utilizada como agente director de estructura (HE-met).

Entre las estrategias adoptadas para sintetizar nuevas zeolitas de poro grande y extragrande, se encuentra el uso de ADEs, la sustitución del anión hidróxido por el anión fluoruro como agente mineralizante y la sustitución isomórfica (parcial o completa) de los átomos de aluminio y silicio por otros elementos como fósforo,³ titanio,⁴ zinc,⁵ galio,⁶ boro⁷ o germanio.⁸ En particular, el empleo de germanio ha dado resultados muy interesantes ya que, el hecho de que pueda adoptar diversas coordinaciones como los dobles anillos de 4 (d4r), ha posibilitado la formación de nuevas estructuras.^{9,10} De hecho, muchos silicatos que contienen germanio se caracterizan por la presencia de d4rs que no necesitan ser estabilizados por aniones fluoruro.^{11,12} Un ejemplo de ello son las zeolitas ITQ-15¹³ (UTL) o IM-17¹ (UOV), las cuales tienen gran potencial para ser aplicadas en el campo de la catálisis dado que se trata de zeolitas poro extragrande y grande, respectivamente.

En el caso concreto de la zeolita IM-17 (UOV), esta ha podido ser obtenida en esta tesis doctoral empleando hexametenimina dimetilada (HE-met) como ADE gracias al efecto del germanio.

4.1.1- Características estructurales

La estructura de la zeolita con tipología UOV (IM-17) presenta un sistema de canales tridimensional delimitados por anillos de 8, 10 y 12 miembros. En la estructura IM-17 aparecen ocho CBUs (Composite Building Units) diferentes, lo cual constituye una cifra récord según el Atlas de estructuras de zeolitas.¹⁴

El sistema de poros tridimensional de IM-17 está constituido por poros grandes de 12MRs y poros pequeños de 8MRs a lo largo del eje [100] (Figura 4.2a), los cuales se cruzan con poros medianos de 10MRs a lo largo del eje [001] (Figura 4.2b). Debido a la presencia de CBUs d4r intercalados, no se observa ningún canal a lo largo del eje b (Figura 4.2c).¹

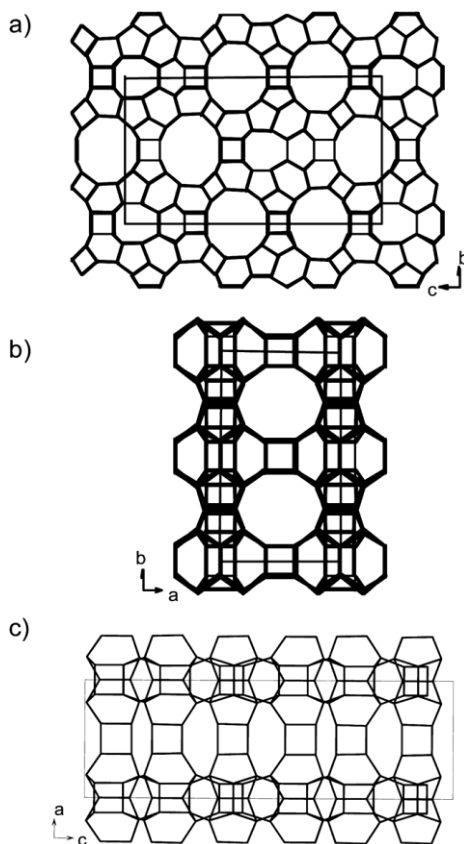


Figura 4.2- Proyecciones de la estructura IM-17 a lo largo de a) [100], b) [010] y c) [001].¹

Existen dos tipos de cavidades grandes que conectan a los canales. Una cavidad es atravesada por el canal de 12MRs a lo largo del eje [100], acompañado por dos canales de 10MRs ortogonales a lo largo del eje [001], mientras que el canal pequeño de 8MRs atraviesa la otra cavidad a lo largo de [100], intersectado por los mismos canales 10MRs. Suponiendo un radio de van der Waals para el oxígeno de 1.35 Å, el diámetro libre de las cavidades formadas es de $5.3 \times 9.9 \times 15.7$ Å y $6.1 \times 7.8 \times 15.8$ Å (Figura 4.3). Los diámetros libres de los canales elipsoidales de 12MRs y 10MRs son de 6.0×7.7 Å y 4.7×5.9 Å, respectivamente (Figura 4.4).

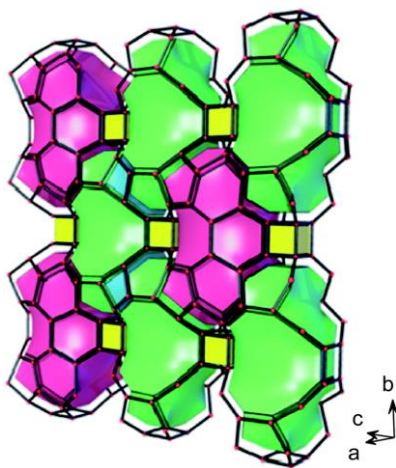


Figura 4.3- Detalle de la construcción de red de IM-17 mostrando las cavidades grandes que conectan los canales 12MRs y 10MRs (en verde) y las cavidades que conectan los canales 10MRs y 8MRs (en rosa). En amarillo se identifican las CBU d4r.¹

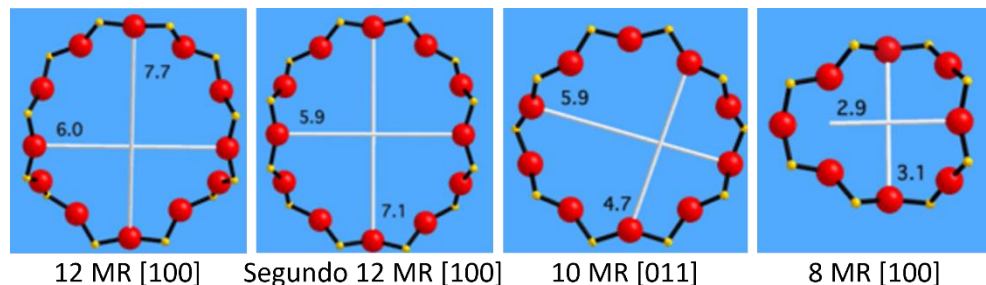


Figura 4.4- Poros que delimitan los canales de 12 miembros [100], los canales de 10 miembros [011] y los canales de 8 miembros [100], con sus dimensiones en Å.¹⁵

4.1.2- Antecedentes bibliográficos

La síntesis y la estructura de la zeolita IM-17 (UOV) fue descrita por primera vez por Jean-Louis Paillaud et al., el cual fue obtenido mediante síntesis hidrotermal empleando el catión decametonio como agente director de estructura (ADE) (Figura 4.5).^{1,2}

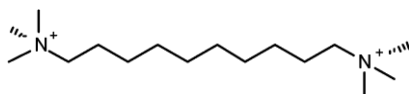
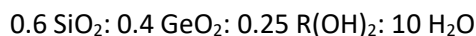


Figura 4.5- ADE basado en el catión decametonio utilizado para la síntesis de la zeolita IM-17.

En este caso, los geles de síntesis que condujeron a la cristalización de la zeolita IM-17 fueron preparados tanto en medio básico como en medio fluoruro empleando la mezcla Aerosil 200 o TEOS (fuente de silicio), óxido de germanio amorfo (fuente de germanio), ácido fluorhídrico (F- como agente mineralizante), agua desionizada y dihidróxido de decametonio como ADE. El gel de síntesis que condujo a la cristalización de la zeolita IM-17 fue homogeneizado, introducido en un autoclave de acero inoxidable y mantenido a 170 °C durante 14 días. La composición química del gel que condujo a la cristalización de la zeolita IM-17 (UOV) fue:

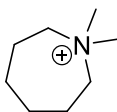


Donde R representa el catión decametonio (Figura 4.5). Cabe destacar la elevada proporción de germanio (Si/Ge=1.5) requerida para la cristalización de la zeolita IM-17, lo cual puede producir inestabilidad en la estructura cristalina después de eliminar el ADE. No obstante, se pudo demostrar la estabilidad de la estructura cristalina de la zeolita IM-17 después de ser calcinada en presencia de agua.¹⁶

4.2- Resultados

4.2.1- Síntesis de la zeolita IM-17 (UOV)

Es importante indicar que el agente director de estructura (ADE) que ha conducido a la síntesis de la zeolita IM-17 (UOV) en esta tesis doctoral, ha sido hexametenilamina dimetilada (HE-met) (Figura 4.6).



1,1-dimetilazepan-1-io

HE-met

Figura 4.6- ADE empleado en la síntesis de la zeolita con tipología UOV.

Curiosamente, si se compara el ADE utilizado en esta tesis doctoral con el descrito en la bibliografía para la síntesis de la zeolita IM-17 (Figura 4.5), se observan importantes diferencias ya que ambos son sales de amonio cuaternario, aunque el ADE utilizado en la bibliografía es una sal de diamonio lineal, mientras que el ADE utilizado en este tesis es una sal de amonio cíclica (menos flexible).

Tal como se ha comentado, inicialmente se estudió la capacidad de HE-met para dirigir la formación de estructuras zeolíticas utilizando técnicas de alta capacidad (High Throughput, HT), con las cuales es posible llevar a cabo un barrido de condiciones de síntesis muy amplio de forma simultánea, seguido de una caracterización preliminar de las muestras producidas. Esta técnica permite identificar las estructuras zeolíticas hacia las cuales dirige el ADE utilizado y en qué condiciones de síntesis específicas. Para ello, se llevó a cabo un diseño de las condiciones de síntesis de muestreo, abarcando un amplio rango de composiciones.

4.2.1.1- Técnicas de HT

De modo que, se realizó un barrido de condiciones de síntesis, empleando un sistema de multiautoclaves pequeños destinados para tal fin (sección experimental, Capítulo 3).

De este modo, se realizó un primer barrido de 45 experimentos estándar a 175 °C (448 K) durante 14 días. En ellos se varió la cantidad de agua, la introducción de varios heteroátomos (diferentes concentraciones de aluminio, boro y germanio), el agente mineralizante (OH⁻ o F⁻) y la introducción de elementos alcalinos (Na⁺ o K⁺) (Tabla 4.1).

Tabla 4.1- Barrido de condiciones de síntesis para HE-met a 175 °C durante 14 días.

T=175 °C, t = 14 días	HE-met/Si = 0.25					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si : B/Si	F=0			F=0.25		
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0		UOV	UOV			
5 : 0 : 0	-	UOV*		-		-
7 : 0 : 0	-			-	-	-
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

T=175 °C, t = 14 días	HE-met/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0				
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				

En la Tabla 4.2, se incluyen las diferentes fases obtenidas en los experimentos de HT empleando el catión HE-met.

Tabla 4.2- Diferentes fases obtenidas en los experimentos de HT y código de colores, donde cada color es asignado a una fase obtenida con HE-met.

Amorfo	Nonasil + ZSM-12	Nonasil + Impureza	IM-17 (UOV)
Nonasil	Octadecasil + polimorfo C	Octadecasil	
Beta	IM-17 + polimorfo C	Beta + nonasil	
Cuarzo	Nonasil + amorfo	MCM-22	

Como se ha comentado, la Tabla 4.1 incluye la serie de resultados obtenidos en los experimentos de HT a 175 °C durante 14 días:

- En geles de síntesis diluidos sin heteroátomos (distintos a silicio) en medio básico, se produce la cristalización de nonasil (NON),¹⁷ mientras que en geles más concentrados se obtienen fases amorfas. En medio fluoruro, con un gel de síntesis concentrado cristaliza la zeolita beta,¹⁸ mientras que con mayores relaciones de agua se obtienen fases amorfas.
- La introducción de germanio en proporciones elevadas (Si/Ge=2 o 5) en medio básico conduce a la cristalización de la zeolita IM-17 (UOV) para el caso de geles diluidos. Un gel más concentrado (Si/Ge=2 y H₂O/Si=3) conduce a la síntesis de la zeolita MCM-22 (MWW).¹⁹ A menores proporciones de germanio se produce la cristalización de nonasil con impurezas de otras fases. En medio fluoruro y geles con baja relación de agua se obtiene octadecasil (AST),²⁰ y a mayores proporciones acuosas de nuevo la zeolita MCM-22.
- La introducción de elementos trivalentes como el B o Al, tanto en medio básico como en medio fluoruro y con diferentes proporciones de agua, condujo en todos los casos a fases amorfas o a mezclas de nonasil y fases amorfas.
- La adición de elementos alcalinos (Na⁺ o K⁺, cationes con elevada relación de carga/tamaño) en el gel de síntesis, junto a heteroátomos trivalentes (B o Al) condujo en todos los casos a zeolitas ricas en nonasil (mezclas con parte amorfa, ZSM-12 (MTW)²¹ u otras impurezas).

En vista de los resultados, cabe destacar la gran capacidad de HE-met para dirigir hacia la formación del clatrasil nonasil (NON, zeolita con canales de dimensión 0). Esto hasta cierto punto puede ser lógico dada la morfología cíclica del propio ADE. Ante estos resultados y dado que la fase nonasil es una fase densa, se estudiaron condiciones de cristalización más suaves para observar si previa a la formación del nonasil se forma alguna otra fase de menor densidad. De este modo, se repitieron 25 de los experimentos anteriores, nuevamente a 175 °C (448 K) aunque durante 7 días (Tabla 4.3).

Tabla 4.3- Barrido de condiciones de síntesis para HE-met a 175 °C durante 7 días.

T=175 °C, t = 7 días	HE-met/Si = 0.25					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si	F=0			F=0.25		
2 : 0	-	-	UOV	-	-	-
5 : 0						
7 : 0	-			-	-	-
0 : 0.03	-	-	-		-	-

T=175° C, t = 7 días	HE-met/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0	-			
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de algunos de los experimentos a menor tiempo de cristalización (175 °C durante 7 días), manteniendo el código de colores de la Tabla 4.2:

- Se estudió de nuevo un gel de síntesis que condujo a la zeolita IM-17 (UOV), en medio básico, con gran proporción de germanio (Si/Ge=2) y diluido (H₂O/Si=15). De nuevo, se consiguió la síntesis de la zeolita IM-17 tras 7 días de cristalización.
- Las muestras con menores proporciones de germanio condujeron a MCM-22 en medio básico y con un gel concentrado, y a octadecasil en las mismas condiciones pero en medio fluoruro. Los geles con germanio y con mayores proporciones de agua produjeron la cristalización de fases ricas en nonasil, aunque con impurezas de ZSM-12 en algunos casos.
- La adición de elementos alcalinos a menores tiempos de cristalización llevó en todos los casos la cristalización de nonasil, o a una mezcla entre nonasil y ZSM-12.

Nuevamente, se obtuvieron mayoritariamente fases ricas en nonasil (NON). Por lo que se estudiaron condiciones de síntesis más suaves. Para ello se repitieron 30

experimentos, aunque a 160 °C (433 K) durante 7 días y empleando mayor proporción de ADE. En la Tabla 4.4 se observan los resultados de la síntesis hidrotérmica en estas condiciones:

Tabla 4.4- Barrido de condiciones de síntesis para HE-met a 160 °C durante 7 días.

T=160° C, t = 7 días	HE-met/Si = 0.5					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si : B/Si	F=0			F=0.25		
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0						
5 : 0 : 0						
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

Tal como se ha indicado, a partir de las condiciones de síntesis detalladas en la Tabla 4.4 se obtuvieron los siguientes resultados (manteniendo el código de colores de la Tabla 4.2):

- En geles de síntesis sin heteroátomos diferentes a silicio en medio básico, se produce la cristalización de nonasil en geles diluidos y de fases amorfas en geles más concentrados. En medio fluoruro, con un gel de síntesis concentrado cristaliza una mezcla entre nonasil y beta, mientras que a mayores relaciones de agua se obtiene nonasil.
- La introducción de germanio en proporciones elevadas (Si/Ge=2) en medio básico llevó a la cristalización de cuarzo, mezclas de octadecasil y polimorfo C (ITQ-17, BEC)²² y mezclas entre beta y nonasil, a relaciones acuosas Si/H₂O= 3, 7 y 15, respectivamente. No se observó la formación de IM-17. En cambio, en medio fluoruro y geles diluidos (Si/H₂O= 7 o 15) cristalizó una mezcla de polimorfo C con impurezas de la zeolita IM-17. Con geles más concentrados se obtuvo octadecasil.
- La introducción de germanio en menores proporciones (Si/Ge=5) en medio básico y geles diluidos condujo a la formación de MCM-22, mientras que en geles más concentrados a fases amorfas. En medio fluoruro y baja relación de agua, se obtuvo de nuevo octadecasil. A mayores proporciones acuosas, cristalizó nonasil con impurezas.

- La introducción de aluminio condujo en la mayoría de los casos a fases ricas en nonasil, tanto en medio básico como en medio fluoruro. En cambio, la introducción de boro en medio básico y geles concentrados ($\text{Si}/\text{H}_2\text{O}=3$ o 7) llevó a la cristalización de la zeolita MCM-22.

Cabe destacar que solo en unos pocos casos se consiguió la cristalización de la zeolita UOV (IM-17). De hecho la cristalización ocurre cuando se emplea un gel de síntesis diluido ($\text{Si}/\text{H}_2\text{O}= 7$ o 15) en presencia de germanio ($\text{Si}/\text{Ge}= 2$ o 5). Es importante indicar que la cristalinidad y pureza de esta zeolita disminuyó al reducir la cantidad de germanio.

En vista de estos resultados, se decidió centrar el estudio en maximizar la obtención de la zeolita UOV, dado que presenta una estructura con canales tridimensionales de tamaño de poro grande, y a priori puede tener interesantes aplicaciones en el campo de la catálisis.

Resumiendo, utilizando las técnicas de HT se ha podido estudiar una amplia variedad de geles de síntesis y condiciones experimentales, de forma que se han podido identificar las mejores condiciones para obtener la zeolita con tipología UOV. Por lo que, a continuación, se llevó a cabo la optimización de su síntesis.

4.2.1.2- Optimización de la síntesis de UOV

En base a los resultados obtenidos mediante las técnicas de HT se pudo concluir que las mejores condiciones para la obtención de la zeolita UOV era un medio básico con una elevada cantidad de germanio ($\text{Si}/\text{Ge}= 2$ o 5) y distintas proporciones de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}= 7$ o 15), durante 7-14 días a 175°C . A continuación, se procedió a la optimización de las condiciones de síntesis y escalado empleando autoclaves más grandes.

En principio, se intentó sintetizar la zeolita UOV empleando una menor proporción de germanio para mejorar su estabilidad. Para ello, se estudió la cinética de cristalización, llevando a cabo una serie de experimentos por triplicado en los cuales se varió únicamente la variable especificada.

- Relación de agua: para estudiar el efecto de la cantidad de agua se mantuvo en todos los casos la relación $\text{Si}/\text{Ge}=2$.

Con un gel de síntesis diluido ($H_2O/Si=15$) se obtuvo una mezcla de nonasil y IM-17. Los resultados de la cinética de cristalización mostraron que a tiempos cortos (3 días) se obtenía una mezcla de ambas fases (nonasil y IM-17) junto con material amorfo. A mayor tiempo de cristalización (7 días), se obtenía una mezcla nonasil y IM-17. Tiempos superiores a 7 días no mostraron cambios, de forma que los difractogramas fueron iguales a los obtenidos tras 7 días de síntesis.

Con geles de síntesis más concentrados ($H_2O/Si=5$) se obtuvo una mezcla de polimorfo C y IM-17. Los resultados de la cinética fueron similares a los comentados en el párrafo anterior. Es decir, a tiempos cortos (3 días) se obtuvo una mezcla de fases con parte amorfa, y a tiempos más prolongados (7 días o más) se obtuvo una mezcla de polimorfo C (ITQ-17) y IM-17.

Es importante indicar que la zeolita IM-17 (tipología UOV) se pudo sintetizar utilizando una relación acuosa intermedia ($H_2O/Si=7$), a 175 °C (448 K) y con tiempos superiores a 6 días. A tiempos cortos (3 días) se obtenía la zeolita IM-17 en formación, sin la aparición de ninguna otra fase. A tiempos largos de síntesis (más de 7 días) la estructura cristalina de la zeolita IM-17 se mantuvo estable y totalmente pura (sin la aparición de impurezas).

- Estudio de la temperatura: a temperaturas inferiores a 175 °C (150 o 160 °C), se produjo una cristalización simultánea de nonasil y IM-17. A tiempos de cristalización cortos (1-3 días) se obtuvo un material amorfo en el que se observó la aparición de los picos característicos de nonasil y de IM-17. A tiempos de síntesis más largos (> 7 días) se obtuvo una mezcla de ambas estructuras (nonasil y de IM-17). En base a estos resultados se pudo concluir que la disminución de la temperatura no aportaba ninguna ventaja porque en todos los casos la formación de nonasil competía con la cristalización de la zeolita IM-17.

A temperaturas superiores (200 °C) la cristalización de nonasil tenía lugar incluso a tiempos muy cortos (1 día). A tiempos prolongados se obtenía nuevamente nonasil puro.

- Aumento de la relación Si/Ge: la reducción de la cantidad de germanio presente en el gel de síntesis ($Si/Ge=3.5$ o 5) llevó en todos los casos a la cristalización de nonasil puro. Los estudios cinéticos de cristalización mostraron que después de 3 días se obtenía nonasil en formación, junto a parte amorfa. A

tiempos superiores a 7 días, cristalizó nonasil de forma pura. No se observó la cristalización de la zeolita IM-17 ni siquiera con disminución de la temperatura a 160 °C.

- Adición de heteroátomos trivalentes: se estudió la incorporación de elementos trivalentes (B o Al) en el gel de síntesis para obtener la zeolita UOV con propiedades ácidas.

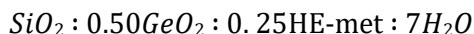
En un primer intento, se añadió directamente un precursor de aluminio (óxido de aluminio) al gel de síntesis conducente a la síntesis de la zeolita IM-17 (Si/Ge=2, H₂O/Si=7, a 175 °C). Los resultados a tiempos cortos (3 días) e incluso a tiempos superiores a 7 días, llevaron a la obtención de un material totalmente amorfo.

Dada la imposibilidad de introducir aluminio en la zeolita IM-17, se intentó introducir boro. En este caso, la cinética de cristalización demostró la cristalización de nonasil a tiempos superiores a 7 días, obteniéndose nonasil en formación a tiempos menores (3 días).

- Introducción de titanio: la introducción de Ti (Ti(OⁱPr)₄) al gel de síntesis conducente a la síntesis de la zeolita IM-17 (Si/Ge=2, H₂O/Si=7, a 175 °C), con una relación Si/Ti=60 dio lugar nuevamente a la formación de la zeolita IM-17, aunque el tiempo de cristalización se prolongó hasta 10 días. A tiempos inferiores, se obtuvo la cristalización parcial de IM-17. Esta zeolita, en la cual el Ti es incorporado mediante síntesis, será estudiada con más detalle en un apartado posterior (sección 4.2.3).

Resumiendo, no se pudo obtener la zeolita IM-17 (UOV) con una menor proporción de germanio o con heteroátomos trivalentes, por lo que se estudió la obtención de la zeolita UOV en las condiciones obtenidas en los ensayos HT:

UOV: El gel de síntesis para la zeolita UOV se preparó mezclando 12.34 g (6.25 mmol) de la solución acuosa del ADE HE-met con 1.31 g (12.5 mmol) de GeO₂ y 3.76 g (25 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 448 K (175 °C) a la presión autógena del sistema en dinámico durante 7 días. El sólido resultante, la zeolita

UOV, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

Si se comparan estas condiciones de síntesis con los antecedentes descritos en la bibliografía, se obtienen dos clara ventajas:

- a) Por un lado, se ha conseguido disminuir ligeramente la cantidad de germanio requerida en el proceso de síntesis ($\text{Si/Ge}=1.5$ hasta $\text{Si/Ge}=2$).
- b) Por otra parte, el tiempo de cristalización de la zeolita UOV se ha reducido a la mitad (de 14 a 7 días), lo cual supone un ahorro de materiales, tiempo y energía.

A continuación, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X (DRX) en polvo de la zeolita IM-17 (UOV) sintetizada y se comparó con el patrón simulado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) para la estructura UOV (Figura 4.7), verificando la coincidencia de todos los picos y la ausencia de otras señales, y confirmando de esta manera que la zeolita sintetizada presenta una estructura de tipo UOV.

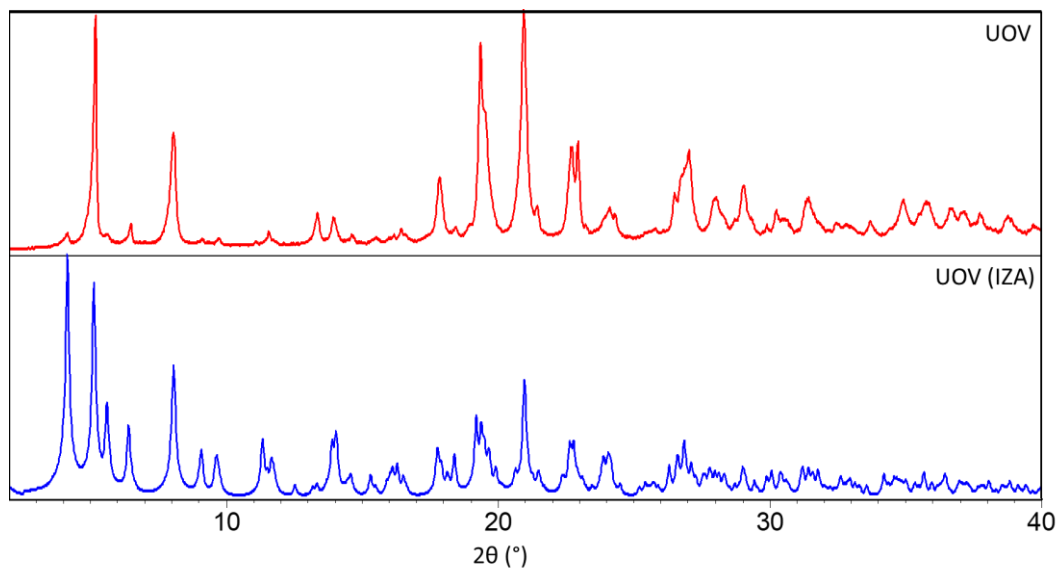


Figura 4.7- Patrones de difracción de rayos X en polvo de UOV sintetizada (rojo) y UOV simulada por la IZA (azul).

4.2.2- Tratamientos post-síntesis y caracterización de UOV

Una vez sintetizada la zeolita UOV, se comprobó la integridad del ADE ubicado en el interior de los canales y cavidades de la red zeolítica. Para ello, se caracterizó la zeolita por varias técnicas, como análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TG) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido. También se estudió la composición elemental de la zeolita sintetizada mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

Además, se estudió la estabilidad post-calcinación de la zeolita UOV por DRX. Se analizaron las propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón para obtener el área superficial, el volumen de microporo y el tamaño de poro. Mediante FESEM se observó la forma y morfología de las zeolitas. También se intentó incorporar aluminio a la zeolita UOV mediante tratamientos post-síntesis.

4.2.2.1- Análisis elemental (AE)

En los experimentos de análisis elemental obtenemos los porcentajes en peso de carbono, nitrógeno e hidrógeno presentes en la zeolita. La única fuente de estos elementos en la síntesis hidrotérmica de las zeolitas es el ADE (sal de amonio cuaternaria). Analizando estas relaciones elementales obtenidas y comparándolas con las relaciones molares de la molécula pura utilizada como ADE (HE-met, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}^+$), se puede comprobar la integridad de la molécula en el interior de la estructura zeolítica. En este caso, se observó que las proporciones elementales del ADE permanecían inalteradas después de su incorporación en la zeolita (Tabla 4.5), lo cual confirma la integridad de las moléculas orgánicas en el espacio interno de las zeolitas resultantes.

Tabla 4.5- Análisis elemental de la zeolita y relación molar de los elementos C, N y H.

Análisis elemental	%C	%H	%N	C/N	H/C	H/N
Referencia	-	-	-	8.0	2.3	18.0
UOV	9.6	2.0	1.4	7.9	2.5	20.1

4.2.2.2- Análisis termogravimétrico (TG)

En cuanto al análisis termogravimétrico, esta técnica nos permite diferenciar entre la materia orgánica y la inorgánica presente en una muestra, ya que a elevadas temperaturas la materia orgánica se calcina y elimina en forma de óxidos. Este hecho conlleva una pérdida de peso a medida que se aumenta la temperatura.

Los resultados de los análisis de TG demuestran la presencia de materia orgánica en la zeolita sintetizada. Esto se evidencia por una pérdida de peso significativa durante la calcinación de la zeolita. Para la muestra UOV, se observó una pérdida de peso del 14.0% (Figura 4.8).

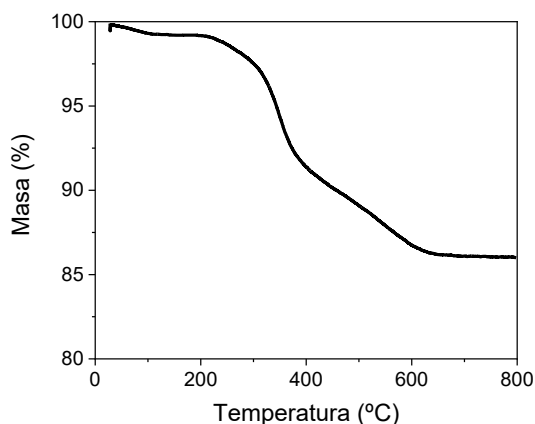


Figura 4.8- Análisis termogravimétrico de la zeolita UOV.

4.2.2.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN)

La zeolita con tipología UOV sintetizada fue caracterizada mediante la técnica de RMN con rotación de ángulo mágico (MAS-RMN) aplicada a los núcleos ^{13}C . Las señales de resonancia obtenidas provienen de los átomos de carbono del ADE, el cual se encuentra en el interior de los canales y cavidades de la zeolita.

El espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN) obtenido para la zeolita mostró una coincidencia perfecta con el espectro de ^{13}C RMN del ADE antes de su utilización en la síntesis hidrotérmica (Figura 4.9). Esta coincidencia, nos confirma la integridad y presencia del ADE dentro de las cavidades de la zeolita sintetizada (UOV).

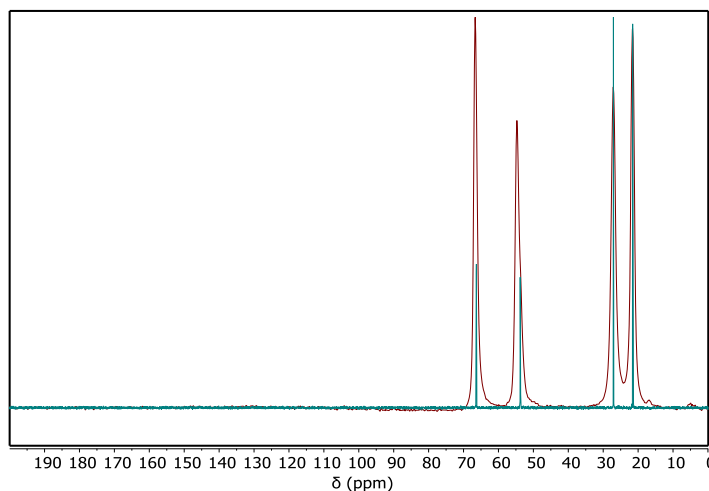


Figura 4.9- Superposición de los espectros de ^{13}C RMN del ADE antes de la síntesis hidrotérmica de las zeolitas (azul) y el espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita UOV sintetizada (rojo).

4.2.2.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)

La espectroscopia de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) es una técnica que determina la composición elemental de las zeolitas sintetizadas.

Mediante esta técnica, se cuantificaron las cantidades de silicio y germanio en las muestras. Los resultados demuestran la presencia de germanio en la zeolita, aunque no todo el germanio del gel de síntesis inicial es incorporado (Tabla 4.6). El rendimiento de incorporación de Ge fue de aproximadamente 50-60% en moles.

Tabla 4.6- Análisis químico por ICP de la zeolita UOV.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
UOV	26.56	18.18	3.8

4.2.2.5- Calcinación

Para poder emplear la zeolita UOV sintetizada es necesario eliminar las moléculas de ADE que están retenidas en el interior del sistema de canales y cavidades. Una forma fácil de eliminar este ADE consiste en someter a las zeolitas a temperaturas elevadas (calcinarlas), de manera que el ADE orgánico se descompone. Tras este proceso, la zeolita resultante debe ser estable y no sufrir amorfización o cambios estructurales tras el tratamiento térmico.

Así pues, para verificar la estabilidad de la zeolita UOV sintetizada, esta fue sometida a un tratamiento de calcinación (Figura 4.10). La pérdida de peso observada coincide con la obtenida en el análisis termogravimétrico.

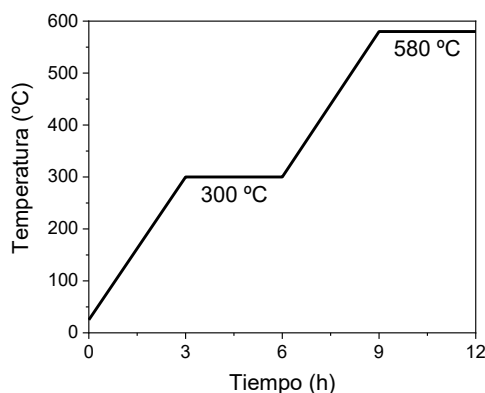


Figura 4.10- Programa de calcinación de las zeolitas.

La zeolita fue caracterizada nuevamente después del proceso de calcinación mediante difracción de rayos X en polvo (Figura 4.11). El resultado fue la obtención de la zeolita con tipología UOV inalterada, es decir, la zeolita UOV mantiene perfectamente la estructura cristalina al eliminar el ADE. Incluso 1 mes después de la calcinación la estructura se ve inalterada, por lo que se pudo confirmar la estabilidad de esta zeolitas con la humedad ambiental (aun teniendo una cantidad elevada de germanio), como se indicó anteriormente en la bibliografía.¹⁶

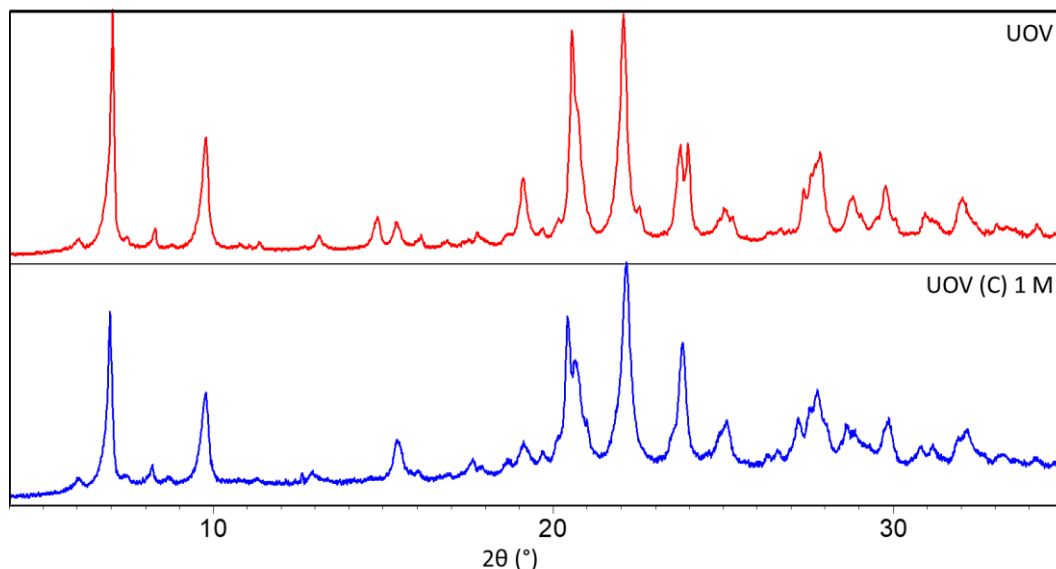


Figura 4.11- Patrones de difracción de rayos X en polvo de UOV sintetizada (rojo) y UOV 1 mes después de la calcinación (azul).

4.2.2.6- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón

Se estudiaron las propiedades texturales de la zeolita sintetizada después del proceso de calcinación. Mediante la adsorción de N_2 se determinó el área superficial y el volumen de microporo de la zeolita, y mediante la adsorción de argón se determinó el tamaño de poro de la zeolita.

A través de la adsorción de N_2 , se han determinado la isoterma de fisisorción y las propiedades texturales de la zeolita UOV. En la isoterma de fisisorción (Figura 4.12), se observa una estabilización de la cantidad de N_2 adsorbido a valores elevados de presión relativa. De acuerdo con los criterios de clasificación de la IUPAC, esto corresponde con una isoterma de fisisorción de Tipo I, indicativa de materiales microporosos.

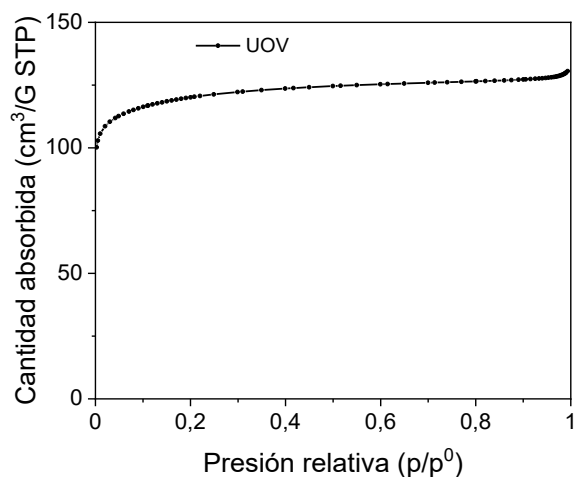


Figura 4.12- Isotherma de fisiorción de nitrógeno para la zeolita UOV.

La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporos obtenidos para la zeolita estudiada se presentan en la Tabla 4.7. Los valores obtenidos son similares a los reportados en la bibliografía ($S_{\text{BET}}=470 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{micro}}=0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$).¹

Tabla 4.7- Propiedades texturales de UOV.

	UOV
Área superficial BET (m^2/g)	469.3
Área de microporo t-Plot (m^2/g)	463.6
Volumen de microporo t-Plot (cm^3/g)	0.1898

La distribución del tamaño de poro para la zeolita UOV es de aproximadamente $6.85 \text{ \AA}$, tamaño característico para las zeolitas de tamaño de poro grande. Este valor ha sido determinado por medidas de adsorción de argón, empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe, como se muestra en la Figura 4.13.

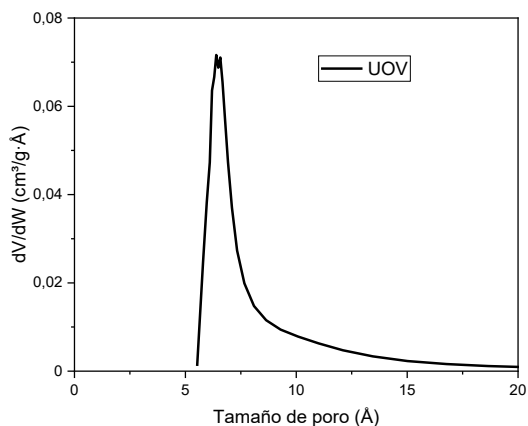


Figura 4.13- Distribución del tamaño de poro para la zeolita UOV.

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

Se empleó Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) para observar el tamaño y la morfología de los cristales de las zeolitas. Como se puede observar en la Figura 4.14, la muestra UOV está formada por esferas de 8-12 μm tamaño compuestas por cristales ortorrómbicos de unos 0.1-0.2 μm .

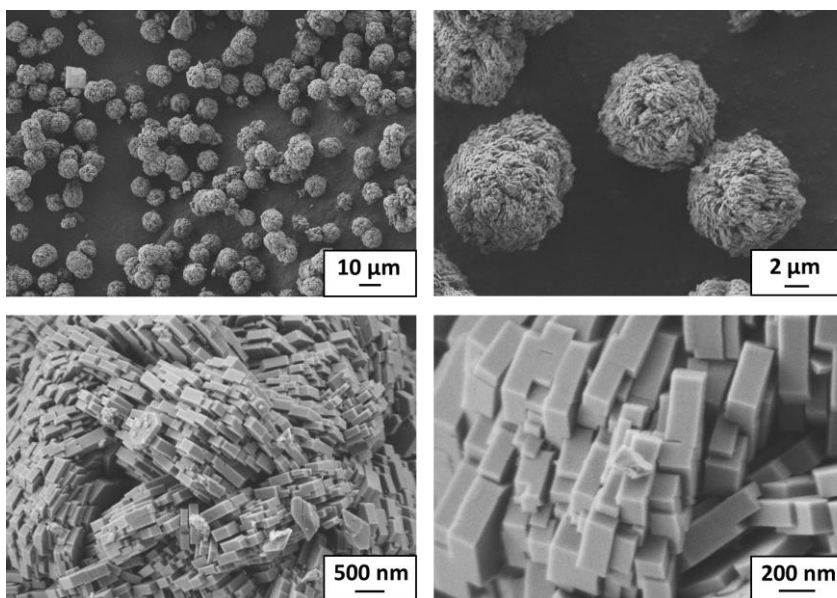


Figura 4.14- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de UOV.

4.2.2.8- Introducción de Al post-síntesis

Gracias a la estabilidad de la zeolita UOV tras calcinación, se intentaron varios experimentos post-síntesis con la intención de intercambiar germanio por aluminio. El objeto de este intercambio es doble: por un lado, aumentar la estabilidad de la zeolita al reducir la cantidad de germanio y, por otro, conferir a la zeolita actividad catalítica.

Los primeros ensayos se llevaron a cabo con la zeolita sin calcinar. Los intercambios se realizaron en autoclaves a 150 °C (algunos a 130° C) durante 24 horas, y como fuente de aluminio se utilizó el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) en disolución acuosa (5% en peso, o 8% en peso en algunos casos). En algunos ensayos también se añadió TEOS como fuente de Si. Las zeolitas intercambiadas fueron caracterizadas por DRX y se obtuvo un patrón de difracción similar a la zeolita UOV previa al proceso de intercambio, por lo que no se aprecia una amorfización de la estructura cristalina. Además, se analizó la composición elemental por ICP. Los resultados mostraron una relación Si/Ge ligeramente inferior ($\text{Si/Ge}=4-6$) a la obtenida para la zeolita UOV antes del intercambio ($\text{Si/Ge}=3.8$) y una elevada incorporación de Al ($(\text{Si+Ge})/\text{Al}=5-10$). Según estos resultados, la incorporación del aluminio es muy superior a la eliminación de germanio, por lo que se sustitución isomórfica posiblemente no fue efectiva. Para comprobar el estado de coordinación del aluminio, las zeolitas se caracterizaron por RMN de aluminio (^{27}Al RMN-MAS). Como resultado se obtuvo que la mayor parte del aluminio se encontraba en forma de óxido de aluminio, es decir, no incorporado en la red zeolítica. Por este motivo, los intercambios posteriores se probaron con la zeolita calcinada.

Se estudiaron intercambios con autoclaves a 150 °C durante 24 horas, y como fuente de aluminio se utilizó el nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) en disolución acuosa (5% en peso) o nitrato de aluminio en disolución de ácido clorhídrico 0.1M (5% en peso). Las zeolitas resultantes se caracterizaron por DRX, pero se observó una amorfización de la estructura cristalina.

Debido a la destrucción de la estructura tras el proceso de intercambio, se decidió reducir la temperatura de los intercambios y cambiar el uso de autoclaves por matraces de fondo redondo. Se estudiaron intercambios con nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) en disolución acuosa (5% en peso) a 80 °C durante 24 horas, pero se produjo amorfización de la zeolita (DRX). Se disminuyó de nuevo la temperatura de

intercambio a 50 °C durante 4 horas, pero el resultado fue el mismo, la destrucción de la estructura UOV. Como última medida, se probó el intercambio a temperatura ambiente durante 24 horas, con idéntico resultado.

Por último, se trató de evitar el uso de agua llevando a cabo el intercambio con nitrato de aluminio (5% en peso) en etanol anhidro. Se realizaron intercambios a temperatura ambiente y a 50 °C durante 4 horas, pero como resultado se obtuvo amorfización de la zeolita.

En resumen, no se consiguió la introducción de aluminio mediante tratamiento post-síntesis para la zeolita UOV.

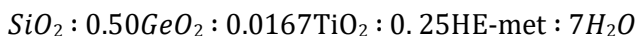
4.2.3- Zeolita Ti-UOV

Como se ha comentado anteriormente, se ha conseguido incorporar titanio en la zeolita IM-17 (UOV) mediante síntesis directa. A continuación, se expondrá el método de síntesis, la caracterización del material y la actividad catalítica de la zeolita Ti-UOV sintetizada.

4.2.3.1- Síntesis de la zeolita Ti-UOV

La zeolita Ti-UOV se obtuvo en las mismas condiciones que la zeolita UOV, pero añadiendo al gel de síntesis isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) con una relación Si/Ti=60:

Ti-UOV: El gel de síntesis para la obtención de la zeolita Ti-UOV se preparó mezclando 12.34 g (6.25 mmol) de la solución acuosa del ADE HE-met con 1.31 g (12.5 mmol) de GeO_2 , 3.76 g (25 mmol) de LUDOX y 0.118 g (0.42 mmol) de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$). La mezcla se agitó hasta que se alcanzó la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 448 K (175 °C) a la presión autógena del sistema dinámico durante 10 días. El sólido resultante, la zeolita **Ti-UOV**, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

A continuación, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X (DRX) en polvo de la zeolita sintetizada y se comparó con el obtenido para la zeolita UOV y con el patrón simulado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) para la estructura UOV (Figura 4.15), verificando la coincidencia de todos los picos y la ausencia de otras señales, confirmando de esta manera que la zeolita sintetizada presenta una estructura de tipo UOV.

Por lo que, utilizando este nuevo método de síntesis, se ha conseguido por primera vez la síntesis directa de la zeolita con tipología UOV con titanio incorporado, que puede ser usada como un potencial catalizador ácido de Lewis.

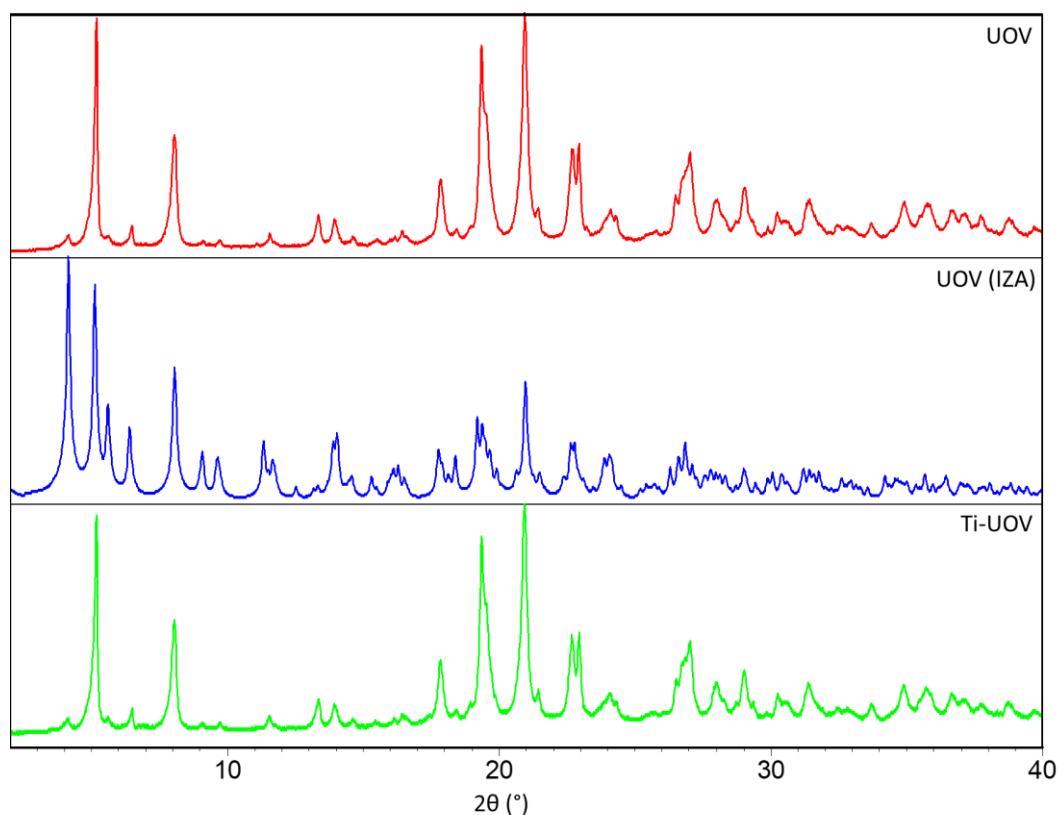


Figura 4.15- Patrones de difracción de rayos X en polvo de UOV sintetizada (rojo), UOV simulada por la IZA (azul) y Ti-UOV sintetizada (verde).

4.2.3.2- Caracterización de la zeolita Ti-UOV

Después de la síntesis hidrotermal de la zeolita Ti-UOV, se comprobó la integridad del ADE ubicado en el interior de los canales y cavidades de la red zeolítica. Para ello, se caracterizaron las zeolitas por varias técnicas, como análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TG) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido. Los resultados para el análisis elemental (AE, C/N=8.0, H/C=2.4, H/N=19.5), análisis termogravimétrico (TG, pérdida de peso del 14.5%) y resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN) fueron muy similares a los obtenidos para la zeolita UOV sin titanio. Esto nos confirma la estabilidad del ADE en el interior de la zeolita, al igual que para el caso de la zeolita UOV.

También se estudió la proporción elemental real de las zeolitas sintetizadas mediante ICP-AES. Se cuantificaron las cantidades de silicio, germanio y titanio en las muestras. Los resultados demuestran la presencia de germanio y titanio en la muestra, aunque no todo el germanio y titanio del gel de síntesis inicial es incorporado (Tabla 4.8). El rendimiento de incorporación de Ge fue de aproximadamente 50-60% en moles y el de titanio de aproximadamente el 40-50% en moles.

Tabla 4.8- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Ti	Si/Ge	(Si+Ge)/Ti
UOV	26.56	18.18	-	3.8	-
Ti-UOV	24.83	18.15	0.40	3.5	137.2

Además, se estudió la estabilidad post-calcinación de la zeolita Ti-UOV. Para ello, la zeolita Ti-UOV fue sometida a un tratamiento de calcinación (Figura 4.10). La zeolita fue caracterizada nuevamente después del proceso de calcinación mediante difracción de rayos X en polvo (Figura 4.16). El resultado mostró que la zeolita Ti-UOV era estable ya que mantenía la estructura cristalina inalterada al eliminar el ADE, incluso 1 mes después de la calcinación por lo que se pudo confirmar la estabilidad de esta zeolita frente a la humedad ambiental (aun teniendo una cantidad elevada de germanio).

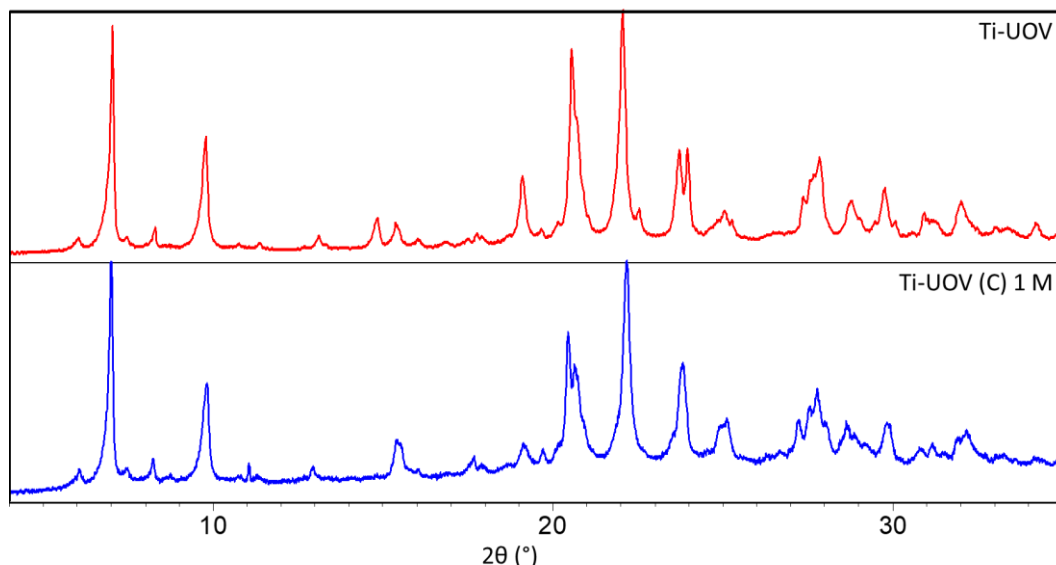


Figura 4.16- Patrones de difracción de rayos X en polvo de Ti-UOV sintetizada (rojo) y Ti-UOV 1 mes después de la calcinación (azul).

A continuación, se estudiaron las propiedades texturales de la zeolita Ti-UOV después del proceso de calcinación. Mediante la adsorción de N_2 se determinó el área superficial y el volumen de microporo de la zeolita, y mediante la adsorción de argón se determinó el tamaño de poro de la zeolita. La isoterma de fisisorción de nitrógeno fue análoga a la obtenida para la zeolita UOV. La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporos obtenidos para las zeolitas estudiadas se presentan en la Tabla 4.7. Los valores obtenidos fueron similares a los reportados en la bibliografía ($S_{BET}=470 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{micro}}=0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$).¹

Tabla 4.9- Propiedades texturales de UOV y Ti-UOV.

	UOV	Ti-UOV
Área superficial BET (m^2/g)	469.3	419.5
Área de microporo t-Plot (m^2/g)	463.6	411.0
Volumen de microporo t-Plot (cm^3/g)	0.1898	0.1668

La distribución del tamaño de poro para las zeolitas UOV y Ti-UOV es muy similar, de aproximadamente $6.85 \text{ \AA}$ para ambos casos, tamaño característico para las

zeolitas de tamaño de poro grande. Este valor ha sido determinado por medidas de adsorción de argón, empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe.

Mediante FESEM, se observó la misma morfología y tamaño para la zeolita Ti-UOV que la observada para la zeolita sin titanio (Figura 4.17, esferas de 8-12 μm tamaño compuestas por cristales ortorrómbicos de unos 0.1-0.2 μm). La muestra Ti-UOV también se caracterizó utilizando Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) acoplada con FESEM. Se realizó un mapeo de una porción de la zeolita, revelando una distribución completamente homogénea de titanio en toda la estructura zeolítica y la no presencia de impurezas en forma de óxido de titanio (Figura 4.18).

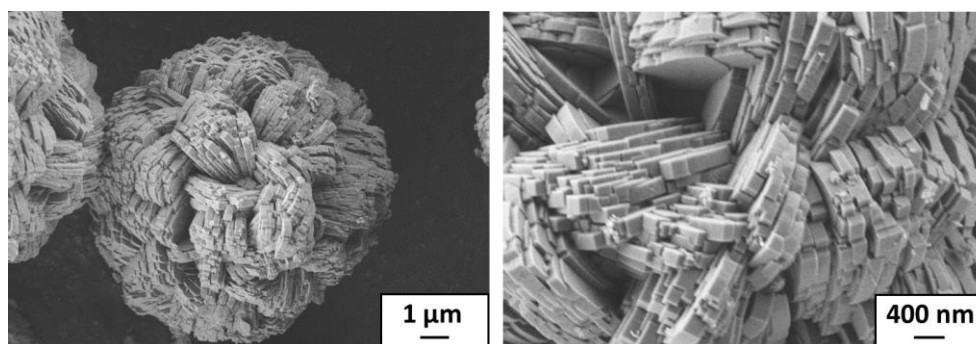


Figura 4.17- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de Ti-UOV.

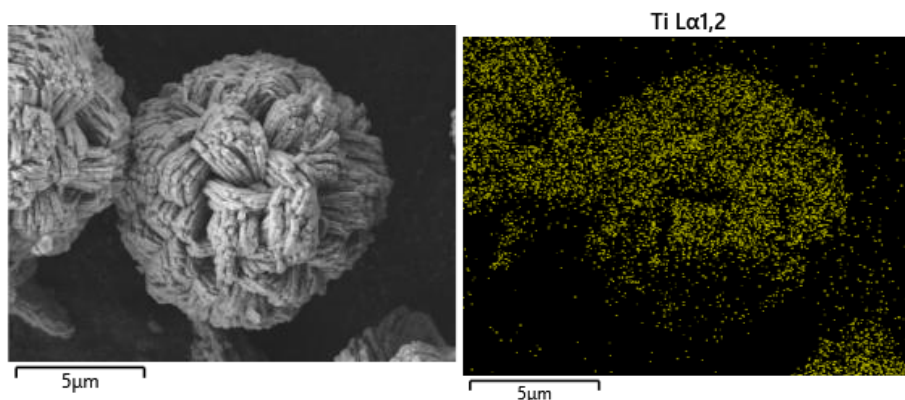


Figura 4.18- Mapeo de EDX acopladas a FESEM de Ti-UOV.

4.2.3.2.1- Espectroscopia de UV-visible de reflectancia difusa

Para verificar la incorporación de titanio en la red de la zeolita se empleó la espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible. Esta técnica permite diferenciar entre varias coordinaciones de titanio. La coordinación tetraédrica indicativa de la introducción de titanio en la estructura de la zeolita se señala alrededor de 200-220 nm. La coordinación octaédrica se observa alrededor de 270 nm, y la presencia de óxido de titanio se puede identificar por una señal alrededor de 330 nm.

Como se evidencia en el espectro UV (Figura 4.19), se observa un pico alrededor de 200-220 nm para la zeolita Ti-UOV, indicando que el titanio está coordinado tetraédricamente dentro de la estructura de la zeolita.

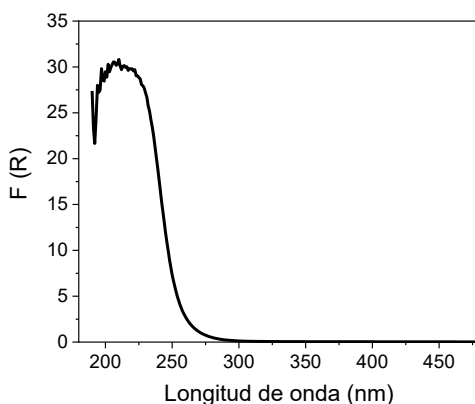


Figura 4.19- Espectros de UV de reflexión difusa de Ti-UOV.

4.2.3.3- Actividad catalítica de Ti-UOV

Dada la incorporación del titanio en la zeolita, el material sintetizado Ti-UOV se presenta como candidato prometedor para el uso como catalizador heterogéneo, como ácido de Lewis. La eficacia catalítica se evaluó en una reacción de reordenamiento como es la transposición de Beckmann (Figura 4.20).^{23,24}

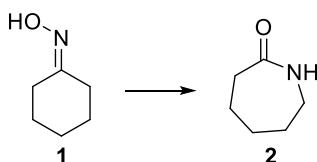


Figura 4.20- Esquema de reacción de la transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona (1) para la obtención de caprolactama (2).

4.2.3.3.1- Transposición de Beckmann

Como se ha explicado, las zeolitas son silicatos constituidos por canales y cavidades de dimensiones moleculares de diferentes volúmenes y formas.²⁵ Estos huecos internos actúan como hospedadores de moléculas orgánicas. En este contexto, la existencia de interacciones covalentes y no covalentes entre las moléculas adsorbidas en el espacio libre intracristalino y la estructura de la zeolita ha demostrado ser el origen de efectos de confinamiento, que rigen el comportamiento de las zeolitas como adsorbentes y catalizadores.²⁶

De hecho, estas interacciones pueden favorecer la adsorción de ciertas moléculas en comparación con otras, la estabilización de ciertos intermedios y estados de transición, y aumentar la probabilidad de reacciones bimoleculares.^{27,28} De este modo, las diferentes características porosas y estructurales internas pueden hacer que una zeolita se convierta en un reactor a medida para una reacción específica.

En este contexto, notamos que la caprolactama **2** es muy similar en forma al derivado del hexametenilmina utilizado como agente director de estructura durante la síntesis de la zeolita Ti-UOV (Figura 4.21).

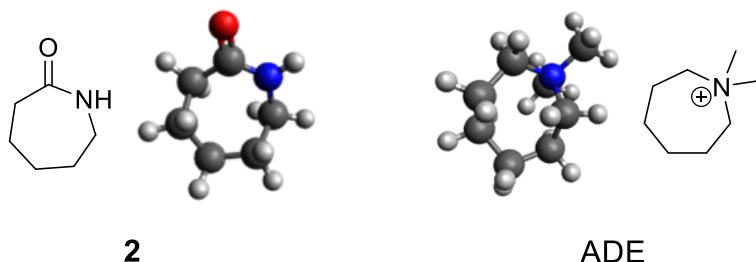


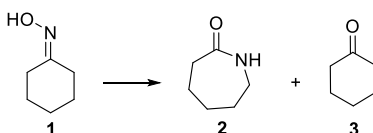
Figura 4.21- Estructuras moleculares comparativas del compuesto **2** y la sal de amonio cuaternario utilizada como agente director de estructura en la síntesis de la zeolita Ti-UOV.

Por esta razón, en una primera aproximación se asumió que la serie de interacciones no covalentes entre el compuesto **2** y los canales internos de la zeolita Ti-UOV podría ser similar a las interacciones existentes entre el ADE en la estructura interna de la zeolita que contiene Ti (Figura 4.21). Este hecho nos llevó a hipotetizar que la transposición de Beckmann de la oxima de la ciclohexanona **1** para formar la ϵ -caprolactama **2** podría estar altamente favorecida dentro de las cavidades de la zeolita Ti-UOV en comparación con otros catalizadores o zeolitas que contienen Ti.

La caprolactama es una molécula clave en la síntesis de nylon, y se utiliza para fabricar fibras sintéticas, plásticos, revestimientos y poliuretanos, por lo que tiene un interés industrial elevado.

Con esta premisa, se llevó a cabo la reacción de transposición de la oxima de la ciclohexanona **1** a caprolactama **2** en presencia de Ti-UOV y en presencia de otra zeolita de poro grande con Ti, a modo comparativo. La Tabla 4.10 recoge los resultados catalíticos más importantes obtenidos durante la síntesis de **2** en presencia de diferentes zeolitas con una proporción Si/Ti similar.

Tabla 4.10- Parámetros catalíticos obtenidos durante la reacción de transposición de la oxima de ciclohexanona (**1**) a caprolactama (**2**).^a



Catalizador	Si/M	Conversión(%) ^b	Selectividad(%) ^b 2:3	r_o (mol/min)	TON ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
--	-	39	43	$4.7 \cdot 10^{-7}$	-	-
Ti-UOV	137	95	81	$1.7 \cdot 10^{-5}$	92	233
Ti-β (F)	127	74	60	$3.5 \cdot 10^{-6}$	72	42

a) Condiciones de reacción: oxima de ciclohexanona (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador (1% mol), 12 bar de N₂, 170 °C; b) Los valores de conversión y selectividad (%) se calcularon por CG después de 24 horas de reacción, c) TON: calculado como mol de producto / mol de metal; d) TOF calculado como r_o / mol de metal.

En principio, se llevó a cabo una reacción en ausencia de catalizador, mostrando que la reacción tenía lugar con bajos valores de conversión y selectividad hacia el compuesto **2** (entrada 1, Tabla 4.10). Los resultados para la zeolita Ti-UOV fueron muy superiores a los obtenidos con la zeolita de poro grande dopada con Ti, Ti-β,²⁹ por lo que se refiere al valor de TOF (el cual fue más de 5 veces superior con la zeolita Ti-UOV).

La Figura 4.22 muestra gráficamente la evolución de la reacción de transposición de la oxima de la ciclohexanona **1** con el tiempo, para la reacción catalizada con Ti-UOV.

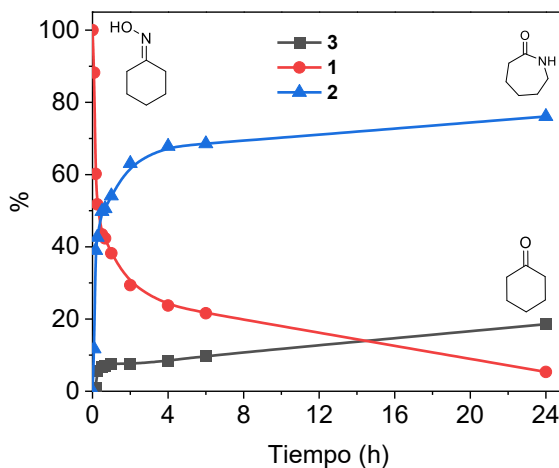


Figura 4.22- Evolución de la conversión de **1** (rojo, ●) y rendimientos de caprolactama **2** (azul, ▲) y ciclohexanona **3** (gris, ■) con el tiempo (h) durante la reacción de transposición. Condiciones de reacción: oxima de ciclohexanona (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), Ti-UOV 1% mol de Ti.

Como se puede deducir del gráfico, la reacción prácticamente se completó en menos de 4 horas. Diferentes hipótesis pueden justificar este resultado. Por un lado, una ubicación estructural diferente de Ti en cada una de estas estructuras y, por lo tanto, diferentes propiedades electrónicas, mientras que por otro lado, podría haber un patrón de reconocimiento molecular dentro de las cavidades de la zeolita Ti-UOV en comparación con cualquier otra zeolita. Como se mencionó anteriormente, esto podría deberse principalmente a una coincidencia estructural entre la forma de los huecos internos de la zeolita y algún estado de transición o intermedio clave que llevaría al producto final **2**.^{30,31}

Se necesitan llevar a cabo estudios experimentales adicionales y exhaustivos junto con cálculos teóricos precisos y para profundizar en la contribución energética real de cada uno de estos parámetros a la energía total del sistema molécula orgánica/zeolita.

4.2.3.3.2- Estabilidad del catalizador post-reacción

El catalizador usado en la reacción de transposición de Beckmann (condiciones de presión y temperatura más severas, 24 horas a 12 bares de presión de N_2 y $170\text{ }^{\circ}\text{C}$) se centrifugó, lavó y se volvió a caracterizar por difracción de rayos X (DRX). Como se puede observar en la Figura 4.23, la zeolita utilizada conserva su estructura cristalina. Debido a esta estabilidad, es posible la reutilización de las zeolitas en otros procesos catalíticos o incluso ser usadas en procesos industriales en continuo.

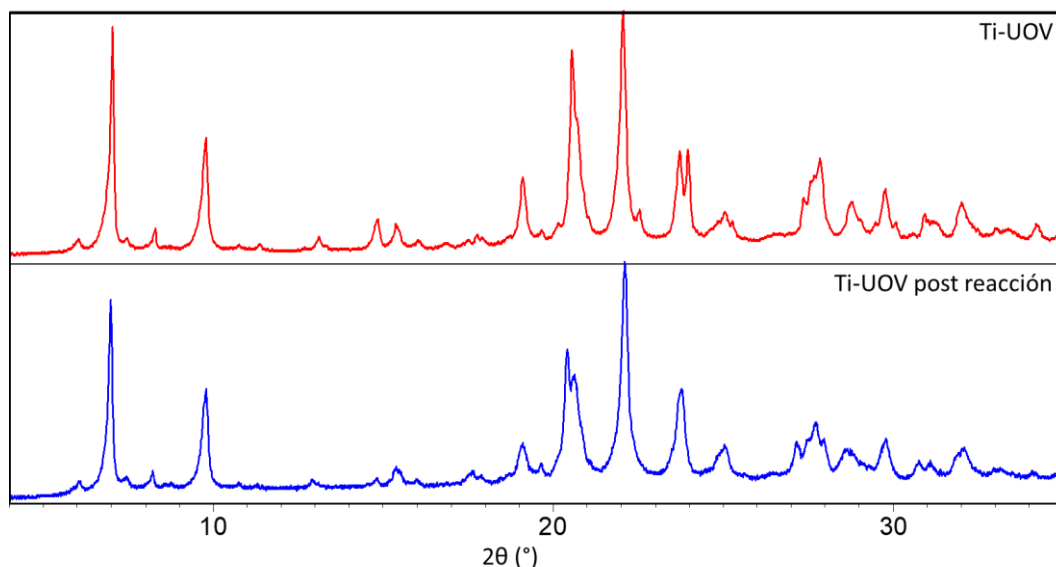


Figura 4.23- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Ti-UOV (rojo) y Ti-UOV después de la reacción (azul).

4.3- Conclusiones

Se ha estudiado la utilización de un derivado de hexametenimina como agente director de estructura para la síntesis hidrotermal de zeolitas. Tras el amplio estudio, se consiguió sintetizar zeolitas con tipología UOV gracias a la utilización de germanio en el gel de síntesis. Las claras ventajas de este nuevo método de síntesis es que el ADE utilizado es fácilmente accesible. Además, la síntesis hidrotermal de

la zeolita UOV descrita en esta tesis requiere tiempos de cristalización y cantidades de germanio menores que los métodos descritos en la bibliografía.

El hecho de obtener la zeolita UOV con elevado proporción de germanio tiene unas ventajas y unas desventajas. Como ventaja se encuentra la posibilidad de utilizar estas zeolitas en procesos ADOR (assembly-disassembly-organisation-reassembly) para obtener otras estructuras.^{32,33} Como desventaja encontramos la posible inestabilidad de la estructura cristalina al eliminar el ADE, aunque se comprobó la completa estabilidad de la estructura UOV tras la calcinación del ADE. Además, se ha conseguido introducir titanio en la estructura UOV mediante síntesis directa, este hecho nos permite sintetizar catalizadores con acidez de Lewis totalmente estables.

La actividad catalítica de la zeolita Ti-UOV sintetizada fue probada en una reacción de interés industrial, como es la síntesis de ϵ -caprolactama (reacción con un producto muy similar al ADE utilizado para la síntesis de la zeolita), mostrando actividad y comprobándose su estabilidad después de la reacción.

4.4- Referencias bibliográficas

- (1) Lorgouilloux, Y.; Dodin, M.; Mugnaioli, E.; et al. *RSC Adv* **2014**, 4 (37), 19440–19449.
- (2) Yannick Lorgouilloux, L.; Jean Louis Paillaud, M.; Philippe Caullet, I.; et al. US8361436, 2010.
- (3) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; et al. *J Am Chem Soc* **1982**, 104 (4), 1146–1147.
- (4) Chapman, D. M.; Roe, A. L. *Zeolites* **1990**, 10 (8), 730–737.
- (5) Annen, M. J.; Davis, M. E.; Higgins, J. B.; et al. *J Chem Soc Chem Commun* **1991**, No. 17, 1175–1176.
- (6) Giannetto, G.; Papa, J.; Perez, J.; et al. *Zeolites* **1994**, 14 (7), 549–552.
- (7) Vortmann, S.; Marler, B.; Gies, H.; et al. *Microporous Mater* **1995**, 4 (2), 111–121.
- (8) Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; et al. *J Phys Chem B* **2002**, 106 (10), 2634–2642.
- (9) Caullet, P.; Paillaud, J.-L.; Simon-Masseron, A.; et al. *CR Chim* **2005**, 8 (3–4), 245–266.
- (10) O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem Eur J* **1999**, 5 (10), 2796–2801.
- (11) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; et al. *Nature* **2002**, 418 (6897), 514–517.
- (12) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; et al. *Nature* **2006**, 443 (7113), 842–845.
- (13) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; et al. *Chem Commun* **2004**, No. 12, 1356–1357.

- (14) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H.; et al. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007.
- (15) https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=UOV.
- (16) Bats, N.; Harbuzaru, B. FR2019-11340, 2021.
- (17) Marler, B.; Dehnhostel, N.; Eulert, H.-H.; et al. *J Inclusion Phenom* **1986**, 4 (4), 339–349.
- (18) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1988**, 8 (6), 446–452.
- (19) Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; et al. *Science (1979)* **1994**, 264 (5167), 1910–1913.
- (20) Michael Bennett, J.; Kirchner, R. M. *Zeolites* **1991**, 11 (5), 502–506.
- (21) LaPierre, R. B.; Rohrman, A. C.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1985**, 5 (6), 346–348.
- (22) Conradsson, T.; Dadachov, M. S.; Zou, X. D. *Microporous Mesoporous Mater* **2000**, 41 (1), 183–191.
- (23) Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J.; et al. *Zeolites* **1991**, 11 (6), 593–597.
- (24) Khayyat, S. A.; Selvin, R.; Umar, A. *J Nanosci Nanotechnol* **2017**, 17 (3), 2170–2176.
- (25) Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem Mater* **1992**, 4 (4), 756–768.
- (26) Gounder, R.; Iglesia, E. *Chem Comm* **2013**, 49 (34), 3491–3509.
- (27) Li, X.; Sun, Q.; Li, Y.; et al. *J Phys Chem C* **2014**, 118 (43), 24935–24940.
- (28) Gounder, R.; Iglesia, E. *Acc Chem Res* **2012**, 45 (2), 229–238.
- (29) Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; et al. *Chem Commun* **1996**, No. 20, 2367–2368.

- (30) Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; et al. *Science (1979)* **2017**, 355 (6329), 1051–1054.
- (31) Marqués, B.; Leiva, S.; Cantín, A.; et al. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Gédéon, A., Massiani, P., Babonneau, F., Eds.; Elsevier, 2008; Vol. 174, pp 249–252.
- (32) Kasneryk, V.; Shamzhy, M.; Opanasenko, M.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2017**, 56 (15), 4324–4327.
- (33) Kasneryk, V.; Shamzhy, M.; Opanasenko, M.; et al. *Dalton Trans* **2018**, 47 (9), 3084–3092.

Capítulo 5

Zeolita ITQ-15 (UTL)

5.1- Introducción

Debido a los buenos resultados obtenidos al usar un derivado de hexametenimina como ADE (ver capítulo 4), se decidió sintetizar otros derivados de esta amina comercial para comprobar si este cambio estructural en la molécula orgánica inducía la cristalización de zeolitas con tipología UOV en mejores condiciones (capítulo 4) o incluso la cristalización de nuevas fases. Para ello se utilizaron diferentes agentes alquilantes (yoduro de etilo y yoduro de n-propilo), con objeto de obtener los derivados de hexametenimina HE-et y HE-pr (Figura 5.3).

Sorprendentemente, el empleo de estas dos moléculas como ADEs (HE-et y HE-pr) condujo a la cristalización de la zeolita de poro extragrande ITQ-15 (UTL).^{1,2} Posteriormente, mediante distintos tratamientos post-síntesis, se realizó una sustitución isomórfica de Ge por Si, Ti, Sn o Zr.

Por otra parte, se llevó a cabo un estudio comparativo de actividad catalítica entre la zeolita ITQ-15 (UTL) obtenida mediante esta vía, y una segunda zeolita con tipología UTL obtenida por otra vía sintética distinta empleando otro ADE.³

A continuación, se describen los detalles estructurales más característicos de la zeolita ITQ-15 (UTL). En principio, la zeolita ITQ-15 (tipología UTL) posee un sistema de canales formado por poros de 14x12MR y fue descrita en la literatura de patentes^{4,5} como zeotipo UTL.^{1,2} Se trata de un material con poro extra grande, una cualidad muy apreciada a nivel de catálisis debido a sus potenciales aplicaciones en este campo.^{6,7} Algunas reacciones catalizadas por esta zeolita han sido: hidroisomerización de n-decano,⁸ la acilación del p-xileno con cloruro de bencilo y la transposición de Beckmann de la oxima de 1-indanona.⁹

Hasta la fecha, se han sintetizado algunas estructuras de poro extragrande en forma de germanosilicatos. Estos materiales presentan dos inconvenientes: el coste del germanio y la inestabilidad hidrotérmica, que por lo general suelen mostrar los materiales con una relación Si/Ge inferior a 20.

Teniendo en cuenta estos datos, en este apartado se abordará la síntesis, caracterización y modificación química de la zeolita de poro extragrande (14 MR)

ITQ-15 (UTL) para conseguir aumentar su estabilidad, con objeto de emplearla como catalizador en reacciones de acetalización (síntesis de solketal).

5.1.1- Característica estructurales

La zeolita con tipología UTL (ITQ-15) presenta un sistema de canales bidireccional, con canales interconectados delimitados por anillos de tamaño de poro extra grande (14 MR) y poro grande (12 MR) (Figura 5.1). El sistema de canales de poro extra grande es paralelo al eje cristalográfico c, mientras que el sistema de canales de anillos grandes se encuentra a lo largo del eje cristalográfico b. La zeolita UTL no presenta microporosidad a lo largo del eje cristalográfico a.

Su estructura zeolítica puede describirse como la superposición de láminas en la dirección del eje cristalográfico a, conectadas entre sí por unidades D4R.

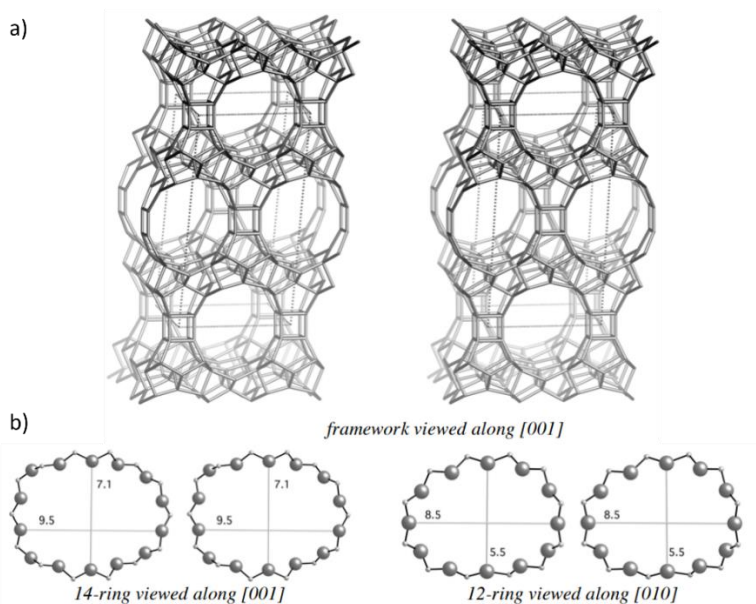


Figura 5.1- a) Vista de la estructura UTL a lo largo del eje cristalográfico c. b) Poros de los canales de 14 miembros en el eje c, y poros de los canales de 12 miembros en el eje b, con sus dimensiones en Å.¹⁰

5.1.2- Antecedentes bibliográficos

Como se ha comentado, la estructura de la zeolita ITQ-15 fue descrita y publicada simultáneamente por dos grupos de investigación en el año 2004.^{4,5} El código asignado por la IZA para esta estructura en concreto fue UTL.^{1,2}

De este modo, la zeolita ITQ-15 fue sintetizada en medio básico empleando un ADE en forma de amonio cuaternario (Figura 5.2 a) con relación ADE/(Si+Ge)=0.5 y una cantidad de agua de $H_2O/(Si+Ge)=10$. Además, se añadió al gel de síntesis germanio con una relación Si/Ge=8 y aluminio con una relación (Si+Ge)/Al=67. El tiempo de síntesis fue de 18 días a 448 K (175 °C).¹

Esta misma estructura (zeolita IM-12) fue sintetizada por el grupo de Paillaud en medio básico empleando un ADE en forma de amonio cuaternario (Figura 5.2 b) con relación ADE/(Si+Ge)=0.25 y una cantidad de agua de $H_2O/(Si+Ge)=25$. El gel de síntesis contenía germanio con una relación Si/Ge=5. No se añadió aluminio, aunque se indica que es posible su incorporación. El tiempo de síntesis fue de 6 días a 443 K (170 °C).²

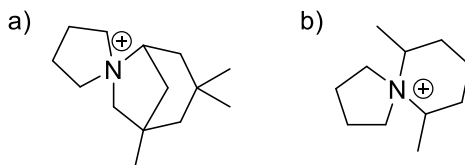


Figura 5.2- ADEs utilizados para la síntesis de: a) ITQ-15, b) IM-12.

En ambos casos (ITQ-15 y IM-12), se pudo determinar que el germanio estaba localizado exclusivamente en las unidades D4R.^{11,12}

5.2- Resultados

5.2.1- ADEs derivados de hexametenimina: HE-et y HE-pr

Tal como se ha comentado, los agentes directores de estructura (ADEs) que han conducido a la síntesis de la zeolita ITQ-15 (UTL) han sido los cationes hexametenimina dietilada (HE-et) y hexametenimina dipropilada (HE-pr) (Figura 5.3).

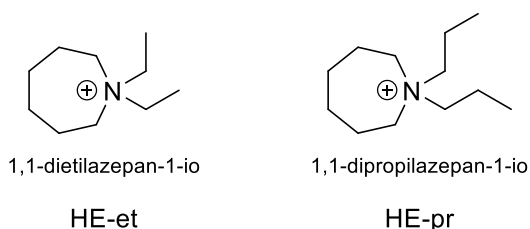


Figura 5.3- ADEs utilizados en la síntesis de las zeolitas con tipología UTL.

Si se comparan estos ADEs (HE-et y He-pr) con los descritos previamente en la bibliografía (Figura 5.2), se observa que todos ellos son sales de amonio cuaternario en las que el N se encuentra formando parte de anillos saturados (considerados flexibles). La diferencia estructural más llamativa entre ellos se encuentra a nivel de los sustituyentes del nitrógeno, que en el caso de los ADEs utilizados en esta tesis doctoral son cadenas alifáticas lineales, mientras que en los descritos en la bibliografía se trata de cadenas alifáticas cíclicas.

La ventaja de utilizar los ADEs descritos en esta tesis radica en que las sales de amonio derivadas de la hexametenimina no requieren procesos sintéticos costosos. Esto se considera una ventaja significativa respecto a la utilización de ADEs más complejos y caros (como los descritos en la bibliografía).

En un principio se estudió la capacidad de los ADEs de la Figura 5.3 para dirigir la formación de estructuras zeolíticas utilizando técnicas de alta capacidad (High Throughput, HT, tal como se había hecho en el capítulo anterior) con objeto de llevar a cabo de manera simultánea múltiples experimentos, y realizar una caracterización muy preliminar de las muestras producidas. Esta técnica permitió

identificar rápidamente las estructuras zeolíticas hacia las cuales dirigían los ADEs sintetizados, así como las condiciones de síntesis más favorables para las distintas fases obtenidas.

5.2.1.1- HE-et como ADE

5.2.1.1.1- Técnicas de HT con HE-et como ADE

Se realizó un análisis de la capacidad de HE-et como agente director de estructuras en la síntesis de zeolitas llevando a cabo un barrido de condiciones de síntesis. Los ensayos se realizaron en multiautoclaves pequeños.

Primeramente, se realizó un barrido estándar de 45 experimentos, que se mantuvieron a 175 °C (448 K) durante 14 días. En ellos se varió la cantidad de agua, la introducción de varios heteroátomos (aluminio, boro y germanio, a diferentes concentraciones), el agente mineralizante y la introducción de elementos alcalinos (Tabla 5.1).

Tabla 5.1- Barrido de condiciones de síntesis para HE-et a 175 °C durante 14 días.

T=175 °C, t = 14 días	HE-et/Si = 0.25					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si : B/Si	F=0			F=0.25		
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0			UTL			
5 : 0 : 0	-			-		-
7 : 0 : 0	-			-	-	-
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

T=175 °C, t = 14 días	HE-et/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0				
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				

En la Tabla 5.2, se detalla el código de colores que representa a cada fase obtenida en los experimentos de HT.

Tabla 5.2- Código de colores, cada color representa a una fase obtenida para HE-et.

ZSM-12	Polimorfo C	ZSM-12 + beta	ITQ-15 (UTL)
ZSM-12 + impureza	Polimorfo C + ZSM-12	ZSM-12 + beta + amorfo	Beta
Amorfo	Polimorfo C + beta	Beta + impureza	

Como se ha comentado, en la Tabla 5.1 se resumen los resultados sintéticos obtenidos a 175 °C durante 14 días:

- En geles de síntesis sin heteroátomos (distintos a Si) en medio básico, se obtuvo la zeolita ZSM-12 (MTW)¹³ independientemente de la cantidad de agua utilizada. En medio fluoruro, con un gel de síntesis concentrado cristalizó la zeolita beta,¹⁴ mientras que a mayores relaciones de agua se obtienen mezclas de ZSM-12, beta y material amorfo.
- La introducción de germanio en proporciones elevadas (Si/Ge=2) en medio básico induce la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL) para el caso de geles diluidos (Si/H₂O=15). Un gel más concentrado (H₂O/Si=3 o 7) conduce a la obtención de una mezcla de polimorfo C (ITQ-17, BEC)¹⁵ y zeolita beta. En medio fluoruro, cristaliza el polimorfo C independientemente de la relación Si/H₂O. Una menor cantidad de germanio (Si/Ge=5 o 7) en geles diluidos y en medio básico, llevó a la cristalización de la zeolita ZSM-12. Con menor proporción de agua se obtuvieron mezclas de polimorfo C, zeolita beta y ZSM-12, al igual que en medio fluoruro.
- La introducción de elementos trivalentes como boro o aluminio en medio básico dio como resultado la obtención de la zeolita ZSM-12, independientemente de la cantidad de agua. En medio fluoruro y con geles concentrados (H₂O/Si=3 o 7), cristaliza la zeolita beta, mientras que en geles más diluidos se obtiene material amorfo.
- La adición de elementos alcalinos (Na⁺ o K⁺, cationes con elevada relación de carga/tamaño) en el gel de síntesis, junto a heteroátomos trivalentes (B o Al) condujo en todos los casos a la zeolita ZSM-12, en la mayoría de los casos pura.

Es importante destacar la capacidad de HE-et para dirigir hacia la formación de la zeolita con canales de 12MR monodireccionales ZSM-12 (MTW), ya que esta zeolita

se obtuvo tanto pura como con impurezas con una amplia variedad de composiciones de gel (Ge, Al, B, Na⁺, K⁺), a diferentes tiempos, temperaturas y proporciones de agua, e independientemente del agente mineralizante.

Llegados a este punto, se estudiaron condiciones de cristalización más suaves para determinar si previamente a la formación de ZSM-12 se formaba alguna otra fase de menor densidad. Para ello, se repitieron 30 de los experimentos anteriores con mayor proporción de ADE, a 160 °C (433 K) durante 7 días (Tabla 5.3).

Tabla 5.3- Barrido de condiciones de síntesis para HE-et a 160 °C durante 7 días.

T=160 °C, t = 7 días	HE-et/Si = 0.5					
	H ₂ O					
Relaciones molares	F=0			F=0.25		
Si/Ge : Al/Si : B/Si	3	7	15	3	7	15
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0						
5 : 0 : 0						
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

A continuación, se describen los resultados obtenidos en los experimentos a menor temperatura y tiempo de cristalización (160 °C durante 7 días) incluidos en la Tabla 5.3, empleando el mismo código de colores de la Tabla 5.2:

- En geles de síntesis sin heteroátomos (distintos a silicio) en medio básico, se obtuvo la zeolita ZSM-12 independientemente de la cantidad de agua utilizada. En medio fluoruro, con un gel de síntesis concentrado cristalizó la zeolita beta, mientras que a mayores relaciones de agua se obtuvo la zeolita ZSM-12.

- La introducción de germanio en cantidades elevadas (Si/Ge=2) en medio básico, llevó a la cristalización de la zeolita beta junto a impurezas con independencia de la concentración del gel. En medio fluoruro, cristalizó polimorfo C en todos los casos.

En geles diluidos y con menores cantidades de germanio (Si/Ge=5) en medio básico, se produjo la cristalización de la zeolita ZSM-12 con impurezas. Con geles concentrados, cristalizó la zeolita beta junto a impurezas. En medio fluoruro, se obtuvieron mezclas de polimorfo C y beta.

- La introducción de elementos trivalentes como el aluminio en medio básico dio como resultado la obtención de mezclas de ZSM-12 y beta, independientemente de la concentración de agua. La incorporación de boro, llevó a la cristalización de la zeolita ZSM-12 con independencia de la concentración del gel. En medio fluoruro (para el caso de Al y B) y geles concentrados ($H_2O/Si=3$ o 7), se obtiene la zeolita beta, y en geles más diluidos se obtiene amorfo.

Cabe destacar que la cristalización de la zeolita UTL (ITQ-15), se consiguió empleando un gel de síntesis diluido ($Si/H_2O=15$) en presencia de mucho germanio ($Si/Ge=2$), a $175\text{ }^{\circ}C$ durante 14 días.

5.2.1.1.2- Optimización de la síntesis de UTL con HE-et como ADE

Una vez conocidas las condiciones de síntesis gracias a técnicas HT, se procedió al escalado y a la optimización de las condiciones de síntesis empleando autoclaves más grandes.

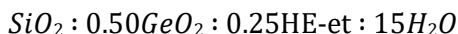
Al igual que en el caso anterior (zeolita UOV), también en este caso se intentó sintetizar una zeolita UTL con menor proporción de germanio con objeto de mejorar su estabilidad. Para ello se estudió su cinética de cristalización, llevando a cabo una serie de cambios en las siguientes variables:

- Relación $Si/Ge=5$: la reducción de la cantidad de germanio llevó a la obtención de la zeolita ZSM-12 en todos los casos, tanto a tiempos de cristalización cortos como largos (3, 6 y 10 días).
- Relación $Si/Ge=5$ y con un 10% de siembra: se decidió añadir parte de la zeolita ITQ-15 ya formada como siembra para que actuara como núcleo de cristalización, y así favorecer la cristalización de la fase ITQ-15. Esto se probó junto con la reducción de la cantidad de germanio. El resultado fue la cristalización de la zeolita ZSM-12 de forma pura pasados 3 días.
- Relación $Si/Ge=5$, introducción de aluminio (relación $Al/Si=0.03$) y 10% de siembra: en este caso el resultado fue la cristalización de una mezcla de zeolitas beta y ZSM-12. . En un primer momento se formó la zeolita beta (4 días), la cual evolucionó hacia una fase más estable como es la zeolita ZSM-12 después de 7 días.

- Relación Si/Ge=5, con un 10% de siembra y a 160 °C: la disminución de la temperatura no produjo ningún cambio. El resultado fue la obtención de ZSM-12 en todos los casos, con tiempos de cristalización de 3, 7 y 10 días.
- Relación Si/Ge=5 y con un 10% de siembra y a 140 °C: se decidió reducir aún más la temperatura para observar las fases que se formaban previamente a la aparición de la zeolita ZSM-12. A tiempos cortos se obtuvo una fase amorfa, y a tiempos más largos (7 días) una mezcla de beta y polimorfo C.
- Aumento de la cantidad de ADE, ADE/Si=0.35 y 160 °C: también se intentó la síntesis de la ITQ-15 aumentando la proporción de ADE en el gel de síntesis. El resultado, tanto a tiempos cortos (3 días) como largos (10 y 14 días) fue la obtención de una mezcla de zeolitas beta y polimorfo C.
- Relación Si/Ge=3.5: como última medida, se probó una relación de germanio intermedia. Incluso una menor reducción de germanio se seguía obteniendo ZSM-12, con tiempos de cristalización de 3, 6 y 10 días.

Así pues, dado que los intentos de obtener la zeolita ITQ-15 (UTL) con menor contenido en Ge fueron infructuosos, se estudió la obtención de la zeolita UTL en las condiciones obtenidas en los ensayos HT:

UTL-et (HE-et): El gel de síntesis para la zeolita UTL se preparó mezclando 30.67 g (20 mmol) de la solución acuosa del ADE (en forma de hidróxido) con 4.18 g (40 mmol) de GeO_2 y 12.02 g (80 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó hasta lograr la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 175 °C (448 K) a la presión autógena del sistema en dinámico durante 5 días. El sólido resultante, zeolita **UTL-et**, se filtró, lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

El patrón de difracción de rayos X (DRX) en polvo de la zeolita sintetizada se comparó con el patrón simulado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) para la estructura UTL (Figura 5.4). Se verificó la coincidencia de todos los picos y la

ausencia de otras señales, confirmando que la zeolita sintetizada presentaba una estructura de tipo UTL.

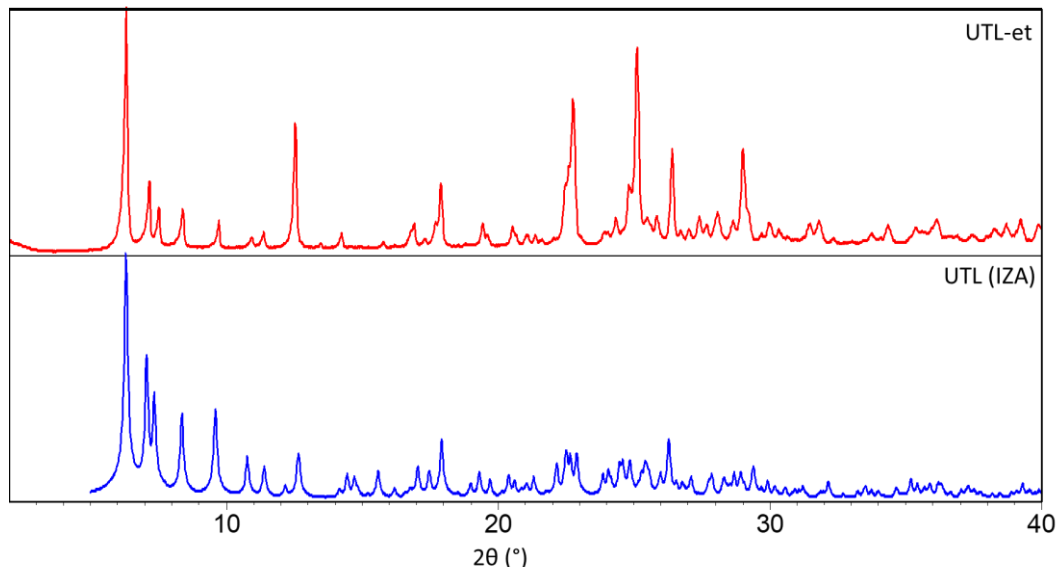


Figura 5.4- Patrones de difracción de rayos X en polvo de UTL-et sintetizada (rojo) y UTL simulada por la IZA (azul).

5.2.1.2- HE-pr como ADE

5.2.1.1.2- Técnicas de HT con HE-pr como ADE

Se realizó un análisis de la capacidad de HE-pr como agente director de estructuras en la síntesis de zeolitas llevando a cabo un barrido de condiciones de síntesis. Los ensayos se realizaron en multiautoclaves pequeños.

El diseño factorial de experimentos examinados utilizando HE-pr como ADE consistió en 45 experimentos estándar (los mismos que para HE-et), los cuales se llevaron a cabo a 175 °C (448 K) durante 14 días. En ellos, se varió la cantidad de agua, la introducción de varios heteroátomos (aluminio, boro y germanio, en diferentes concentraciones), el agente mineralizante y la introducción de elementos alcalinos (Tabla 5.4).

Tabla 5.4- Barrido de condiciones de síntesis para HE-pr a 175 °C durante 14 días.

T=175 °C, t = 14 días	HE-pr/Si = 0.25					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si : B/Si	F=0			F=0.25		
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0	UTL					
5 : 0 : 0	-			-		-
7 : 0 : 0	-			-	-	-
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

T=175 °C, t = 14 días	HE-pr/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0				
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				

En la Tabla 5.5, se indica el código de colores que representa a cada fase obtenida en los experimentos de HT.

Tabla 5.5- Código de colores, cada color representa a una fase obtenida para HE-pr.

ZSM-11	Amorfo	ZSM-11 + polimorfo C + SiO ₂	UTL
ZSM-11 + amorfo	UTL + ZSM-11	Cuarzo	

A continuación, se detalla la lista de experimentos incluidos en la Tabla 5.4 los cuales fueron llevados a cabo a 175 °C durante 14 días:

- En medio básico, se observó la cristalización de la zeolita ZSM-11 (MEL)¹⁶ en una amplia variedad de composiciones de gel de síntesis, independientemente de la concentración. Geles sin heteroátomos (distintos a Si), con elementos trivalentes (B o Al) y con bajas cantidades de Ge (Si/Ge=5 o 7) dieron como resultado la zeolita ZSM-11 pura.

La introducción de germanio en cantidades elevadas ($\text{Si/Ge}=2$) en un gel concentrado ($\text{Si/H}_2\text{O}=3$) condujo a la cristalización de la zeolita ITQ-15 (UTL). Mayores proporciones acuosas condujeron a mezclas entre ITQ-15 y ZSM-11.

- En medio fluoruro, cuando no se usaban heteroátomos se obtenía ZSM-11, al igual que al añadir boro. En cambio, la adición de aluminio dio como resultado la obtención de una fase amorfa. Cuando se incorpora germanio, se obtuvo mezclas de ZSM-11 y polimorfo C (ITQ-17, BEC).¹⁵

- La incorporación de elementos alcalinos (Na^+ o K^+ , cationes con elevada relación de carga/tamaño) en el gel de síntesis, junto con heteroátomos trivalentes (B o Al) condujo en todos los casos a la zeolita ZSM-11 pura o a cuarzo.

En vista de estos resultados, se pudo confirmar la gran tendencia de HE-pr a dirigir la formación de ZSM-11 (MEL), la cual presenta una estructura de canales de 10MR tridimensionales. La zeolita ZSM-11 se obtuvo bien pura o con impurezas con una amplia variedad de composiciones de geles de síntesis (Ge, Al, B, Na^+ , K^+ , con diferentes proporciones acuosas e independientemente del agente mineralizante).

Cabe destacar que solo en una caso se consiguió la obtención de la zeolita UTL (ITQ-15), empleando un gel de síntesis concentrado ($\text{Si/H}_2\text{O}=3$) y en presencia de gran cantidad de germanio ($\text{Si/Ge}=2$), a 175 °C durante 14 días.

5.2.1.2.1- Optimización de la síntesis de UTL con HE-pr como ADE

A continuación, se procedió a la optimización de las condiciones de síntesis y su escalado. Además, al igual que en los casos anteriores, se intentó reducir la cantidad de germanio. Para ello se realizaron cinéticas de cristalización, en las que se cambió únicamente la variable indicada:

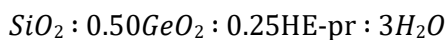
- Relación $\text{Si/Ge}=5$ y 10% de siembra: la reducción de germanio se probó en presencia de UTL previamente formada como siembra, para favorecer la cristalización de la fase UTL. Como resultado se obtuvo la zeolita ZSM-11 en todos los casos, incluso a tiempos de cristalización muy cortos de 1, 3 y 7 días.

- Relación $\text{Si/Ge}=5$, introducción de aluminio con relación $\text{Al/Si}=0.03$ y 10% de siembra: el resultado al reducir germanio, incorporar aluminio y usar siembra fue la obtención de ZSM-11 a tiempos de cristalización cortos (3 y 7 días).

- Relación Si/Ge=5, con un 10% de siembra y a 160 °C: El resultado fue la cristalización de la zeolita ZSM-11, con tiempos de 3, 7 y 10 días.
- Relación Si/Ge=5, 10% de siembra y 140 °C: se decidió reducir aún más la temperatura, con idéntico resultado. Es decir, se obtuvo ZSM-11 con tiempos de cristalización de 1, 3 y 7 días.
- Relación Si/Ge=3.5: con una relación de germanio intermedia, siguió cristalizando la zeolita ZSM-11, con tiempos de cristalización de 3, 6 y 10 días.

En definitiva, no se pudo obtener la zeolita ITQ-15 (UTL) con menor cantidad de germanio. Así que, se estudió la obtención de la zeolita UTL en las condiciones obtenidas en los ensayos HT:

UTL-pr (HE-pr): El gel de síntesis para la obtención de la zeolita UTL se preparó mezclando 32,06 g (20 mmol) de la solución acuosa del ADE (en forma de hidróxido) con 4,18 g (40 mmol) de GeO_2 y 12,02 g (80 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó hasta alcanzar la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 175 °C (448 K) a la presión autógena del sistema en dinámico durante 5 días. El sólido resultante, zeolita **UTL-pr**, se filtró, lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

El patrón de difracción de rayos X (DRX) en polvo de la zeolita sintetizada se comparó con el patrón simulado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) para la estructura UTL (Figura 5.5). Se verificó la coincidencia de todos los picos y la ausencia de otras señales, confirmando que la zeolita sintetizada presentaba una estructura de tipo UTL.

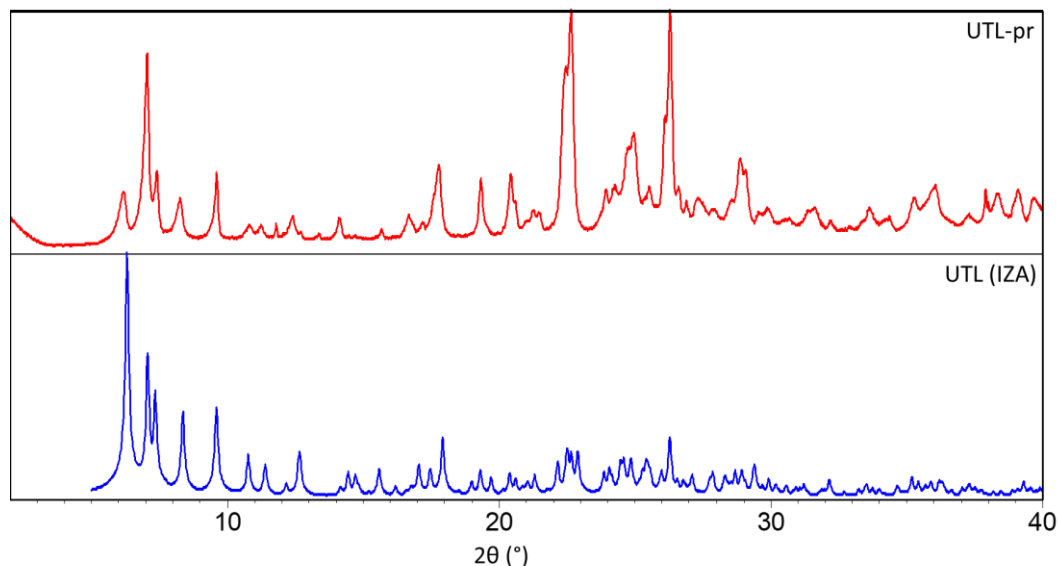


Figura 5.5- Patrones de difracción de rayos X en polvo de UTL-pr sintetizada (rojo) y UTL simulada por la IZA (azul).

5.2.1.3- Caracterización de las zeolitas con tipología UTL

Después de la síntesis hidrotérmica de las zeolitas UTL-et y UTL-pr, se comprobó la integridad del ADE ubicado en el interior de los canales y cavidades de la red zeolítica, llevando a cabo análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TG) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido. También se estudió la composición química de las zeolitas sintetizadas mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Además, se estudió la estabilidad post-calcinación de ambas zeolita por DRX.

5.2.1.3.1- Análisis elemental (AE)

Se realizó el análisis elemental de ambas zeolitas y se comparó con los valores de la molécula pura utilizada como ADE (HE-et: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}^+$ y HE-pr: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}^+$). En este caso, las proporciones elementales del ADE permanecieron inalteradas después de su incorporación en ambas zeolitas (HE-et y HE-pr) (Tabla 5.6), confirmando la integridad de las moléculas orgánicas en el espacio interno de las zeolitas resultantes.

Tabla 5.6- Análisis elemental de las zeolitas y relación molar de C, N y H.

Análisis elemental	%C	%H	%N	C/N	H/C	H/N
Referencia	-	-	-	10	2.2	22
UTL-et	9.2	1.8	1.1	10.0	2.3	23.2
Referencia	-	-	-	12	2.2	26
UTL-pr	11.0	2.1	1.1	11.9	2.3	27.2

5.2.1.3.2- Análisis termogravimétrico (TG)

Los resultados de los análisis de TG mostraron la presencia de materia orgánica (ADE) en las zeolitas sintetizadas, tal como evidencia la pérdida de peso que experimentaron durante el proceso de calcinación. De hecho UTL-et, experimentó una pérdida de peso del 13.5%, y la muestra UTL-pr una pérdida de peso del 15.0% (Figura 5.6).

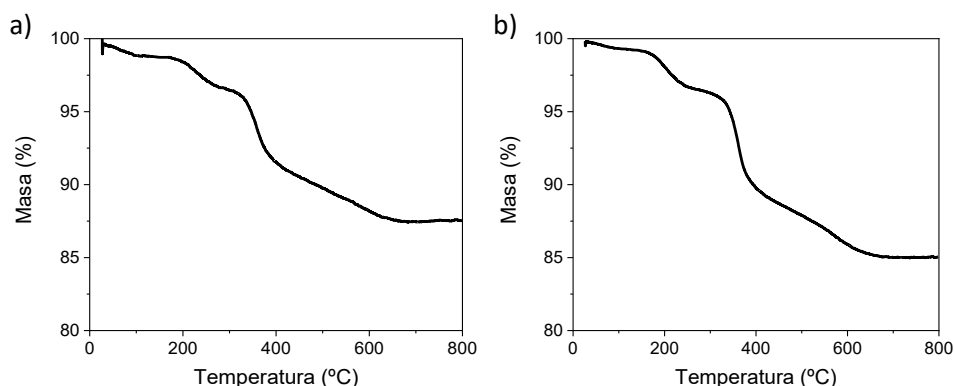


Figura 5.6- Análisis termogravimétrico de: a) UTL-et y b) UTL-pr.

5.2.1.3.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN)

El espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN) obtenido para la zeolita mostró una coincidencia perfecta con el espectro de ^{13}C RMN del ADE antes de su utilización en la síntesis hidrotérmica (Figura 5.7). Esta coincidencia, confirmó la presencia e integridad del ADE dentro de las cavidades de las zeolitas sintetizadas (UTL-et y UTL-pr).

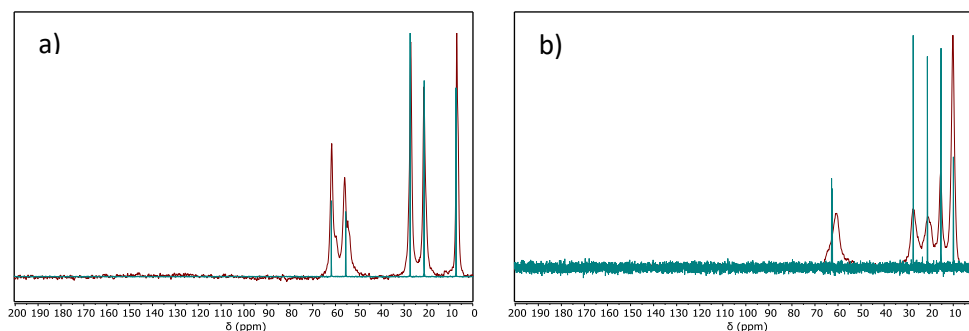


Figura 5.7- Superposición de los espectros de ^{13}C NMR de los ADEs (azul) y los espectros de ^{13}C MAS-NMR de las zeolitas (rojo) para: a) UTL-et y b) UTL-pr.

5.2.1.3.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)

Las cantidades de silicio y germanio de las zeolitas obtenidas fueron analizadas por ICP. Los resultados confirmaron la presencia de germanio en la zeolita, aunque no todo el germanio del gel de síntesis fue incorporado en el material (relación inicial Si/Ge=2) ya que el rendimiento de incorporación de Ge en moles fue de aproximadamente 50-60% (Tabla 5.7).

Tabla 5.7- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
UTL-et	27.5	18.0	4.0
UTL-pr	25.7	20.8	3.2

5.2.1.3.5- Calcinación

La Figura 5.8 muestra el programa de calcinación empleado en el tratamiento de las zeolitas UTL-et y UTL-pr.

En ambos casos, la pérdida de peso observada coincidió con la obtenida en los respectivos análisis termogravimétricos. A continuación, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en polvo mostrando una gran amorfización y la destrucción completa de la estructura UTL con el tiempo. Así pues, las zeolitas UTL-et y UTL-pr no fueron estables tras la eliminación del ADE.

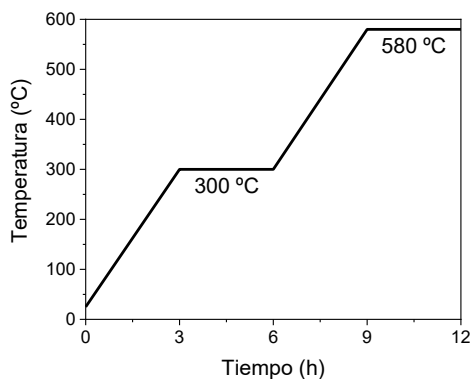


Figura 5.8- Programa de calcinación de las zeolitas.

5.2.1.4- Tratamientos post-síntesis

Una estrategia para aumentar la estabilidad de las zeolitas tras la eliminación del ADE se basa en reducir la cantidad de germanio de las zeolitas empleando ácidos, por lo que se estudió un primer tratamiento post-síntesis con esta finalidad. La integridad estructural y características texturales de las zeolitas resultantes con menor contenido en germanio fueron estudiadas mediante DRX e isothermas de adsorción de nitrógeno y argón, con objeto de determinar el área superficial, el volumen de microporo y el tamaño de poro.

A continuación, se realizó un segundo tratamiento post-síntesis para incorporar titanio, estaño o zirconio con el objetivo de encontrar una aplicación catalítica a los materiales. Tras comprobar la estabilidad post-calcinación de las zeolitas intercambiadas mediante DRX, se determinó la coordinación de los metales incorporados mediante espectroscopia de UV-visible de reflectancia difusa. Mediante FESEM, se observó el tamaño y morfología de las zeolitas.

5.2.1.4.1- Sustitución isomórfica de germanio por silicio

Se realizaron tratamientos post-síntesis (sustitución isomórfica de germanio por silicio) para eliminar parcialmente germanio de las zeolitas. Esto se llevó a cabo mediante al tratamiento de las zeolitas con un ácido.

Los intercambios se realizaron en un autoclave de acero, en el que se aloja un recipiente de teflón que contiene el ácido, la fuente de silicio y la zeolita a

intercambiar. El autoclave se introdujo en una estufa a una temperatura fija en estático, y se mantuvo allí el tiempo necesario a la presión autógena del sistema.

Primeramente, se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de intercambio. Se observó que a 175 °C se producía una amorfización parcial de la estructura cristalina de las zeolitas, ya que la intensidad e integridad de los picos en los difractogramas de DRX se veía reducida. Para solventar este problema, se redujo la temperatura a 150 °C, temperatura a la cual no se observa la pérdida de cristalinidad. En cuanto al tiempo de intercambio, los resultados obtenidos tras 1 día y 3 días son idénticos, por lo que el tiempo se fijó en 1 día.

Con respecto al ácido utilizado para realizar la sustitución de germanio por silicio, se estudió el uso de ácido clorhídrico o ácido nítrico. Los resultados obtenidos,^{17,18} mostraron que el ácido que produce una menor amorfización al sustituir parcialmente germanio por silicio era el ácido nítrico (HNO₃). También se comprobó la influencia de la concentración y cantidad de ácido. Los resultados mostraron que la concentración idónea era de HNO₃ 1M, ya que mayores concentraciones no provocan una mayor disminución de la cantidad de germanio. Por lo que respecta a la relación en peso de líquido/zeolita, se obtuvo que una relación de 15 producía buenos resultados. Por lo que, el método óptimo para llevar a cabo el tratamiento se estableció en 12 g de HNO₃ 1M y 0.8 g de zeolita.

Para llevar a cabo la sustitución de Ge por Si se utilizó TEOS como fuente de silicio (tetraetil ortosilicato) con una relación en peso zeolita/TEOS de 2 (0.8 g de zeolita y 0.4 g de TEOS).

Debido a que la reducción de la cantidad de germanio con un primer tratamiento con HNO₃ no fue suficiente (según datos de ICP), se realizó un segundo tratamiento en las mismas condiciones (Tabla 5.8). Los resultados mostraron una disminución considerable de la cantidad de germanio (aproximadamente una reducción del 45% para HE-et y 60% para UTL-pr, en moles; es decir UTL-et pasa de Si/Ge=4.0 a 8.7 y UTL-pr de Si/Ge=3.2 a 9.7).

Tabla 5.8- Análisis químico por ICP de las zeolitas intercambiadas.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
UTL-et	27.5	18.0	4.0
UTL-et-inter	34.0	10.0	8.7
UTL-pr	25.7	20.8	3.2
UTL-pr-inter	30.7	8.2	9.7

En resumen, para mejorar la estabilidad de las zeolitas después de la calcinación, la zeolita no calcinada fue tratada con una solución de ácido nítrico 1M (relación en peso líquido/zeolita = 15), que incluía TEOS como fuente de silicio (relación de peso zeolita/TEOS = 2). Esta mezcla se introdujo en un autoclave y se calentó a 150 °C durante 24 horas produciéndose el intercambio de Ge por Si. Este proceso se repitió dos veces.

Tras el tratamiento, los materiales fueron caracterizados nuevamente por difracción de rayos X (DRX) (Figuras 5.9 y 5.10) comprobándose que la estructura UTL permanecía inalterada. Además, las muestras se sometieron a calcinación siguiendo el método descrito en la Figura 5.8, permaneciendo completamente estables.

Paralelamente, para confirmar y estudiar la presencia del ADE en la estructura de la zeolita después de los procesos de intercambio, ambos materiales fueron analizados mediante análisis termogravimétrico. Se comprobó que se producía una ligera pérdida de ADE después de los procesos de intercambio (UTL-et, experimentó una reducción de 13.5% a 10.0%, y UTL-pr, paso de 15.0% a 13.8%).

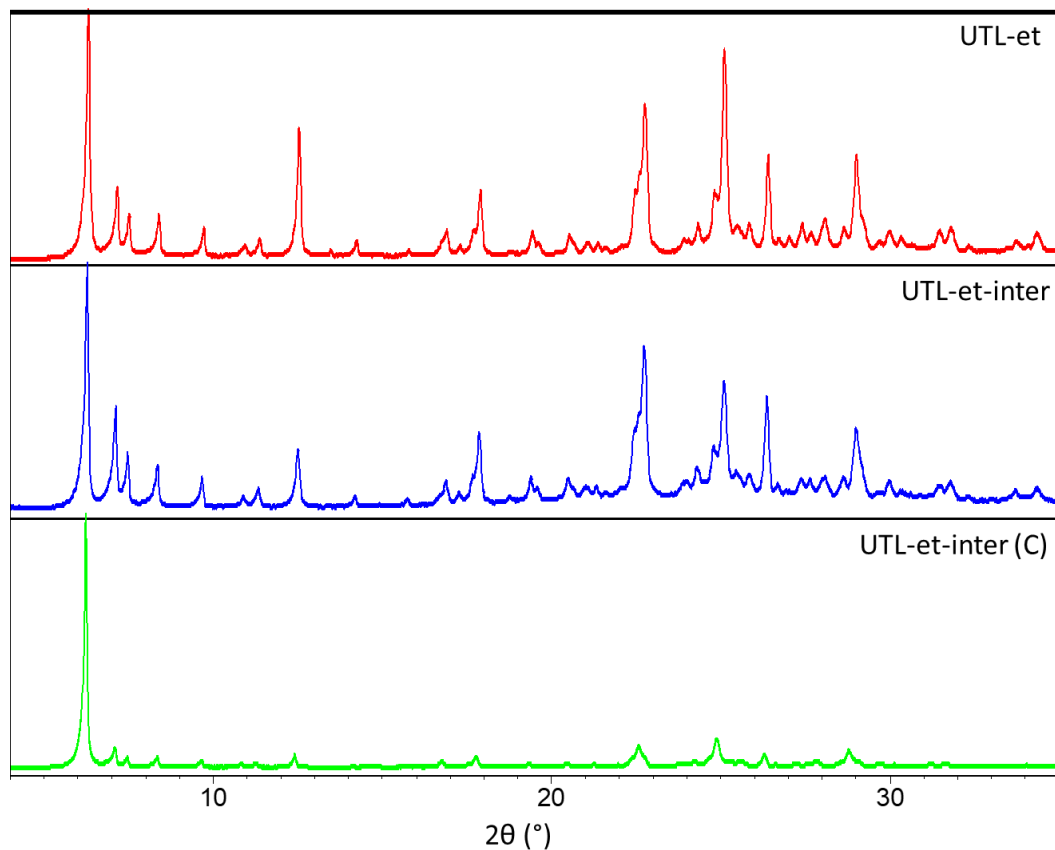


Figura 5.9- Patrones de difracción de rayos X de polvo de UTL-et (rojo), UTL-et después del proceso de intercambio (UTL-et-inter, azul) y UTL-et intercambiado después del proceso de calcinación (UTL-et-inter(C), verde).

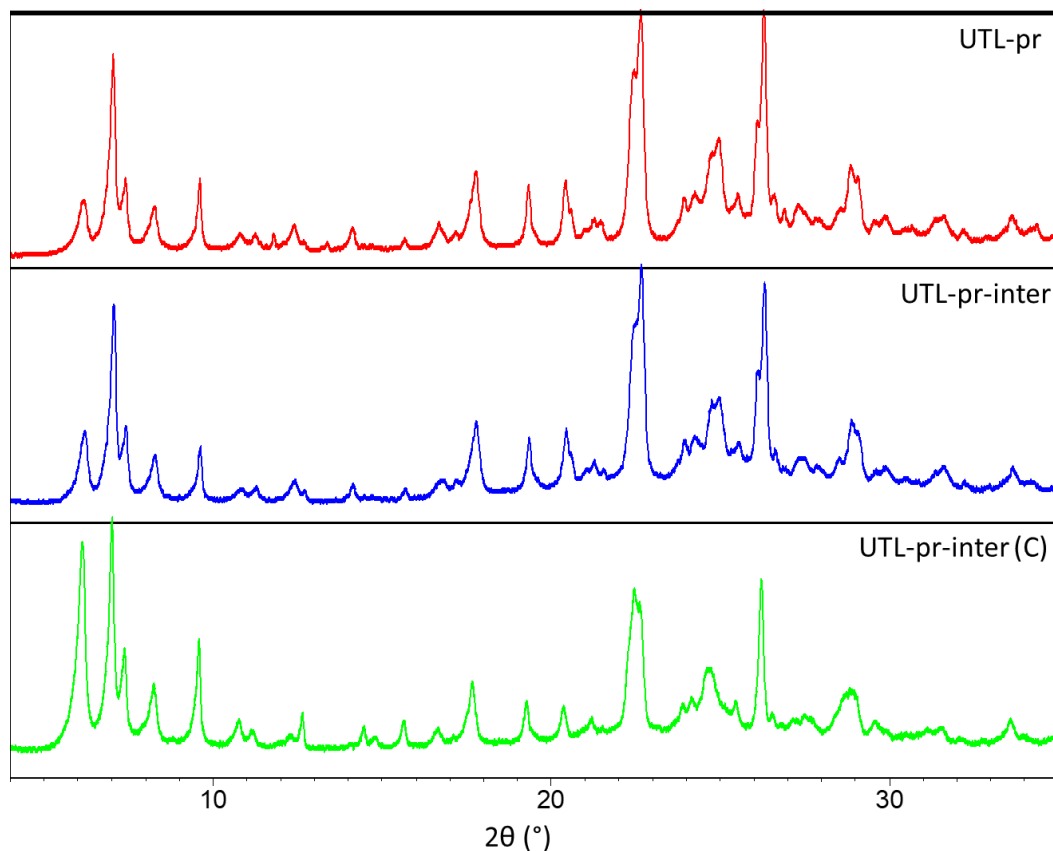


Figura 5.10- Patrones de difracción de rayos X de polvo de UTL-pr (rojo), UTL-pr después del proceso de intercambio (UTL-pr-inter, azul) y UTL-pr intercambiado después del proceso de calcinación (UTL-pr-inter(C), verde).

5.2.1.4.2- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón

Se estudiaron las propiedades texturales de las zeolitas intercambiadas (UTL-et-inter y UTL-pr-inter) para comprobar la integridad de la estructura cristalina de las zeolitas tras los procesos de intercambio. En este caso las isotermas de fisisorción (Figura 5.11), mostraron una estabilización de la cantidad de N_2 adsorbido a valores elevados de presión relativa, aunque a valores muy elevados se observó un ligero aumento de absorción, debido a los huecos generados tras el tratamiento de intercambio con ácido. De acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC,

esto puede asociarse a una isoterma de fisisorción de Tipo I, indicativa de materiales microporosos.

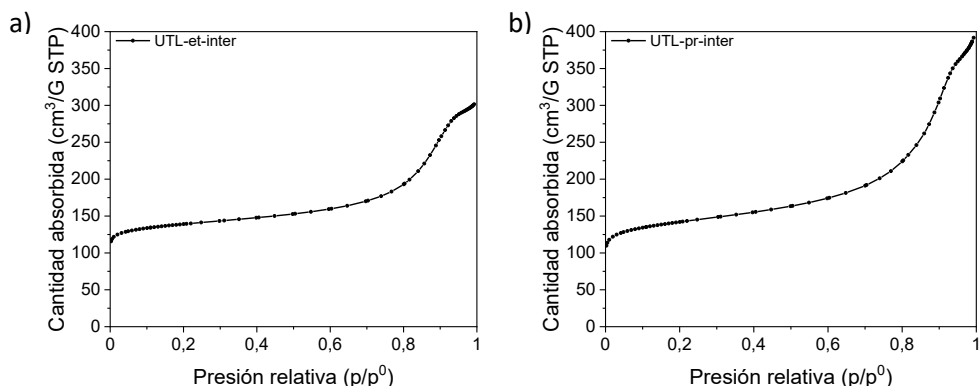


Figura 5.11- Isotherma de fisisorción de nitrógeno para las zeolitas: a) UTL-et y b) UTL-pr.

La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporos obtenidos para las zeolitas estudiadas se presentan en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9- Propiedades texturales de UTL-et-inter y UTL-pr-inter.

	UTL-et	UTL-pr
Área superficial BET (m ² /g)	538.8	535.2
Área de microporo t-Plot (m ² /g)	427.8	357.2
Volumen de microporo t-Plot (cm ³ /g)	0.1651	0.1382

Los valores obtenidos son ligeramente inferiores a los reportados en la bibliografía ($S_{\text{BET}}=670 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{micro}}=0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$).²

Por otro lado, la distribución del tamaño de poro para las zeolitas UTL-et-inter y UTL-pr-inter es de aproximadamente 7.3-7.4 Å en ambos casos, tamaño característico de las zeolitas de poro extragrande. Este valor ha sido determinado por medidas de adsorción de argón, empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe, como se muestra en Figura 5.12.

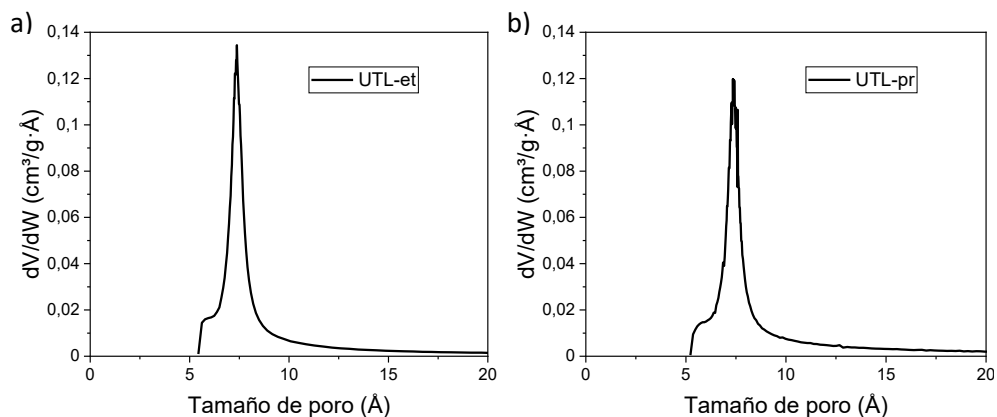


Figura 5.12- Distribución de tamaño de poro para las zeolitas: a) UTL-et-inter y b) UTL-pr-inter.

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

Para observar el tamaño y la morfología de los cristales de las zeolitas UTL, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Como se puede observar en la Figura 5.13, la muestra UTL-et mantuvo su morfología (cristales en forma de rectángulos apilados) y tamaño (40-60 μm) después del intercambio. El mismo comportamiento se observó para el caso de UTL-pr, la morfología y tamaño se mantiene tras el intercambio (Figura 5.13, los cristales muestran una morfología esférica compuesta por estructuras finas de tamaños entre 10-20 μm).

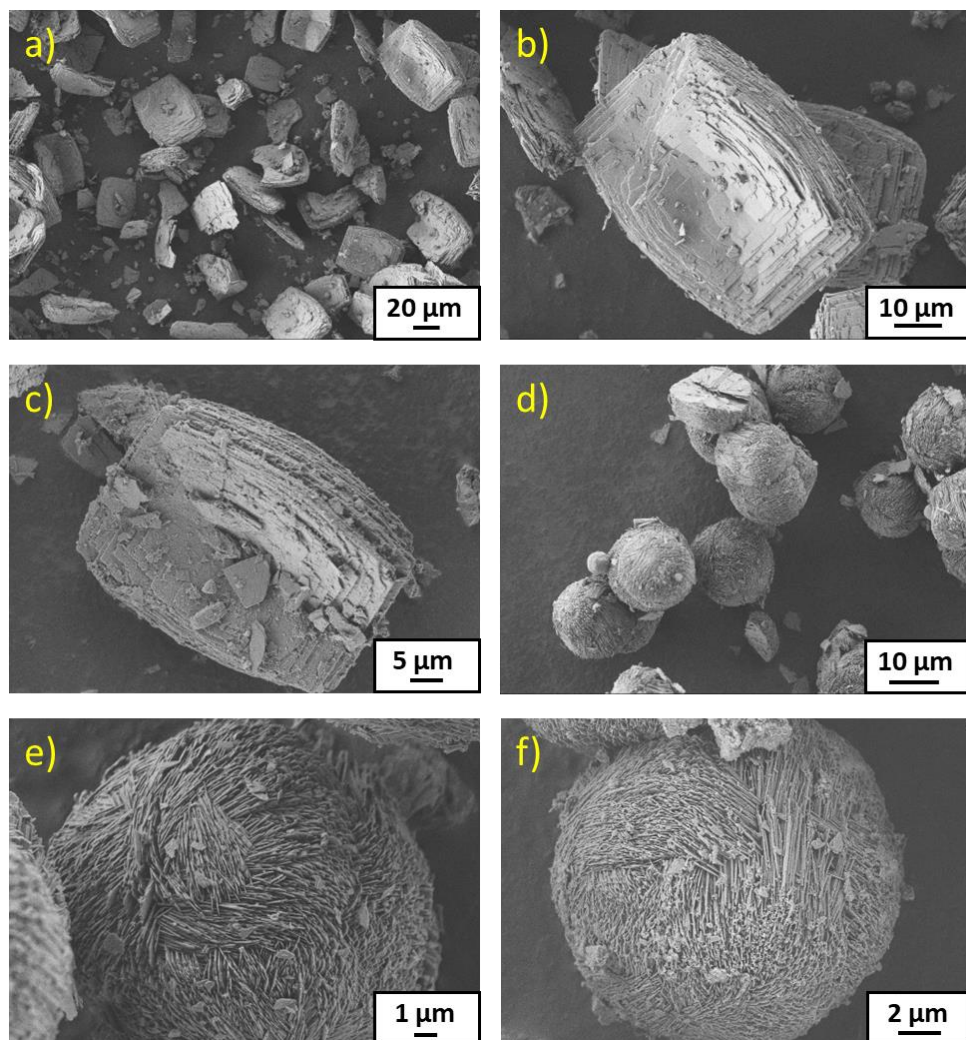


Figura 5.13- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta resolución (HR-FESEM) de UTL-et (a-b), UTL-et-inter (c), UTL-pr (d-e), UTL-pr-inter (f).

5.2.1.4.4- Incorporación de elementos activos catalíticamente: Ti, Sn o Zr

Las zeolitas intercambiadas con menor cantidad de germanio (UTL-et-inter y UTL-pr-inter), fueron sometidas a un segundo tratamiento post-síntesis para incorporar en ellas elementos activos catalíticamente, como por ejemplo titanio, estaño o zirconio, empleando distintas soluciones acuosas.

De este modo los heteroátomos metálicos (Ti, Sn o Zr) fueron incorporados a partir de la zeolita calcinada empleando tanto un medio ácido como básico para realizar dicho intercambio. Los resultados indicaron una mayor formación de óxidos metálicos (TiO_2 , SnO_2 o ZrO_2 , medido por UV-visible) en medio ácido, por lo que los intercambios se llevaron a cabo en medio básico (NH_3 , 0.1M) utilizando alcóxidos metálicos dado que los haluros, producían mayor amorfización de las zeolitas.

De este modo, la incorporación de elementos catalíticamente activos (Ti, Sn o Zr) en la zeolita calcinada se realizó en un matraz con una solución de amoníaco 0.1M con relación líquido/zeolita de 18 (9 g NH_3 0.1M y 0.5 g zeolita). Además, los metales se agregaron en forma de alcóxidos ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $\text{Sn}(\text{tBu})_4$ o $\text{Zr}(\text{Pr})_4$), empleando una relación silicio/metál de 50. La mezcla se agitó durante 4 horas a 50°C.

5.2.1.4.5- Zeolitas con Ti: Ti-UTL-et y Ti-UTL-pr

Después de la introducción de titanio, las muestras fueron caracterizadas por DRX inmediatamente después del intercambio y tras 1 mes, observándose que las zeolitas mantenían su estructura en ambos casos, por lo que se pudo concluir que estas zeolitas eran completamente estables en condiciones ambientales (Figura 5.14: Ti-UTL-et, Figura 5.15: Ti-UTL-pr).

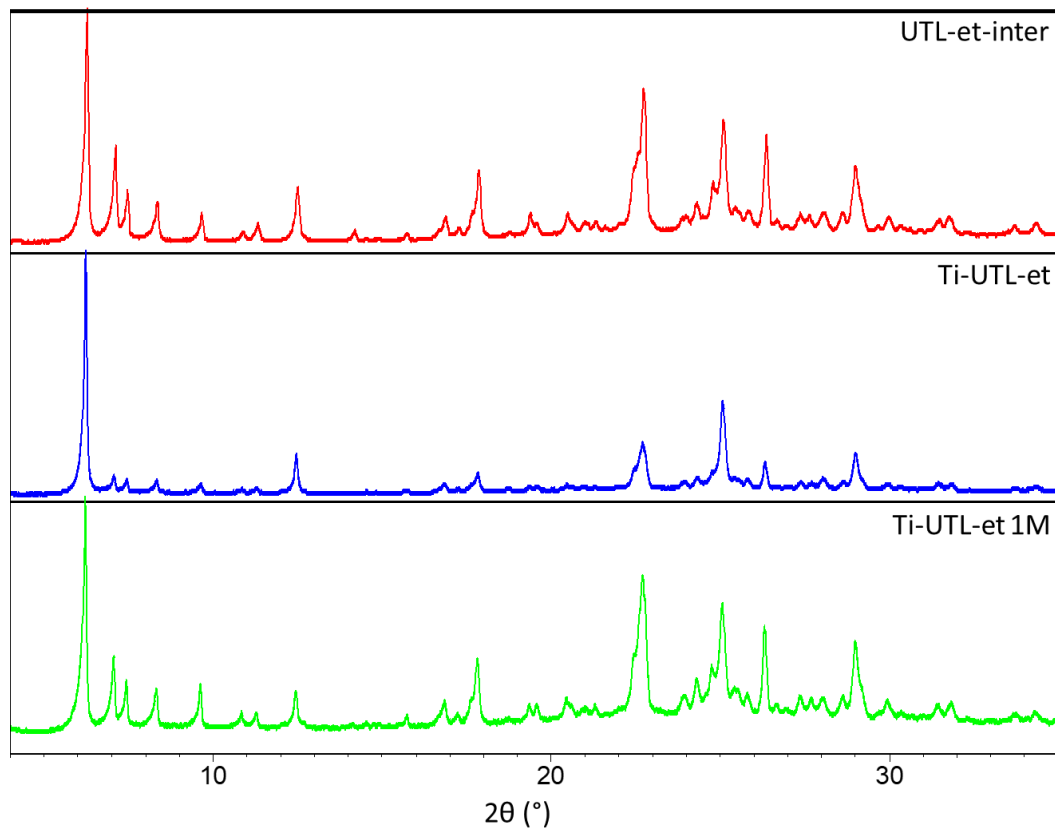


Figura 5.14- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-et-inter, rojo), UTL-et después del proceso de introducción de titanio (Ti-UTL-et, azul) y UTL-et después del proceso de introducción de titanio 1 mes más tarde (Ti-UTL-et 1M, verde).

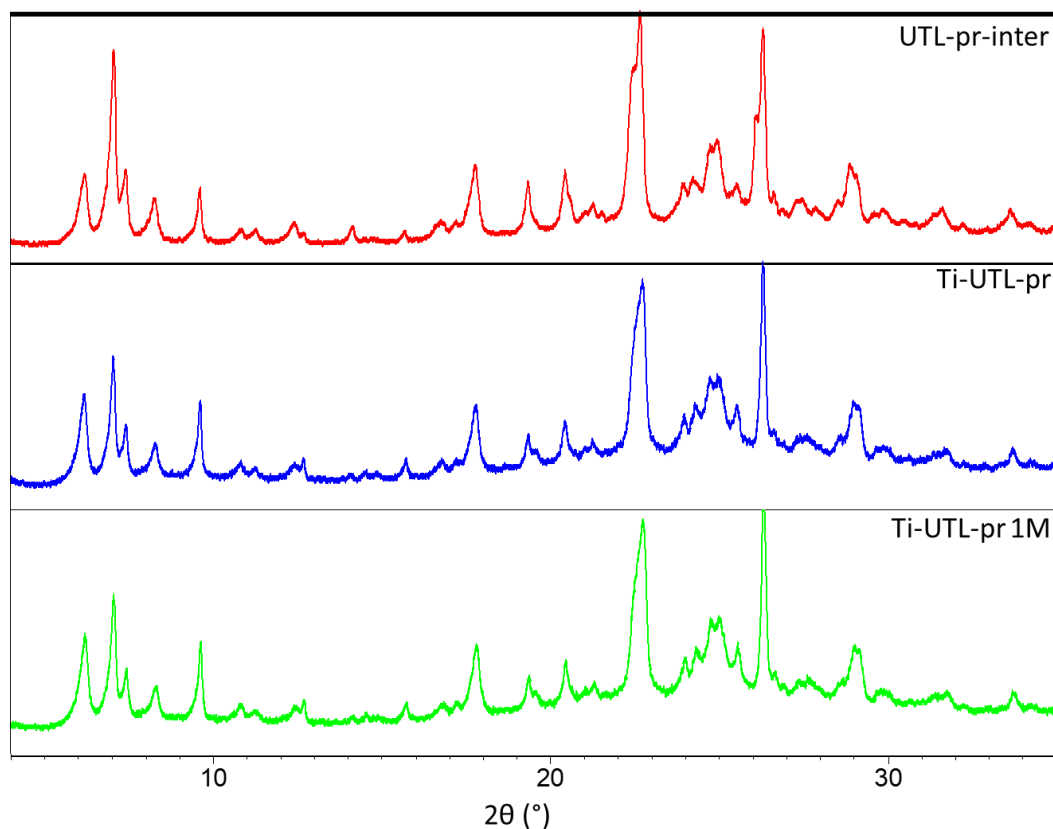


Figura 5.15- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-pr-inter, rojo), UTL-pr después del proceso de introducción de titanio (Ti-UTL-pr, azul) y UTL-pr después del proceso de introducción de titanio 1 mes más tarde (Ti-UTL-pr 1M, verde).

Para confirmar el intercambio isomórfico de germanio por silicio y la incorporación de titanio, las muestras se volvieron a caracterizar mediante ICP (Tabla 5.10). Tal como se desprende de los resultados obtenidos, la cantidad de germanio se redujo considerablemente y se observó la incorporación de titanio (50-60% en moles).

Tabla 5.10- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Ti	%Sn	%Zr	Si/Ge	(Si+Ge)/M
UTL-et	27.5	18.0	-	-	-	4.0	-
UTL-et-inter	34.0	10.0	-	-	-	8.7	-
Ti-UTL-et	33.9	8.5	0.57	-	-	10.4	111.1
UTL-pr	25.7	20.8	-	-	-	3.2	-
UTL-pr-inter	30.7	8.2	-	-	-	9.7	-
Ti-UTL-pr	34.1	8.2	0.66	-	-	10.7	96.4

Para verificar la incorporación de titanio en la red de la zeolita, se empleó la espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible. Esta técnica permite diferenciar entre varias coordinaciones de titanio. La coordinación tetraédrica, indicativa de la introducción de titanio en la estructura de la zeolita, se observa alrededor de 200-220 nm. La coordinación octaédrica se aprecia alrededor de 270 nm, y la presencia de óxido de titanio se puede identificar por una señal alrededor de 330 nm.^{19,20}

Como se evidencia en los espectros UV-visible (Figura 5.16), los picos principales alrededor de 200-220 nm para ambas zeolitas, confirmaron que el titanio estaba fundamentalmente en coordinación tetraédrica dentro de la estructura de la zeolita (solo se observan unos pequeños hombros a mayores longitudes de onda).

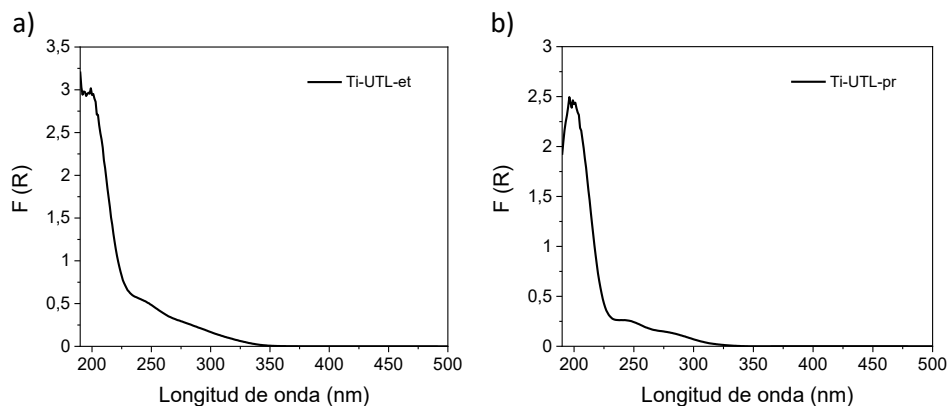


Figura 5.16- Espectros de UV-visible de reflectancia difusa de: a) Ti-UTL-et, b) Ti-UTL-pr.

Para observar el tamaño y la morfología de los cristales de las zeolitas UTL tras los intercambios, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Como se puede observar en la Figura 5.17, las muestras Ti-UTL-et y Ti-

UTL-pr mantuvieron su morfología y tamaño después de la eliminación de germanio y la incorporación de titanio.

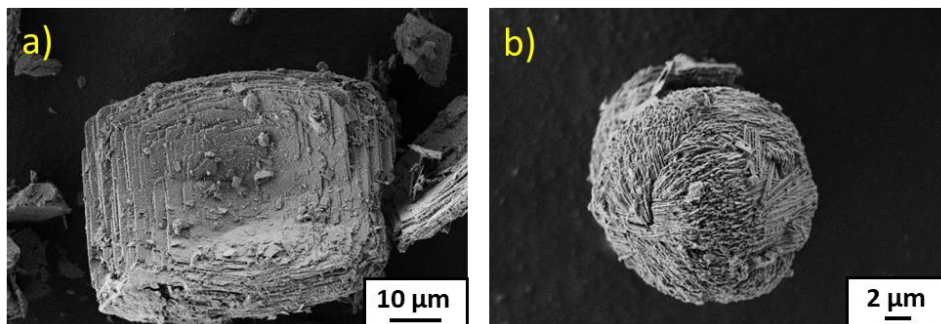


Figura 5.17- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta resolución (HR-FESEM) de Ti-UTL-et (a) y Ti-UTL-pr (b).

Las zeolitas Ti-UTL-et y Ti-UTL-pr también fueron caracterizadas por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) acoplada con FESEM (Figura 5.18). En este caso se realizó un mapeo de una porción de la zeolita, revelando una distribución completamente homogénea de titanio en toda la estructura zeolítica.

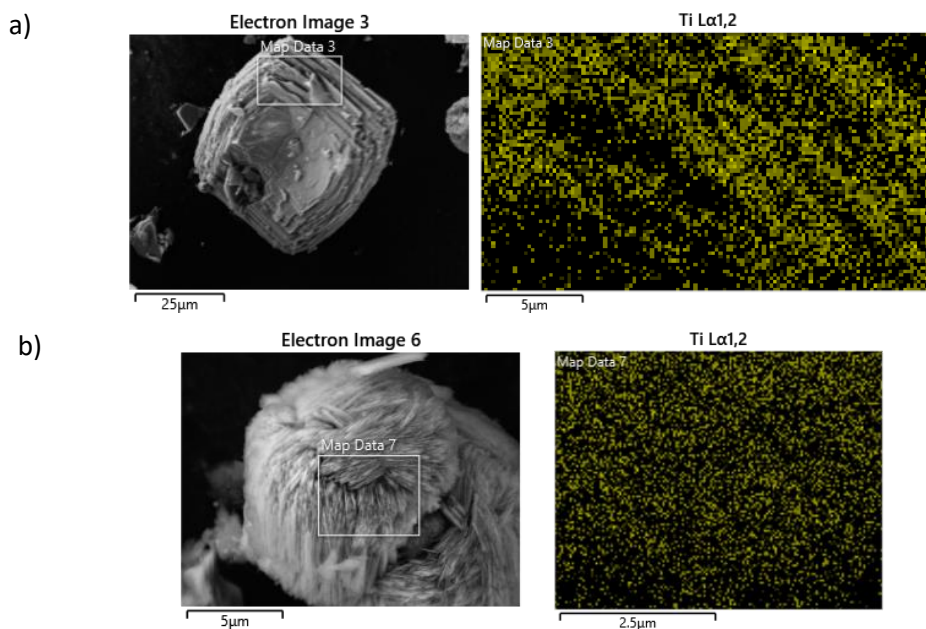


Figura 5.18- Mapeo de EDX acoplado a FESEM de: a) Ti-UTL-et y b) Ti-UTL-pr.

5.2.1.4.6- Zeolitas con Sn: Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr

Las zeolitas volvieron a caracterizarse por difracción de rayos X (DRX) después de la introducción de estaño y 1 mes después de los tratamientos, observándose que las zeolitas retenían perfectamente su estructura, por lo que se pudo concluir que eran completamente estables con el tiempo en condiciones ambientales (Figura 5.19: Sn-UTL-et, Figura 5.20: Sn-UTL-pr).

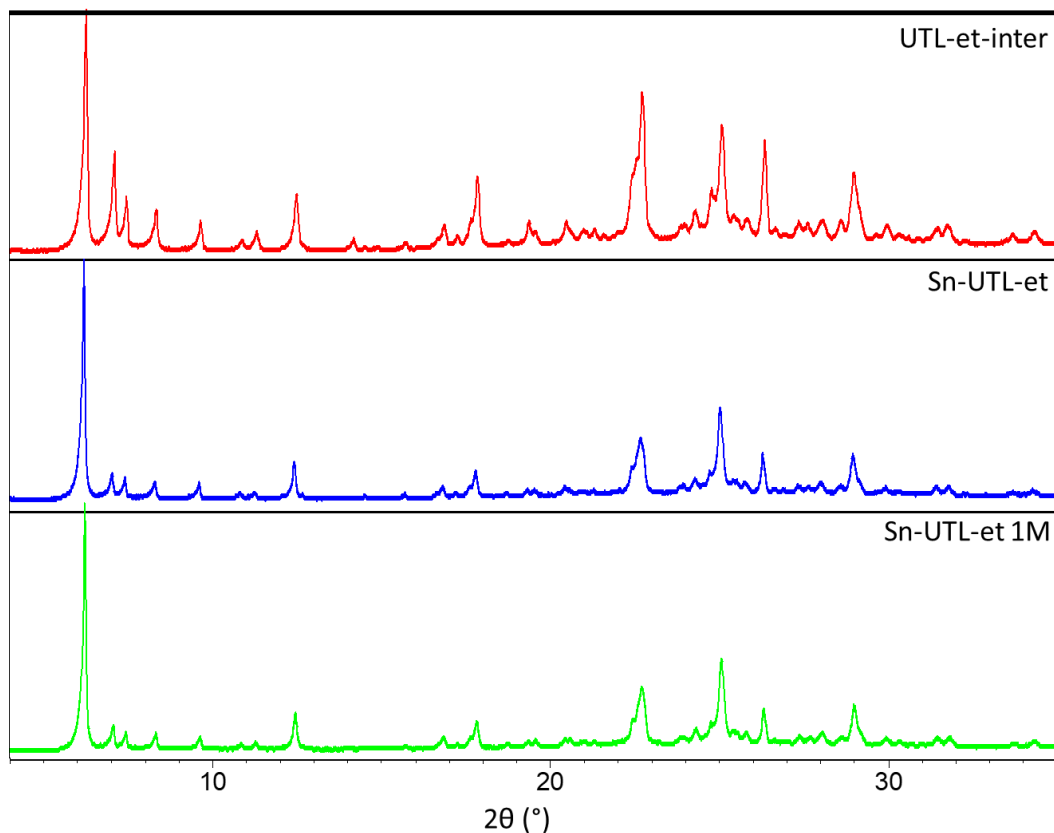


Figura 5.19- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-et-inter, rojo), UTL-et después del proceso de introducción de estaño (Sn-UTL-et, azul) y UTL-et después del proceso de introducción de estaño 1 mes más tarde (Sn-UTL-et 1M, verde).

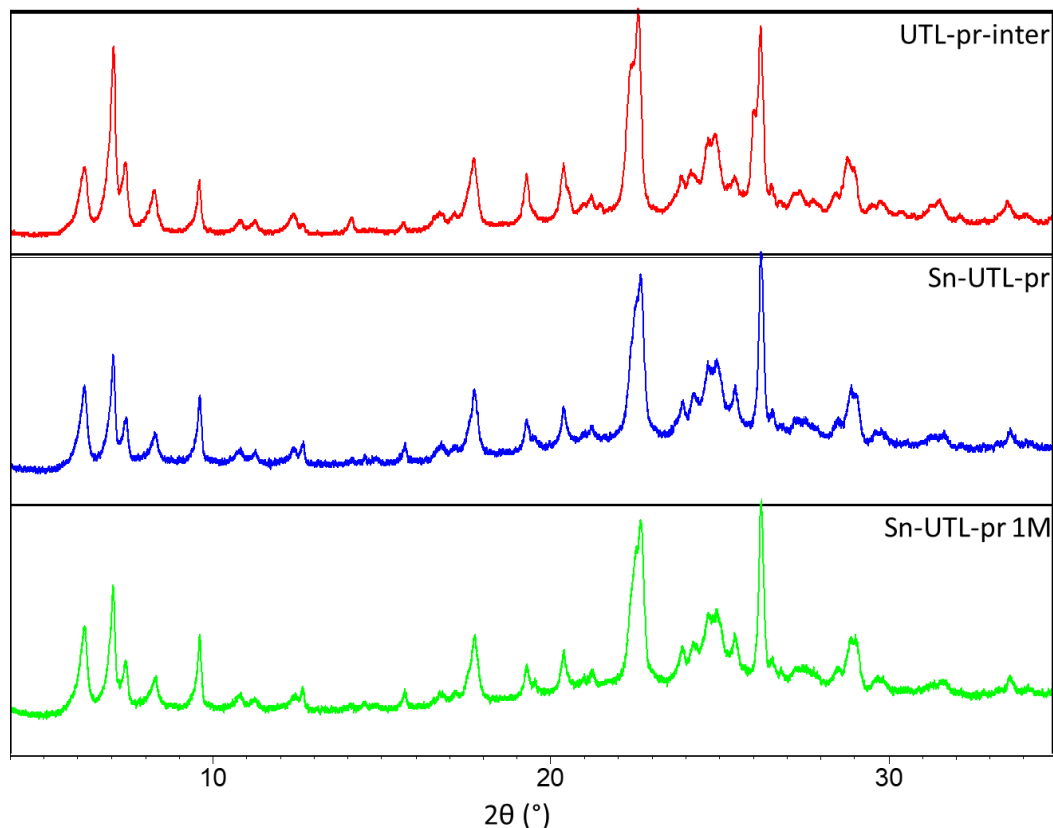


Figura 5.20- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-pr-inter, rojo), UTL-pr después del proceso de introducción de estaño (Sn-UTL-pr, azul) y UTL-pr después del proceso de introducción de estaño 1 mes más tarde (Sn-UTL-pr 1M, verde).

Para confirmar el intercambio isomórfico de germanio por silicio y la incorporación de estaño, las muestras se volvieron a caracterizar mediante ICP (Tabla 5.11). En este caso se observó la incorporación de estaño en las zeolitas (60-70% en moles), acompañado de una ligera reducción de la cantidad de germanio.

Tabla 5.11- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Ti	%Sn	%Zr	Si/Ge	(Si+Ge)/M
UTL-et	27.5	18.0	-	-	-	4.0	-
UTL-et-inter	34.0	10.0	-	-	-	8.7	-
Sn-UTL-et	33.4	8.4	-	2.03	-	10.3	76.1
UTL-pr	25.7	20.8	-	-	-	3.2	-
UTL-pr-inter	30.7	8.2	-	-	-	9.7	-
Sn-UTL-pr	33.9	8.0	-	2.02	-	10.9	77.0

Para verificar la incorporación de estaño en la red de la zeolita, se empleó la espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible.^{21,22} Esta técnica permite diferenciar las distintas coordinaciones del estaño. La especie tetracoordinada aparece alrededor de 210 nm y las fases oxidadas a 300 nm. Por otro lado, las bandas en el rango de 230-280 nm se atribuyen a diversas especies. Específicamente, las bandas en 230-250 nm en los Sn-silicatos se asocian con sitios "abiertos" coordinados con 5 átomos (es decir, el estaño tetracoordinado al silicio y a una molécula de agua) y especies coordinadas octaédricamente. Esta atribución está influenciada principalmente por el nivel de hidratación de las muestras.²³

Como se evidencia en los espectros UV-visible (Figura 5.21), los picos principales alrededor de 200-220 nm para ambas zeolitas, confirmaron que el estaño estaba coordinado tetraédricamente dentro de la estructura de la zeolita.

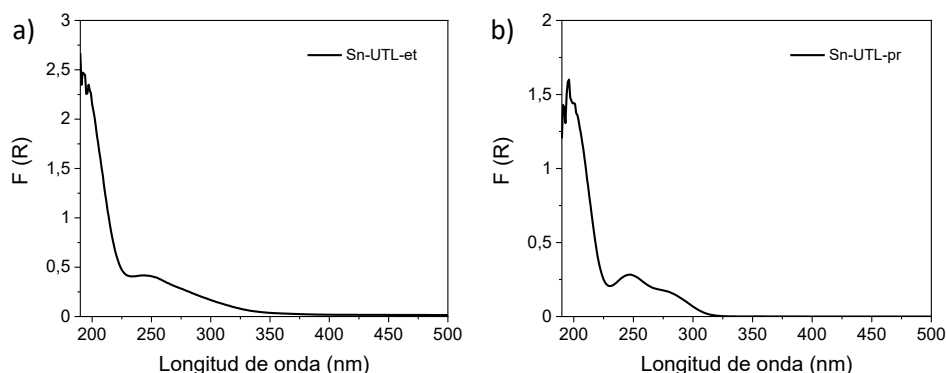


Figura 5.21- Espectros de UV-visible de reflectancia difusa de: a) Sn-UTL-et y b) Sn-UTL-pr.

Para examinar el tamaño y la morfología de los cristales de las zeolitas UTL tras los intercambios, se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

(FESEM). Como se puede observar en la Figura 5.22, las muestras Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr han mantenido su morfología y tamaño después de la eliminación de germanio y la incorporación de estaño.

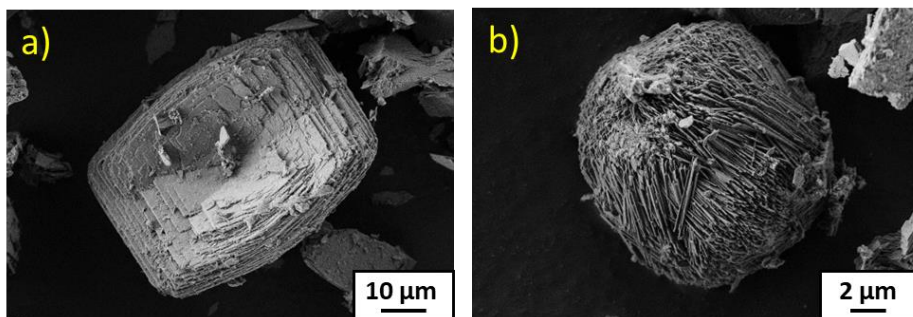


Figura 5.22- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta resolución (HR-FESEM) de Sn-UTL-et (a) y Sn-UTL-pr (b).

Las zeolitas Sn-UTL-et y Sn-UTL-pr también fueron caracterizadas utilizando Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) acoplada con FESEM (Figura 5.23). Se realizó un mapeo de una porción de la zeolita, revelando una distribución completamente homogénea de estaño en toda la estructura zeolítica.

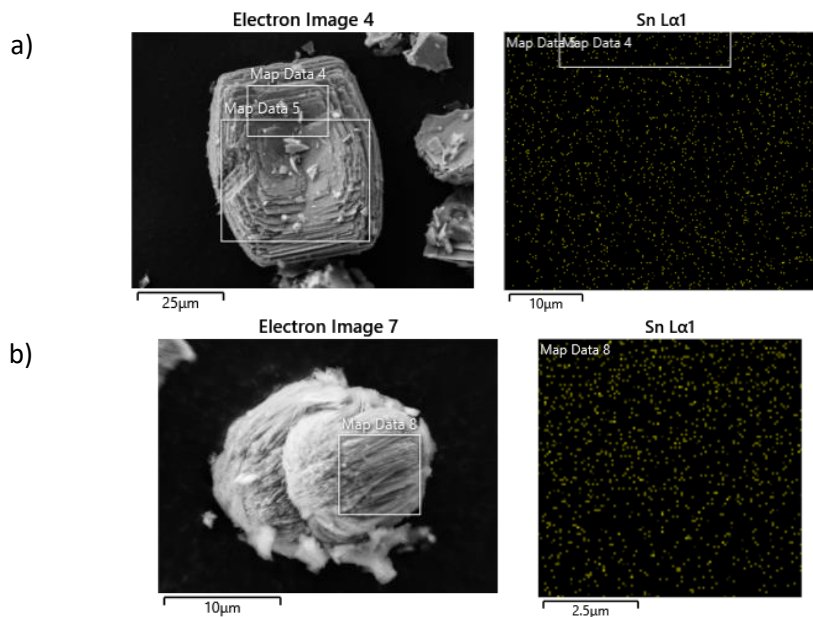


Figura 5.23- Mapeo de EDX acoplado a FESEM de: a) Sn-UTL-et y b) Sn-UTL-pr.

5.2.1.4.7- Zeolitas con Zr: Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr

Al igual que en casos anteriores, las muestras fueron caracterizadas por DRX inmediatamente después del intercambio y 1 mes después de los tratamientos, confirmando en ambos casos que las zeolitas retenían perfectamente su estructura, por lo que se pudo concluir que eran completamente estables con el tiempo (Figura 5.24: Zr-UTL-et, Figura 5.25: Zr-UTL-pr).

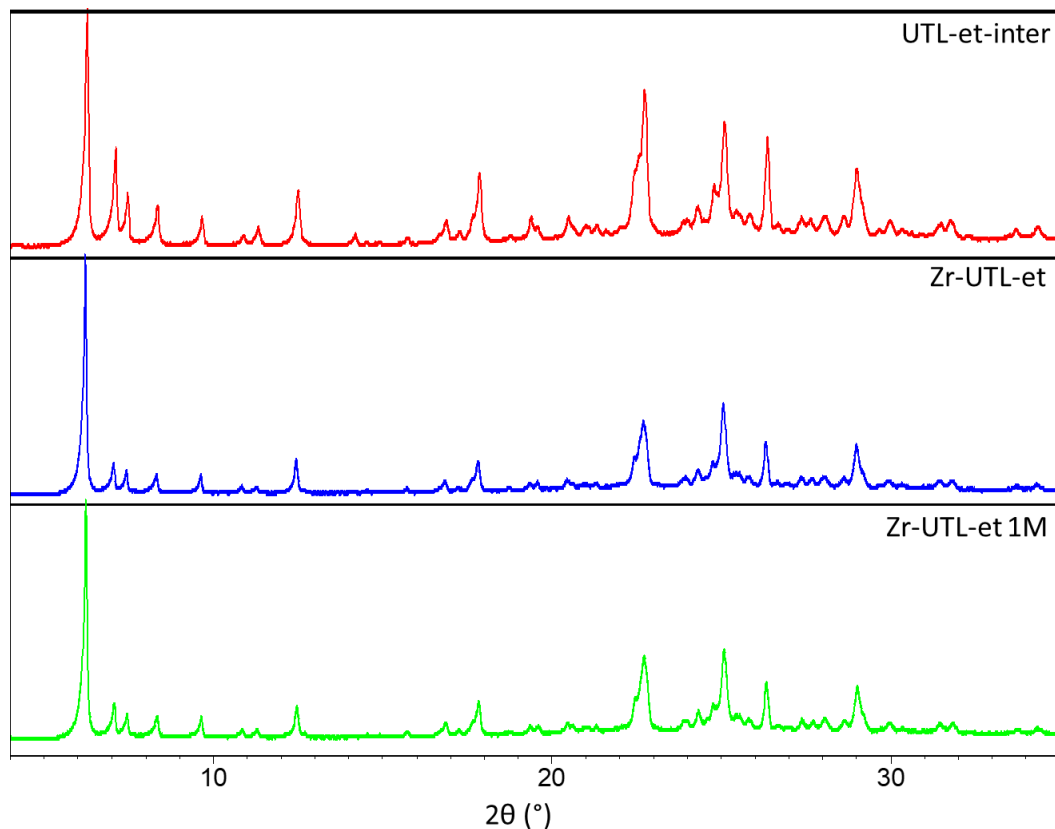


Figura 5.24- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-et-inter, rojo), UTL-et después del proceso de introducción de zirconio (Zr-UTL-et, azul) y UTL-et después del proceso de introducción de zirconio 1 mes más tarde (Zr-UTL-et 1M, verde).

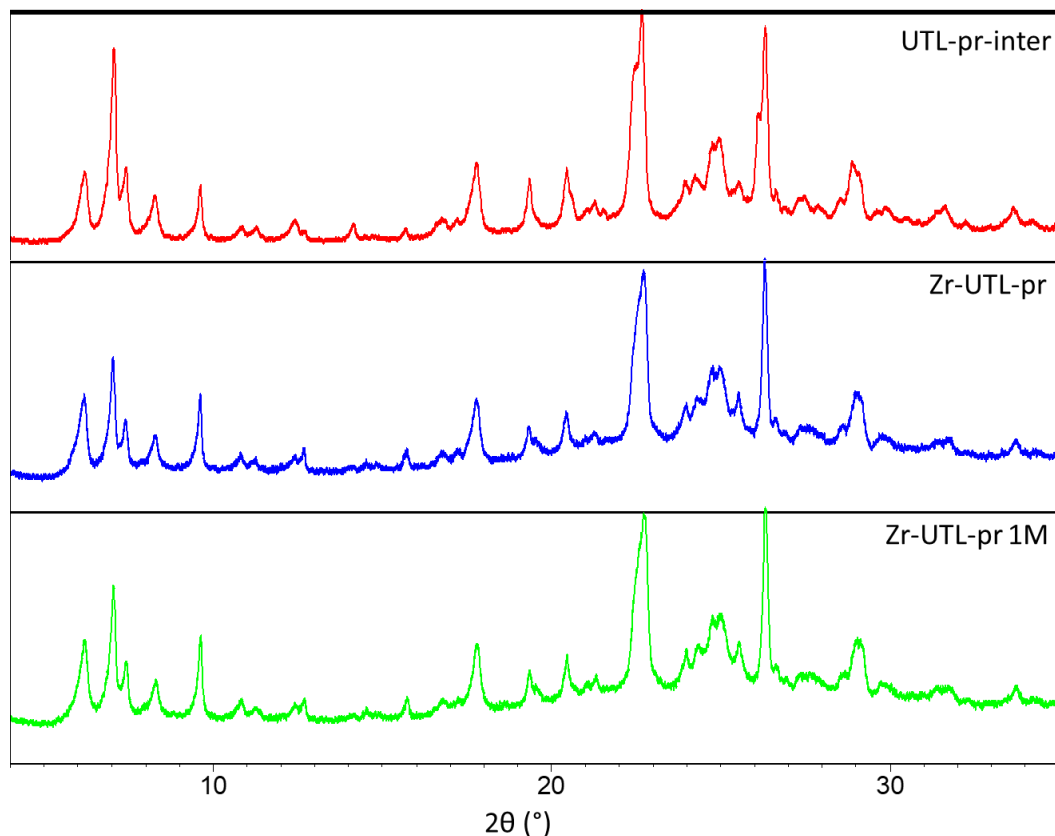


Figura 5.25- Patrones de difracción de rayos X de polvo de después del proceso de intercambio con ácido (UTL-pr-inter, rojo), UTL-pr después del proceso de introducción de zirconio (Zr-UTL-pr, azul) y UTL-pr después del proceso de introducción de zirconio 1 mes más tarde (Zr-UTL-pr 1M, verde).

Para confirmar el intercambio isomórfico de germanio por silicio y la incorporación de zirconio, las muestras se volvieron a caracterizar mediante ICP (Tabla 5.12). En este caso se pudo confirmar la incorporación de zirconio en las zeolitas (20-30% en moles, inferior a los casos del titanio o estaño), acompañado de una ligera reducción de la cantidad de germanio.

Tabla 5.12- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Ti	%Sn	%Zr	Si/Ge	(Si+Ge)/M
UTL-et	27.5	18.0	-	-	-	4.0	-
UTL-et-inter	34.0	10.0	-	-	-	8.7	-
Zr-UTL-et	34.3	8.5	-	-	0.48	10.5	252.2
UTL-pr	25.7	20.8	-	-	-	3.2	-
UTL-pr-inter	30.7	8.2	-	-	-	9.7	-
Zr-UTL-pr	34.3	8.1	-	-	0.67	10.9	182.3

Para verificar la incorporación de zirconio en la red de la zeolita, se empleó la espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible. Esta técnica permite diferenciar diferentes coordinaciones de zirconio. La coordinación tetraédrica, indicativa de la introducción de zirconio en la estructura de la zeolita, aparece alrededor de 200-220 nm. La coordinación octaédrica se observa alrededor de 270 nm, y la presencia de óxido de titanio se puede identificar por una señal alrededor de 330 nm.^{24,25}

Como se evidencia en los espectros UV-visible (Figura 5.26), las bandas principales alrededor de 200-220 nm para ambas zeolitas, confirmaron que el zirconio estaba coordinado tetraédricamente dentro de la estructura de la zeolita.

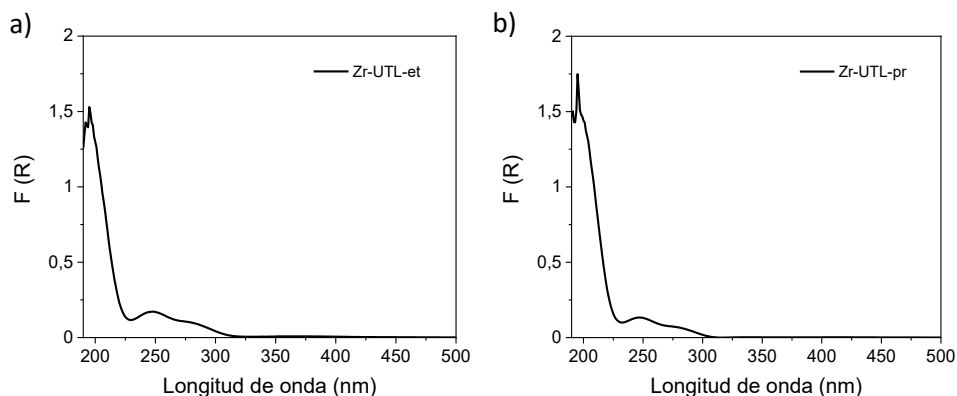


Figura 5.26- Espectros de UV-visible de reflectancia difusa de a) Zr-UTL-et y b) Zr-UTL-pr.

Por otra parte, tal como se desprende de la Figura 5.27, las muestras Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr mantuvieron su morfología y tamaño después de la eliminación del germanio y la incorporación de zirconio.

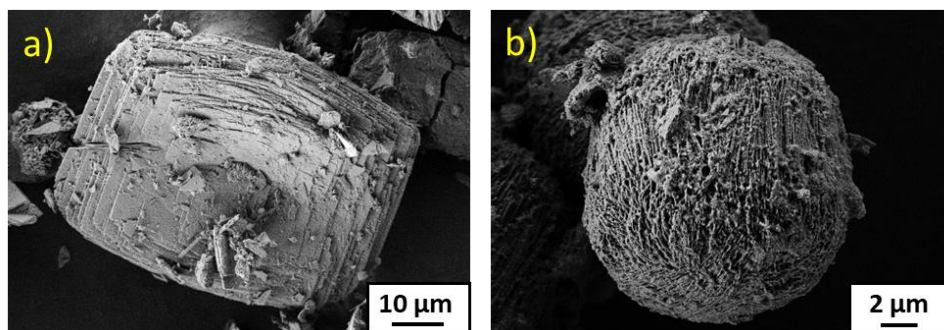


Figura 5.27- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta resolución (HR-FESEM) de Zr-UTL-et (a) y Zr-UTL-pr (b).

Además, estudios de Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX) acoplada con FESEM, revelaron una distribución completamente homogénea de titanio en toda la estructura zeolítica de Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr (Figura 5.28).

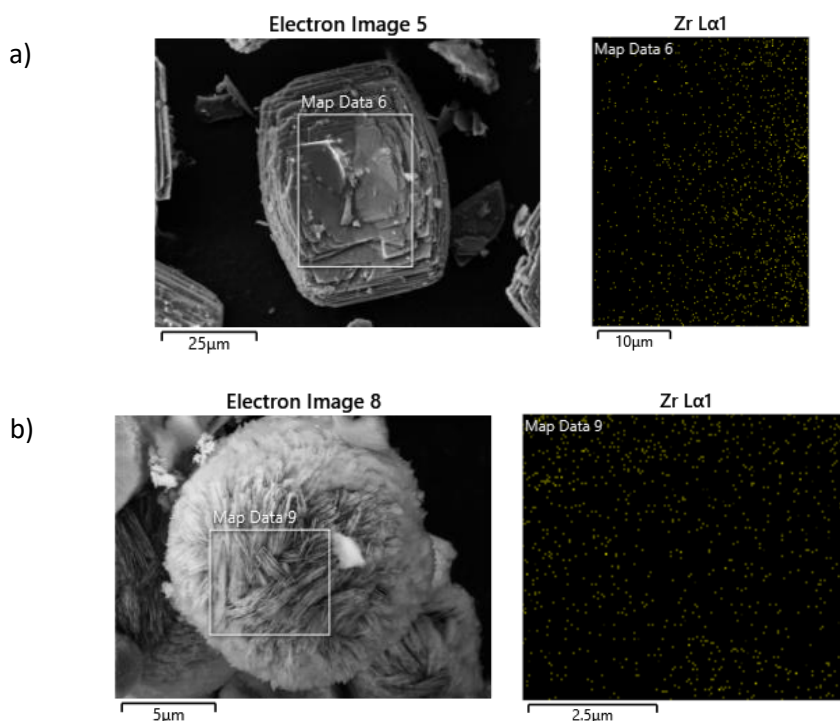


Figura 5.28- Mapeo de EDX acoplado a FESEM de: a) Zr-UTL-et y b) Zr-UTL-pr.

5.2.1.5- Actividad catalítica de las zeolitas con tipología UTL

La actividad catalítica de los materiales sintetizados (Ti-UTL-et, Sn-UTL-et, Zr-UTL-et, Ti-UTL-pr, Sn-UTL-pr y Zr-UTL-pr) como ácidos de Lewis se evaluó en reacciones de formación de acetales y en reacciones de reordenamiento estructural, como es la transposición de Beckmann.

5.2.1.5.1- Transposición de Beckmann

En un principio se estudió la reacción de reordenamiento de la oxima de la ciclohexanona **1** a la lactama cíclica **2** (caprolactama) mediante la transposición de Beckmann (Figura 5.29).^{26,27}

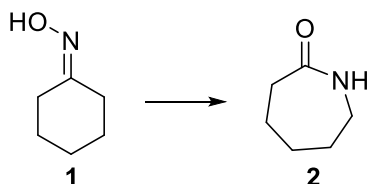


Figura 5.29- Esquema de reacción de la Transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona (**1**) para la obtención de ϵ -caprolactama (**2**).

Es importante indicar que el compuesto **2** es una molécula clave en la síntesis de nylon, dado que se utiliza para fabricar fibras sintéticas, plásticos, revestimientos y poliuretanos, por lo que tiene un interés industrial elevado.²⁸

A priori (como se comentó en el capítulo 4), la similitud estructural entre los ADEs utilizados en la síntesis de zeolitas (HE-et y HE-pr, Figura 5.30) y la caprolactama **2**, se pensó que podría ser beneficiosa para lograr una estabilización extra de los intermedios o estados de transición que intervienen en la reacción para la formación de caprolactama (**2**), mediante interacciones de Van der Waals.^{29,30}

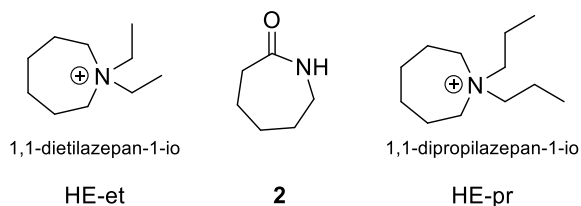
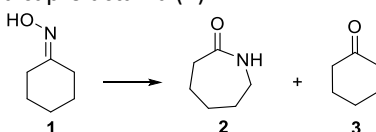


Figura 5.30- Estructuras moleculares comparativas de caprolactama (**2**) y las sales de amonio cuaternario utilizada como agentes directores de estructura (HE-et y HE-pr).

Lo datos más relevantes obtenidos con la serie de catalizadores ensayados se resumen en la Tabla 5.13, comparándolos con la misma reacción realizada en ausencia de catalizador y con otras zeolitas.

Tabla 5.13- Parámetros catalíticos obtenidos durante la reacción de transposición de la oxima de ciclohexanona (**1**) a caprolactama (**2**).^a



Entrada	Catalizador	Si/M	Conv (%) ^b	Sel (%) ^b 2:3	r_o (mol/min)	TON ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	--	-	39	43:57	$4.7 \cdot 10^{-7}$	-	-
2	Ti-UTL-et	111	94	88:12	$1.1 \cdot 10^{-5}$	88	100
3	Ti-UTL-pr	96	95	75:25	$1.0 \cdot 10^{-5}$	96	109
4	Sn-UTL-et	76	86	82:18	$1.4 \cdot 10^{-5}$	78	96
5	Sn-UTL-pr	77	92	81:19	$1.1 \cdot 10^{-5}$	92	73
6	Zr-UTL-et	252	100	85:15	$7.0 \cdot 10^{-6}$	91	135
7	Zr-UTL-pr	182	100	80:20	$5.8 \cdot 10^{-6}$	96	92
8	Ti-β (F ⁻)	127	74	60:40	$3.5 \cdot 10^{-6}$	72	42

a) Condiciones de reacción: **1** (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador (1% mol), P_{N_2} = 12 bar, T= 170 °C; b) Los valores de conversión y selectividad (%) se calcularon por CG después de 24 horas de reacción, c) TON: calculado como mol de producto / mol de metal; d) TOF calculado como r_o / mol de metal.

Es importante indicar que la formación de ciclohexanona (**3**) como producto secundario disminuyó la selectividad de la reacción a caprolactama (**2**). La formación de **3** esta favorecida por la presencia de agua en el medio de reacción y por la presencia de silanoles terminales.³¹

Tal como se desprende de la Tabla 5.13, todas las zeolitas con tipología UTL sintetizadas fueron activas en la reacción de transposición de Beckmann para la obtención de caprolactama (**2**) a partir de la oxima **1** (entradas 2-7, Tabla 5.13), destacando las zeolitas sustituidas con Zr con las cuales se obtuvo la conversión completa del producto de partida y altos valores de selectividad (entradas 6-7, Tabla 5.13).

En ausencia de catalizador, se obtuvieron valores de conversión y selectividad hacia **2** moderados, confirmando el efecto beneficioso del catalizador a nivel de actividad y selectividad (entrada 1, Tabla 5.13).

A modo comparativo, se estudió el comportamiento catalítico en esta misma reacción de la zeolita tridireccional de poro grande Ti- β ³² (entrada 8, Tabla 5.13). Se observaron mayores conversiones y selectividades para las zeolitas con tipología UTL sintetizadas en comparación con la zeolita Ti- β .

La Figura 5.31 muestra gráficamente la evolución de la reacción de transposición de la oxima de la ciclohexanona (**1**) para formar ϵ -caprolactama (**2**), junto con la aparición del producto secundario (ciclohexanona, **3**), catalizada por las zeolitas con tipología UTL sintetizadas [a) Ti-UTL-et, b) Ti-UTL-pr, c) Sn-UTL-et, d) Sn-UTL-pr, e) Zr-UTL-et y f) Zr-UTL-pr].

A partir de la Tabla 5.13 y la Figura 5.31, se puede concluir que los catalizadores más activos en la reacción de transposición de Beckman fueron las zeolitas con zirconio, seguido de las zeolitas con titanio y por último las zeolitas con estaño. No se observa una diferencia significativa de actividad entre las zeolitas sintetizadas con HE-et o con HE-pr como ADE.

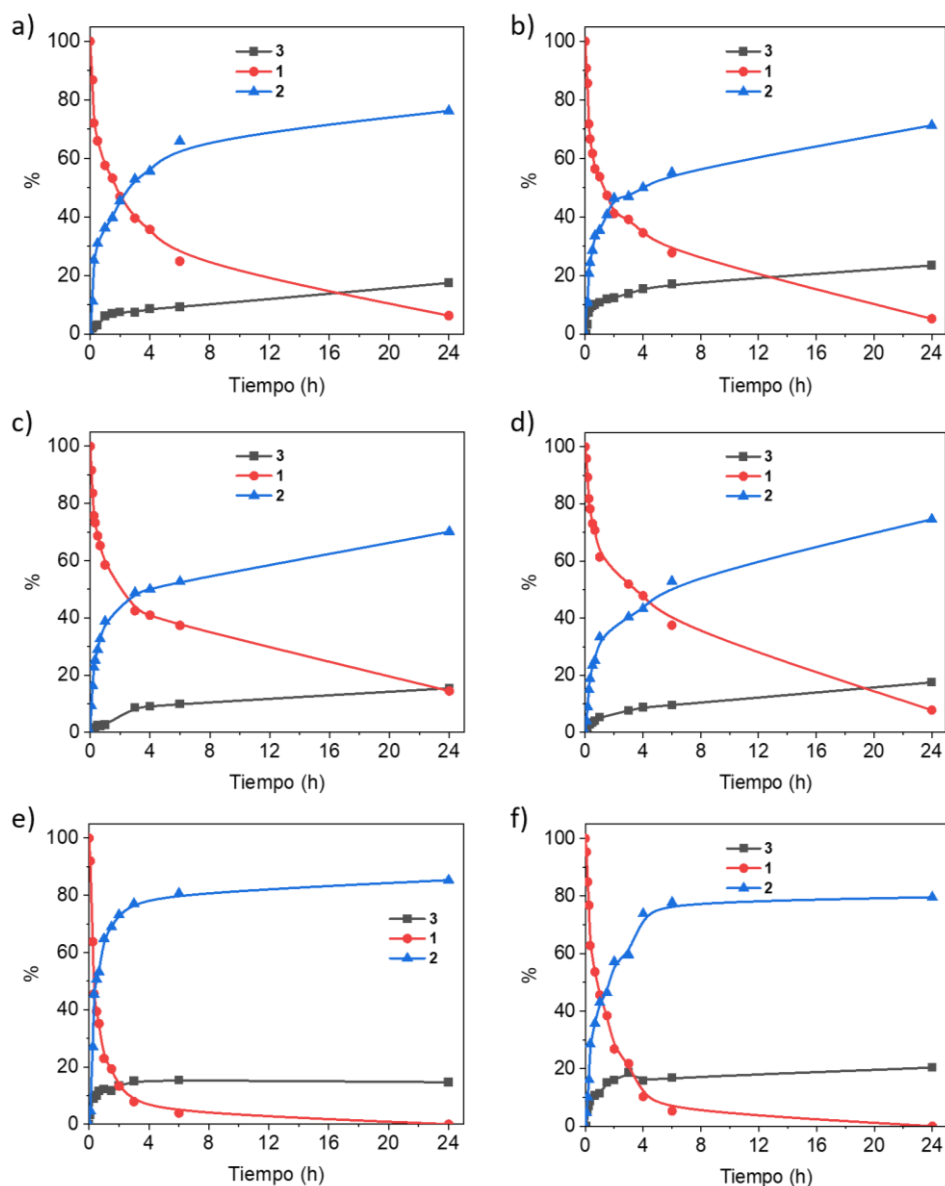


Figura 5.31- Evolución de la conversión de **1** (rojo, ●) y los rendimientos de caprolactama **2** (azul, ▲) y **3** (gris, ■) con el tiempo (h) durante la reacción de transposición. Condiciones de reacción: **1** (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador 1% mol de metal [a) Ti-UTL-et, b) Ti-UTL-pr, c) Sn-UTL-et, d) Sn-UTL-pr, e) Zr-UTL-et y f) Zr-UTL-pr], $P_{N_2}=12$ bar, $T=170$ °C.

5.2.1.5.2- Acetalización de glicerol

Por otra parte, la actividad de las zeolitas obtenidas como catalizadores también se probó en reacciones de formación de acetales. Concretamente, en la reacción de acetalización de acetona con glicerol para la formación de solketal (**5**) (Figura 5.32).³³⁻³⁶

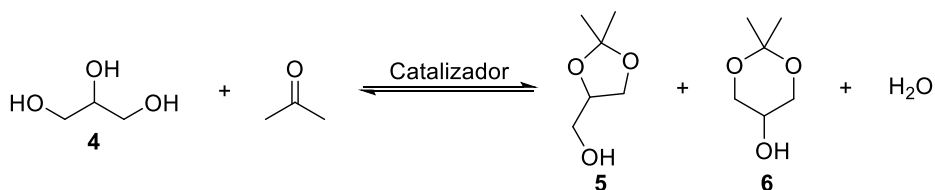
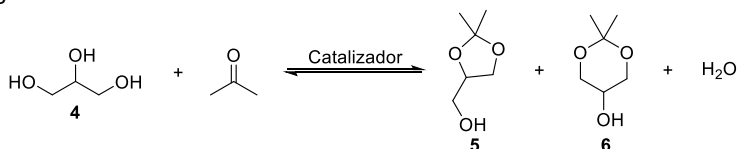


Figura 5.32- Reacción de acetalización del glicerol (**4**) con acetona.

El acetal cíclico de 5 miembros **5** (solketal), obtenido mediante la reacción de acetalización de glicerol con acetona, es una molécula proveniente de materias primas renovables con aplicaciones importantes como disolvente verde, y también como aditivo para combustibles, dado que tiene la capacidad de reducir las emisiones de partículas.^{33,34,37}

Con estos precedentes, se llevaron a cabo una serie de ensayos preliminares tomando Ti-UTL-pr como catalizador para determinar las mejores condiciones experimentales del proceso. De acuerdo con estos experimentos, los mejores resultados se obtuvieron a temperatura ambiente empleando un exceso de acetona sobre el poliol (acetona: glicerol, 6:1) y una pequeña cantidad de etanol como cosolvente para favorecer la difusión. En base a estos resultados se llevó a cabo un screening de catalizadores sólidos, que incluía la zeolita de poro extragrande UTL obtenida en esta tesis doctoral conteniendo la serie de heteroátomos Ti, Sn y Zr, así como otros materiales a modo comparativo. Los resultados más importantes se incluyen en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14- Parámetros catalíticos obtenidos durante la síntesis de solketal a partir de acetona y glicerol.^a

Entrada	Catalizador	Si/M	Conv (%) ^b	Sel (%) ^b 5:6	r_o (mol/min)	TON ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	--	-	0	0	0	0	0
2	Ti-UTL-et	111	99	98:2	$5.8 \cdot 10^{-5}$	1038	1309
3	Ti-UTL-pr	96	98	98:2	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1314	2853
4	Sn-UTL-et	76	99	98:2	$4.7 \cdot 10^{-5}$	805	796
5	Sn-UTL-pr	77	100	99:1	$4.0 \cdot 10^{-5}$	760	678
6	Zr-UTL-et	252	100	98:2	$5.6 \cdot 10^{-5}$	2339	2908
7	Zr-UTL-pr	182	95	98:2	$5.0 \cdot 10^{-5}$	1730	1939
8	Ti-β (F)	127	2	79:21	-	-	-
9	TiO ₂	-	2	-	-	-	-
10	ZrO ₂	-	1	-	-	-	-
11	Basolite F300	-	1	-	-	-	-
12	Nafion NR-50	-	66	98:2	$5.6 \cdot 10^{-5}$	663	194
13	Amberlyst 15	-	46	95:5	$7.2 \cdot 10^{-6}$	327	61

a) Condiciones de reacción: glicerol (1 mmol), acetona (6 mmol), hexadecano (0.4 mmol, estándar interno), etanol (5 mmol), catalizador: 0.1% en mol (muestras con Zr, 0.05% en mol). b) Los valores de conversión y selectividad (%) fueron calculados por CG después de 6 horas de reacción. c) TON: calculado como mol de producto / mol de metal; d) TOF calculado como r_o / mol de metal.

Una reacción control en ausencia de disolvente mostró que el catalizador era necesario para llevar a cabo la reacción (entrada 1, Tabla 5.14).

De este modo, teniendo en cuenta la serie de datos incluidos en la Tabla 5.14, puede decirse que todas las zeolitas con tipología UTL fueron activas catalíticamente en la reacción de acetalización de acetona con glicerol para la obtención de solketal **5** (entradas 2-7, Tabla 5.14), destacando las zeolitas sustituidas con Zr por su elevada actividad y selectividad hacia el producto deseado **5** (entradas 6-7, Tabla 5.14), así como las zeolitas con Ti (entradas 2-3, Tabla 5.14). Como dato, cabe mencionar los excepcionales valores de TOF obtenidos con las zeolitas Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr (2908 y 1909 h⁻¹ respectivamente) y de forma similar los altísimos valores de TOF obtenidos con las zeolitas Ti-UTL-pr y Ti-UTL-et (2853 y 1309 h⁻¹ respectivamente). Curiosamente, las zeolitas sustituidas con Sn proporcionaron también altos valores de conversión y selectividad hacia el producto deseado **5**, aunque fueron claramente menos activas que las zeolitas

sustituídas con Zr y Ti en base a los datos de TON y TOF de estos materiales (entradas 4-5, Tabla 5.14).

Como dato comparativo la zeolita de poro grande $\text{Ti-}\beta^{32}$ fue prácticamente inactiva como catalizador en la reacción (entrada 8, Tabla 5.14). Otros óxidos metálicos comerciales como ZrO_2 y TiO_2 , así como el MOF comercial de Fe (Basolite F300) fueron igualmente inactivos en la reacción (entradas 9-11, Tabla 5.14).

Otros catalizadores con acidez tipo Brönsted, como el copolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado denominado Nafion NR-50³⁸ y la resina de intercambio iónico en forma protónica denominada Amberlyst 15,³⁹ fueron selectivas hacia la formación del acetal **5** aunque notablemente menos activas que las zeolitas sintéticas obtenidas en este capítulo (entradas 12-13, Tabla 5.14).

La Figura 5.33 muestra el rendimiento comparativo entre varios catalizadores incluidos en la Tabla 5.14, mostrando que los mejores valores de actividad catalítica y selectividad se obtienen con las zeolitas de tipología UTL sintetizadas.

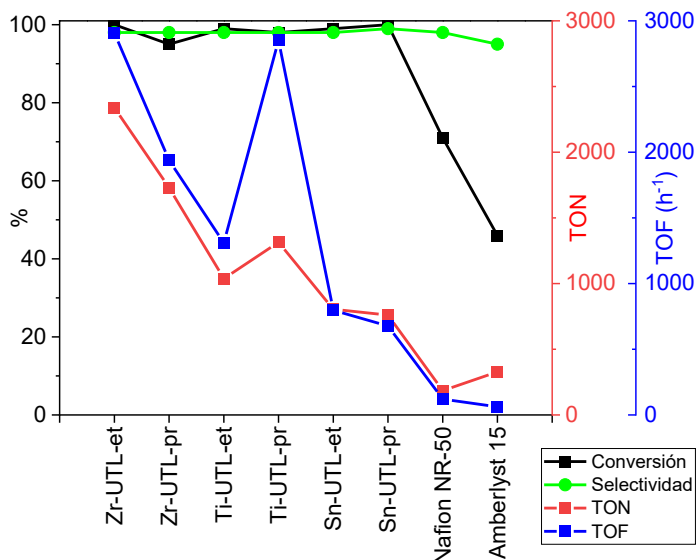


Figura 5.33- Eje izquierdo: conversión (■, %) y selectividad (●, %). Ejes derechos: TON (■, h⁻¹) y TOF (■, h⁻¹). Rendimiento catalítico comparativo de los ácidos de Lewis sintetizados (Ti-UTL-et, Ti-UTL-pr, Sn-UTL-et, Sn-UTL-pr, Zr-UTL-et y Zr-UTL-pr) y catalizadores comerciales con acidez de Brönsted como Nafion NR-50 y Amberlyst 15.

En la Figura 5.33 se aprecia de forma gráfica una mayor actividad para las zeolitas sintetizadas con Zr, un comportamiento intermedio para las zeolitas con Ti (a excepción de Ti-UTL-pr) y una menor actividad para las zeolitas con Sn. Aun así, por regla general, los parámetros catalíticos de todas las zeolitas sintetizadas fueron superiores a los obtenidos con otros catalizadores comerciales con acidez tipo Brönsted.

La Figura 5.34 muestra gráficamente la evolución de la reacción de acetalización de glicerol (**4**) para formar solketal (**5**), junto con trazas del producto secundario (anillo de 6 miembros, **6**), catalizada por las zeolitas con tipología UTL [a) Ti-UTL-et, b) Ti-UTL-pr, c) Sn-UTL-et, d) Sn-UTL-pr, e) Zr-UTL-et y f) Zr-UTL-pr].

En definitiva, se obtuvo que las zeolitas con tipología UTL sustituidas a nivel estructural con diferentes cationes metálicos eran altamente activas y selectivas hacia la formación del acetal de anillo de 5 miembros **5** (solketal) bajo condiciones de reacción muy suaves. Es decir, a temperatura ambiente en ausencia de disolvente. Si tenemos en cuenta que la reacción de acetalización es una reacción de equilibrio, este resultado sugiere que la reacción se desplaza completamente hacia la derecha, por lo que la formación de agua no inhibe los centros activos del catalizador.

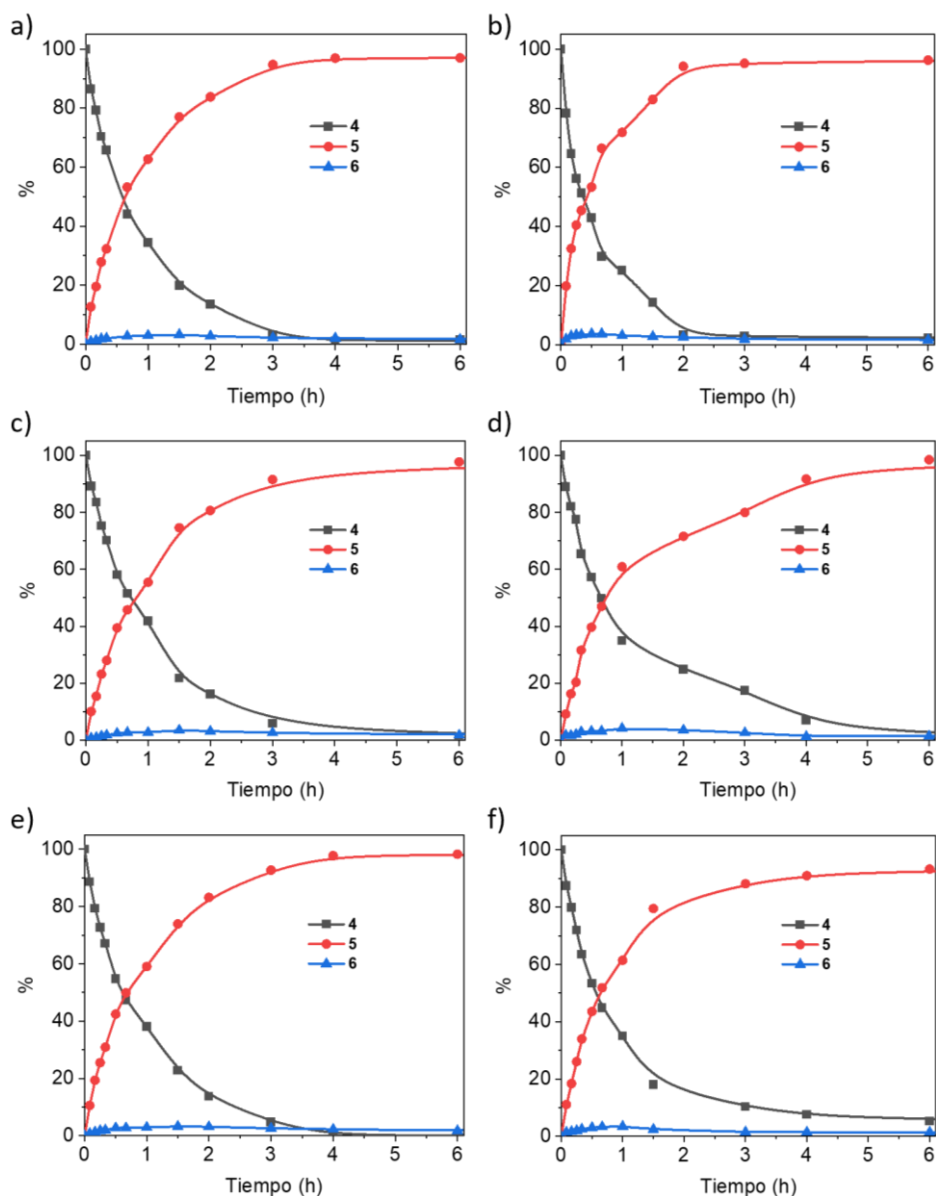


Figura 5.34- Evolución de la conversión de **4** (gris, ■) y rendimientos de los acetales cíclicos **5** (rojo, ●) y **6** (azul, ▲) con el tiempo (h) durante la reacción de acetalización de glicerol con acetona. Condiciones de reacción: r.t., glicerol (1 mmol), cetona (6 mmol), hexadecano (0.4 mmol, patrón interno), catalizador (0.1 % mol, excepto muestras con Zr): a) Ti-UTL-et, b) Ti-UTL-pr, c) Sn-UTL-et, d) Sn-UTL-pr, e) Zr-UTL-et, 0.05% mol y f) Zr-UTL-pr, 0.05% mol.

5.2.1.5.3- Estabilidad de los catalizadores post-reacción

Con motivo de estudiar la estabilidad de las zeolitas sintetizadas después de ser utilizadas en reacción, los catalizadores usados en la reacción de transposición de Beckmann (condiciones de presión y temperatura más severas) fueron recuperados por centrifugación, se lavaron y se volvieron a caracterizar por difracción de rayos X (DRX). Como se puede observar en las Figura 5.35-Figura 5.37, todas las zeolitas utilizadas conservan perfectamente su estructura cristalina.

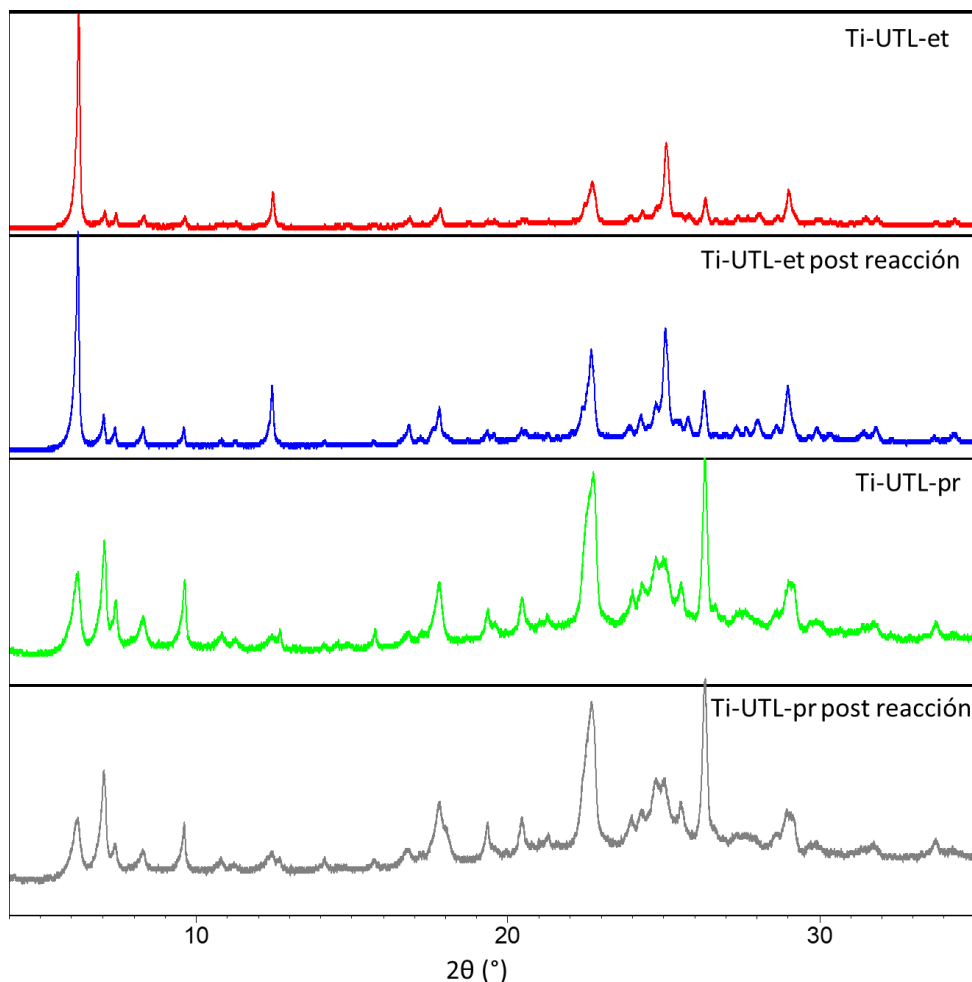


Figura 5.35- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Ti-UTL-et (rojo), Ti-UTL-et después de la reacción (azul), Ti-UTL-pr (verde) y Ti-UTL-pr después de la reacción (gris).

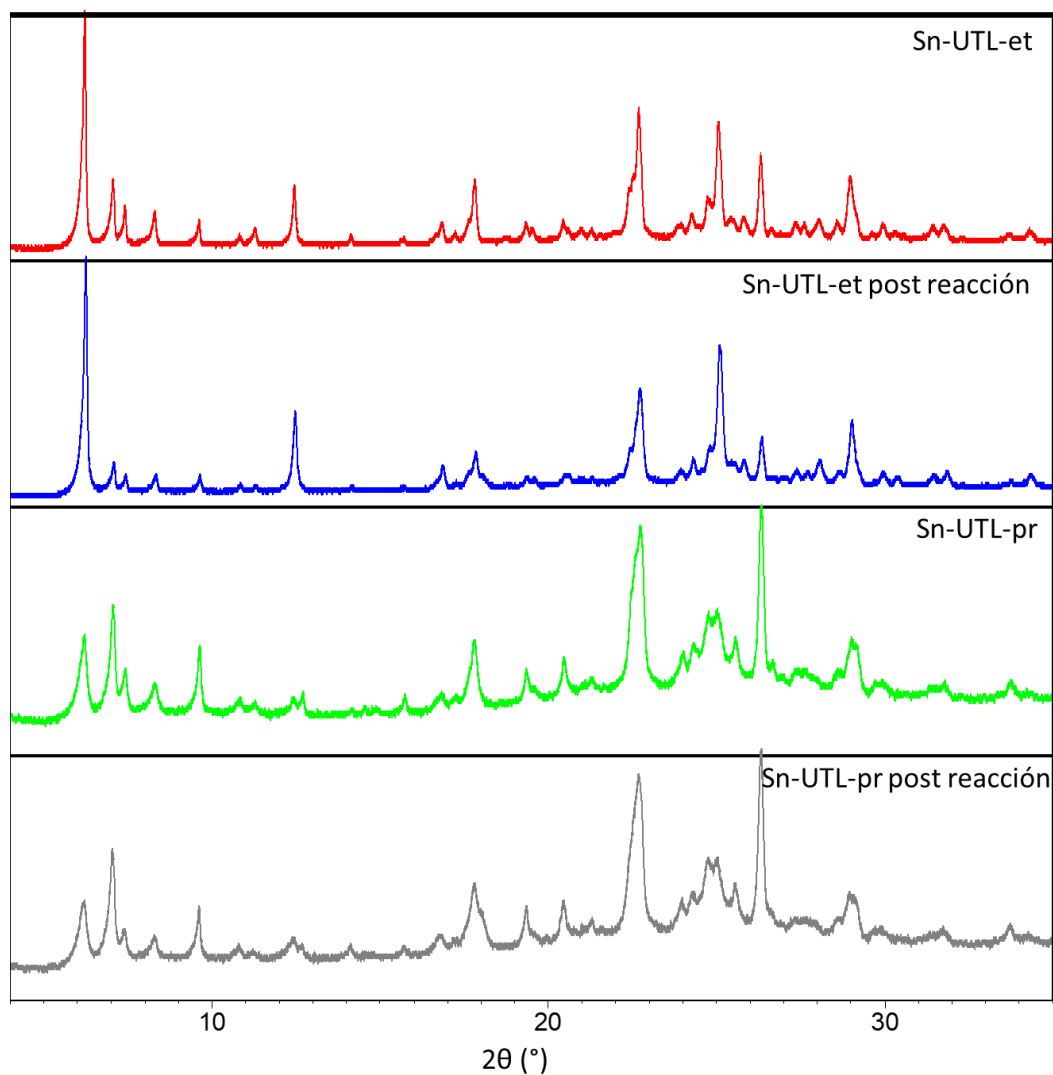


Figura 5.36- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Sn-UTL-et (rojo), Sn-UTL-et después de la reacción (azul), Sn-UTL-pr (verde) y Sn-UTL-pr después de la reacción (gris).

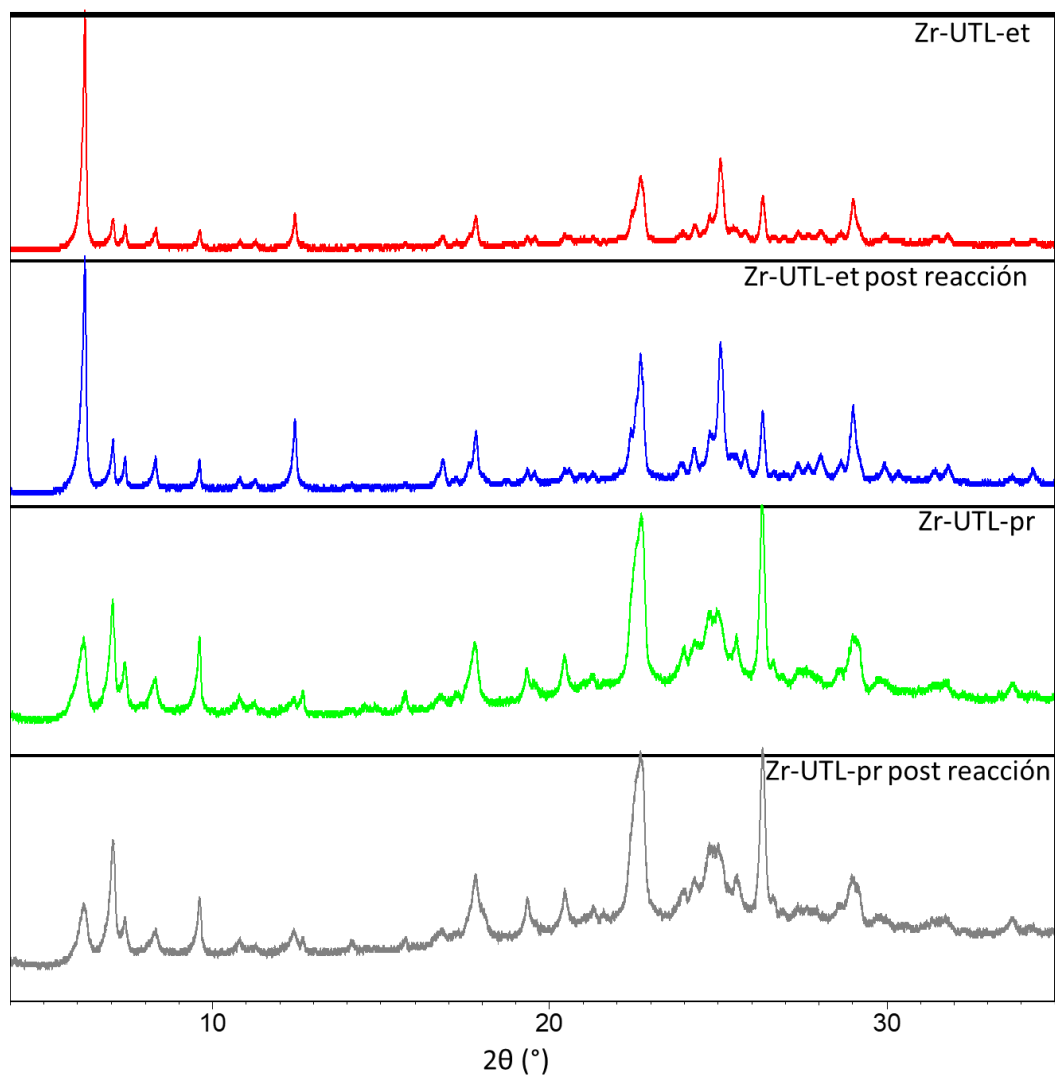


Figura 5.37- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Zr-UTL-et (rojo), Zr-UTL-et después de la reacción (azul), Zr-UTL-pr (verde) y Zr-UTL-pr después de la reacción (gris).

5.2.2- ADE derivado de prolina

Como parte integrante de este capítulo dedicado a la síntesis de la zeolita de poro extragrande UTL, se exploró la actividad catalítica de una zeolita análoga con tipología UTL conteniendo Ti (Ti-ITQ-15), aunque empleando otro ADE y obtenida mediante síntesis directa, tal como se describirá a continuación.³ Por ello, antes de continuar con este estudio, se explicará brevemente la síntesis y caracterización de este nuevo germanotitanosilicato (Ti-UTL-DiproEt) con objetivo de tener presente que las zeolitas tratadas en este capítulo han sido obtenidas mediante dos vías distintas: a) síntesis directa (Ti-UTL-DiproEt, sección 5.2.2.1) y b) tratamiento post-síntesis (Ti-UTL-et y Ti-UTL-Pr, sección 5.2.1.4.5).

5.2.2.1- Síntesis de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15) por síntesis directa

En este caso, se utilizó un derivado de L-prolina como ADE (Figura 5.38), siguiendo una secuencia sintética general, la cual partía de L-prolina comercial protegida para dar una 2,5-dicetopiperazina. La reducción de esta dicetona cíclica proporcionó el compuesto intermedio clave derivado de piperazina, octahidro-1H, 5H-dipirrolo[1,2-a; 1',2'-d] pirazina (Dipro), el cual fue sometido a un paso adicional de N-alquilación para dar el yoduro de tetraalquilamonio correspondiente (DiproEt⁺) (Figura 5.38).

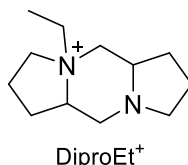
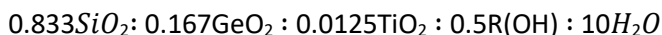


Figura 5.38- ADE derivado de prolina para la síntesis de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15).

Esta sal de amonio (DiproEt⁺) fue intercambiada para dar el correspondiente hidróxido y ser incorporado en el gel de síntesis. Las relaciones molares en el gel de síntesis utilizadas para la cristalización de la zeolita Ti-UTL-DiproEt fueron las siguientes:



Donde R(OH) se refiere al ADE de la Figura 5.38. La fuente de titanio utilizada fue isopropóxido de titanio. Además, se añadió un 10% de zeolita ITQ-15 como siembra

del total de la masa de SiO_2 . La síntesis se llevó a cabo en autoclaves con agitación a 175 °C (448 K) durante 10 días.

5.2.2.2- Caracterización de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15)

Para confirmar la identidad de la zeolita, esta fue caracterizada por DRX. La Figura 5.39 muestra la similitud de los patrones de difracción de la zeolita ITQ-15 y el titanosilicato Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ15) obtenido mediante síntesis directa, indicando una misma identidad estructural.

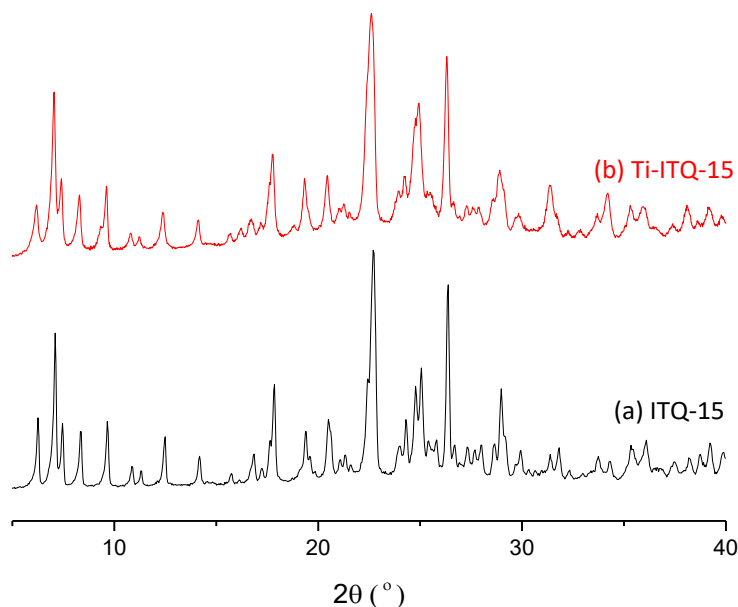


Figura 5.39- Patrones de difracción de rayos X de polvo de a) patrón de ITQ-15 y b) zeolita sintetizada Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15).

Al igual que en casos anteriores, la zeolita Ti-UTL-DiproEt fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico, análisis elemental e ICP (Tabla 5.15).

Tabla 5.15- Análisis termogravimétrico, elemental y químico de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15).

Ti-ITQ-15						
% pp	% C	% N	% H	% Si	% Ge	% Ti
24.4	18.6	3.4	2.9	27.0	10.0	0.40
1.9N : 12C : 22 H (C/N=6.3)				Si/Ge=7.0; (Si+Ge)/Ti=131.8		

Los resultados incluidos en la Tabla 5.15 muestran la integridad del ADE alojado en el interior de las zeolitas atendiendo a la relación C/N⁺ y a la elevada pérdida de peso (% pp) según datos de TG (24,4 %), así como la presencia de titanio en la zeolita sintetizada.

El estado de coordinación del titanio se determinó mediante UV-Visible por reflectancia difusa. El espectro de UV-Visible de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Figura 5.40) mostró una banda intensa 205 nm, correspondiente a Ti aislado incorporado en la estructura zeolítica en coordinación tetraédrica. Además, mostró una banda de menor intensidad entre 300 y 500 nm, asociada al titanio en forma de anatasa. También se observó la presencia de titanio en coordinación octaédrica ($\lambda = 240-275$ nm).⁴⁰

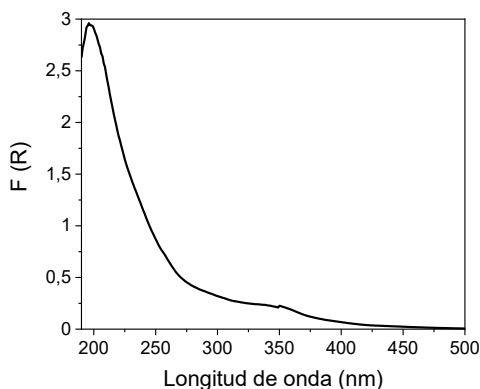


Figura 5.40- Espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ15).

La estructura de la zeolita Ti-UTL-DiproEt presentó una elevada relación de germanio (Si/Ge=7), por lo que la estabilidad de su estructura después de la calcinación fue verificada mediante DRX. Este análisis se llevó a cabo inmediatamente después de finalizar el proceso de calcinación.

Los patrones de DRX presentados en la Figura 5.41 indicaron que la estructura de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ15) se mantenía estable justo después de completar la calcinación.

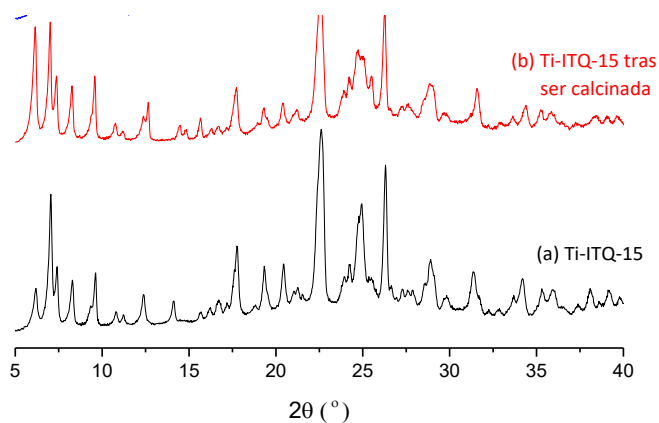


Figura 5.41- Patrones de difracción de rayos X de polvo de a) Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15) y b) Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ-15) después de la calcinación.

5.2.2.3- Actividad catalítica de la zeolita Ti-UTL-DiproEt (Ti-ITQ15)

A continuación, la actividad catalítica de la zeolita sintetizada Ti-UTL-DiproEt fue probada en diferentes reacciones de acetalización con buenos resultados. Concretamente en la formación de acetales cíclicos de 5 miembros. De este modo la zeolita Ti-UTL-DiproEt (más conocida como Ti-ITQ-15) ((Si+Ge)/Ti= 132), fue probada como catalizador en la reacción de acetalización de acetona y 2-butanona con glicerol para obtener una serie de acetales cíclicos **5-8** (Figura 5.42).

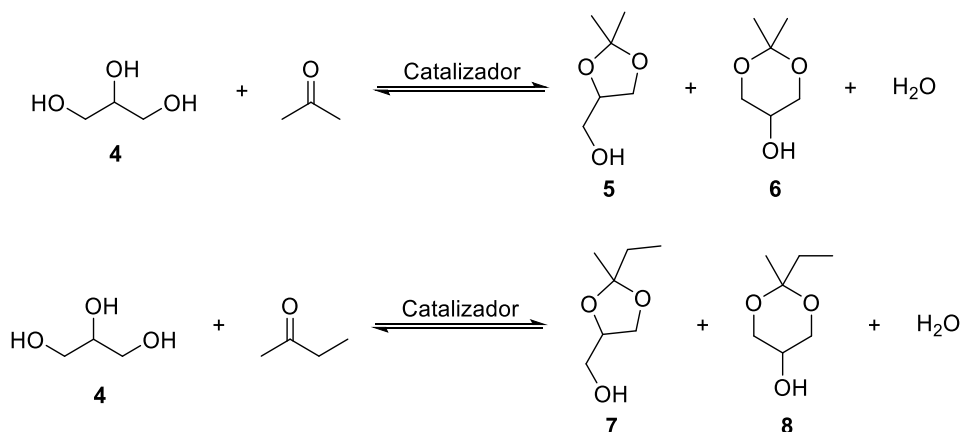


Figura 5.42- Reacciones de acetalización de acetona y 2-butanona con glicerol para obtener acetales cíclicos **5-8**.

Efectivamente, en ambos casos (acetona/2-butanona), los principales productos de reacción fueron los acetales cíclicos de 5 miembros **5** (2,2- dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, conocido como solketal) y **7** (2-etil-2-metil-1,3- dioxolano-4-metanol), dando solo trazas de los acetales de 6 miembros **6** y **8**.^{33,34,37}

Así pues, se obtuvo que la zeolita Ti-UTL-DiproEt era altamente activa y selectiva hacia la formación de acetales cíclicos de 5 miembros **5** (solketal) y **7**, bajo condiciones de reacción sostenibles. Es decir, a temperatura ambiente en ausencia de disolvente. Si tenemos en cuenta que esta reacción está limitada por el equilibrio, este resultado es muy importante ya que sugiere por un lado que la reacción se desplaza completamente hacia la derecha, y por otro lado que la formación de agua no inhibe los centros activos del catalizador.

La Figura 5.43 muestra gráficamente la evolución de la reacción y los productos de ambas reacciones de acetilación con el tiempo.

En general, y como se muestra en la Figura 5.43, las reacciones fueron muy rápidas, ya que ambas transformaciones se completaron en menos de 3 horas. Como ejemplo, el valor máximo de conversión obtenido durante la formación del acetal cíclico derivado de acetona con glicerol (**5**) se logró en menos de 2 horas, dando valores sorprendentemente altos de actividad catalítica para la obtención de solketal, **5** ($r_0=0.011$ mol/h, TON=875 y TOF=2500 h⁻¹). De manera similar, la reacción de formación del acetal cíclico derivado de 2-butanona con glicerol (**7**) dio valores de conversión muy elevados, aunque la reacción fue ligeramente más lenta. De hecho, los valores de TON y TOF para obtener el compuesto **7** fueron excepcionalmente altos ($r_0=0.0044$ mol/h, TON=900 y TOF=1034 h⁻¹).

Por otra parte, al llevar a cabo una reacción control en ausencia de catalizador no se observó ninguna conversión después de 24 horas de reacción, por lo que se pudo confirmar que la presencia de un catalizador era necesaria.

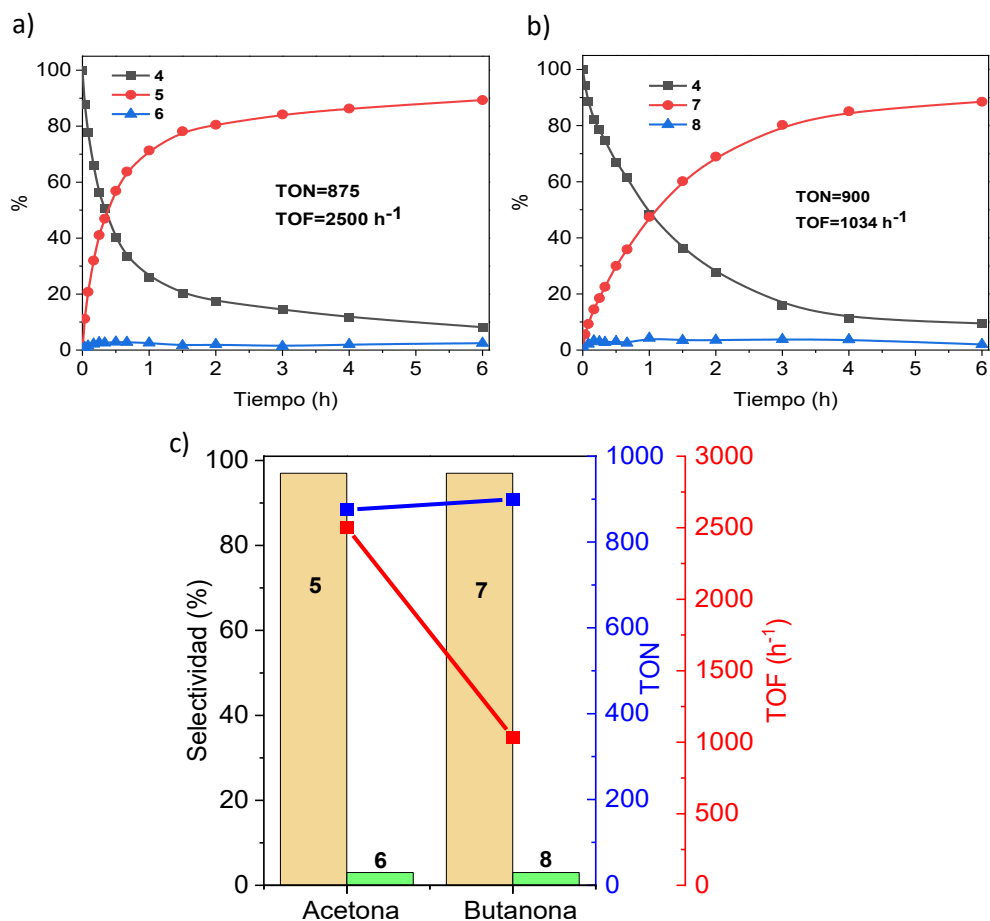


Figura 5.43- a) Evolución de la conversión (gris, ■) y rendimientos de los acetales cíclicos **5** (rojo, ●) y **6** (azul, ▲) con el tiempo (h) durante la reacción de acetilación de acetona con glicerol; b) Evolución de la conversión (gris, ■) y rendimientos de los acetales cíclicos **7** (rojo, ●) y **8** (azul, ▲) durante la reacción de acetilación de 2-butanona con glicerol; c) Selectividad (%) para los acetales cíclicos de 5 miembros **5** y **7** (marrón claro, ■) y acetales cíclicos de 6 miembros **6** y **8** (verde, ■) y parámetros catalíticos [TON (azul, ■) y TOF (rojo, ■)]; Condiciones de reacción: glicerol (1 mmol), cetona (6 mmol), hexadecano (0.4 mmol, estándar interno), catalizador (Ti-UTL-Dipro, 0.1% mol).

En vista de estos resultados, y para determinar la estabilidad de la zeolita, se comprobó el rendimiento de la zeolita Ti-UTL-DiproEt en un modo de operación semicontinuo, para lo cual se realizó una segunda adición de cetona fresca y poliol una vez completado el primer ciclo catalítico, permitiendo así estimar la vida útil de la zeolita (Figura 5.44).⁴¹

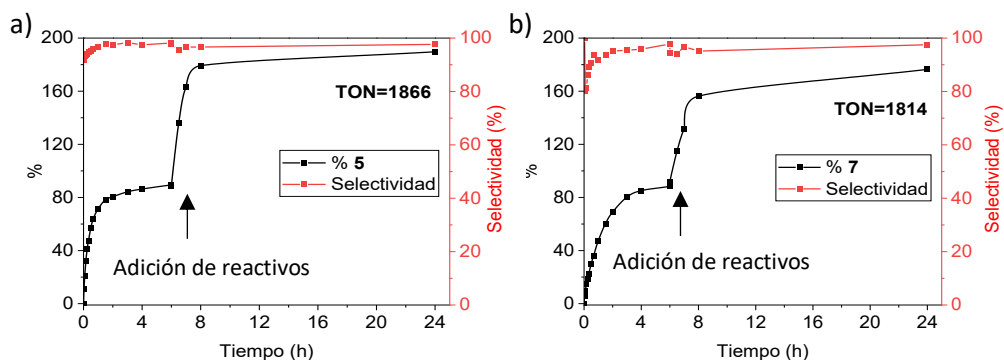


Figura 5.44- Datos cinéticos antes y después de la adición de acetona y glicerol frescos (a) y 2-butanona y glicerol (b) en operación semicontinua en un reactor tipo batch.

A partir de los resultados incluidos en la Figura 5.44, se pudo deducir que el catalizador Ti-UTL-DiproEt era estable en las condiciones de reacción dado que era capaz de realizar un segundo ciclo de reacción con prácticamente la misma actividad catalítica, manteniendo la selectividad inicial para la síntesis de ambos acetales cíclicos **5** y **7**. Estos experimentos definitivamente demostraron no solo que el agua apenas produce desactivación o envenenamiento de la zeolita Ti-UTL-DiproEt sino también la capacidad de esta última para operar en modo semicontinuo. Como resultado, el TON aumentó considerablemente en ambos casos, pasando de 875 a 1866 para el acetal **5** y de 900 a 1814 para el acetal **7**.

Con fines comparativos, se seleccionaron otras zeolitas que contenían Ti con una relación Si/Ti similar y se estudió su capacidad para actuar como catalizadores en la reacción de formación de solketal (**5**) bajo las mismas condiciones de reacción. Además, también se probaron otros catalizadores. La Tabla 5.16 recopila los resultados obtenidos más importantes:

Tabla 5.16- Parámetros catalíticos obtenidos durante la síntesis de solketal (**5**) a partir de acetona y glicerol con distintos catalizadores sólidos.

Entrada	Catalizador	Conversión(%) ^b	Selectividad(%) ^b 5:6	r_o (mol/min)	TON ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	Ti-UTL-Dipro	92	97:3	0.011	875	2500
2	Ti-β (F ⁻)	2	79:21	-	-	-
3	TiO ₂	2	-	-	-	-
4	ZrO ₂	1	-	-	-	-
5	Basolite F300	1	-	-	-	-
6	Nafion NR-50	66	98:2	$5.6 \cdot 10^{-5}$	663	194
7	Amberlyst 15	46	95:5	$7.2 \cdot 10^{-6}$	327	61
8	--	0	0	0	0	0

a) Condiciones de reacción: glicerol (1 mmol), acetona (6 mmol), hexadecano (0,4 mmol, estándar interno), etanol (5 mmol), catalizador (0,1% mol). b) Los valores de conversión y selectividad (%) se calcularon mediante CG después de 6 horas de reacción, c) TON: se calcula como mol de producto / mol de Ti; d) TOF calculado como r_o / mol de Ti.

Como se puede deducir a partir de los resultados incluidos en la tabla, los mejores valores de conversión y selectividad para la obtención de solketal se lograron con la zeolita de poro extragrande Ti-UTL-DiproEt (entrada 1). Sorprendentemente, la zeolita β de poro grande tridireccional sin aluminio (Si/Ti= 127) (llamada Ti-β (F⁻)),³² que es conocida por su gran hidrofobicidad, fue prácticamente inactiva en la reacción.

Otros óxidos metálicos, como ZrO₂ y TiO₂, así como un MOF comercial que contiene Fe llamado Basolite F300, fueron prácticamente inactivos en la reacción (entradas 3-6, Tabla 5.16). Además, se probaron otros catalizadores comerciales con acidez tipo Brönsted, como el fluoropolímero sulfonado Nafion NR-50 y la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida Amberlyst 15, dando valores de selectividad altos hacia el compuesto **5** aunque con valores de conversión moderados (entradas 7-8, Tabla 5.16).⁴²

La Figura 5.45 muestra el rendimiento comparativo entre varios catalizadores incluidos en la Tabla 5.16, mostrando que los mejores valores de actividad catalítica y selectividad se obtienen con el catalizador sólido con acidez de tipo Lewis, como Ti-UTL-Dipro.

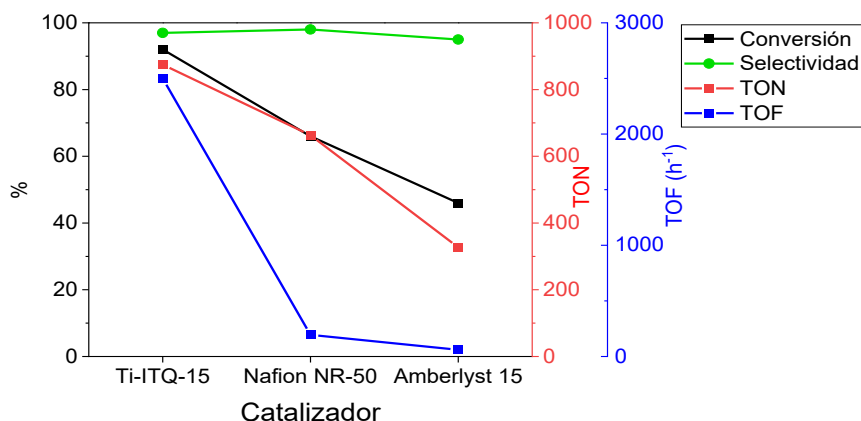


Figura 5.45- Rendimiento catalítico comparativo del ácido de Lewis sólido Ti-UTL-Dipro (Ti-ITQ-15) y catalizadores comerciales con acidez de Brönsted como Nafion NR-50 y Amberlyst 15.

5.3- Conclusiones

Se ha estudiado la aplicación de derivados de hexametilenimina como agentes directores de estructura para la síntesis hidrotermal de zeolitas. Tras el amplio estudio, se consiguió sintetizar zeolitas con tipología UTL gracias a la incorporación de germanio en el gel de síntesis.

Las ventajas de este nuevo método de síntesis es que los ADEs utilizados son fáciles de sintetizar, además de obtenerse zeolitas con tipología UTL con tiempos de cristalización menores a los reportados en bibliografía. Como desventaja es importante remarcar la inestabilidad de la estructura cristalina como consecuencia de la presencia de Ge. Para solucionar los problemas de inestabilidad, se estudió un tratamiento post-síntesis de intercambio isomórfico, el cual permitió reducir la cantidad de germanio presente e incorporar en red una serie de metales o cationes metálicos catalíticamente activos como Ti, Sn o Zr. Este hecho ha permitido sintetizar catalizadores con acidez de Lewis estables.

La actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas fue probada en reacciones de interés industrial, como por ejemplo la obtención de ϵ -caprolactama o de solketal.

En este caso, se comprobó el efecto catalítico de todos los materiales estudiados, y se confirmó la estabilidad de las zeolitas después de las reacciones.

Además, se estudió la actividad catalítica de otra zeolita con tipología UTL (Ti-UTL-DiproEt, también conocida como Ti-ITQ15) sintetizada previamente en el laboratorio de forma directa con otro ADE,³ comprobando su estabilidad y eficacia catalítica en la reacción de formación de acetales cíclicos (por ejemplo, solketal). A partir de los resultados obtenidos, se pudo deducir que el catalizador Ti-ITQ-15 era estable en las condiciones de reacción dado que era capaz de operar en modo semicontinuo manteniendo la misma actividad catalítica y selectividad inicial hacia la obtención de diferentes acetales cíclicos, después de una segunda adición de reactivos.

5.4- Referencias bibliográficas

- (1) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; et al. *Chem Commun* **2004**, No. 12, 1356–1357.
- (2) Paillaud, J.-L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; et al. *Science (1979)* **2004**, 304 (5673), 990–992.
- (3) Cumplido Comeche, M. P. Universitat Politècnica de València. Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química , 2022.
- (4) A. Corma; M. J. Díaz-Cabañas; F. Rey. PCT Int. Appl. WO0203820, 2002.
- (5) A. Corma; M. J. Díaz-Cabañas; F. Rey. Sp. Pat. ES2186487, 2000.
- (6) Davis, M. E. *Chem Eur J* **1997**, 3 (11), 1745–1750.
- (7) Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. *Angew Chem Int Ed* **2010**, 49 (18), 3120–3145.
- (8) Kasian, N.; Verheyen, E.; Vanbutsele, G.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2013**, 166, 153–160.
- (9) Shamzhy, M. V.; Shvets, O. V.; Opanasenko, M. V.; et al. *ChemCatChem* **2013**, 5 (7), 1891–1898.
- (10) https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Atlas_pdf/UTL.pdf.
- (11) Odoh, S.; Deem, M.; Prof. Dr, L. *J Phys Chem C* **2014**, 118, 26939–26946.
- (12) Kasian, N.; Tuel, A.; Verheyen, E.; et al. *Chem Mater* **2014**, 26 (19), 5556–5565.
- (13) LaPierre, R. B.; Rohrman, A. C.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1985**, 5 (6), 346–348.
- (14) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1988**, 8 (6), 446–452.
- (15) Conradsson, T.; Dadachov, M. S.; Zou, X. D. *Microporous Mesoporous Mater* **2000**, 41 (1), 183–191.

- (16) KOKOTAILO, G. T.; CHU, P.; LAWTON, S. L.; et al. *Nature* **1978**, 275 (5676), 119–120.
- (17) Xu, H.; Jiang, J.; Yang, B.; et al. *Angew Chem Int Ed* **2014**, 53 (5), 1355–1359.
- (18) El Hayek, E.; Harbuzaru, B.; Martens, J. A.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2020**, 306.
- (19) Manangon-Perugachi, L. E.; Smeets, V.; Vivian, A.; et al. *Catalysts* **2021**, 11 (2), 1–19.
- (20) Zecchina, A.; Spoto, G.; Bordiga, S.; et al. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Jacobs, P. A., Jaeger, N. I., Kubelková, L., Wichterlov, B., Eds.; Elsevier, 1991; Vol. 69, pp 251–258.
- (21) Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; et al. *Catal Letters* **1992**, 16 (1), 109–115.
- (22) Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; et al. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Morterra, C., Zecchina, A., Costa, G., Eds.; Elsevier, 1989; Vol. 48, pp 133–144.
- (23) Dai, W.; Lei, Q.; Wu, G.; et al. *ACS Catal* **2020**, 10 (23), 14135–14146.
- (24) Tang, B.; Dai, W.; Sun, X.; et al. *Green Chem* **2015**, 17 (3), 1744–1755.
- (25) Jiang, H.; Jiang, S.; Kong, D.; et al. *Microporous Mesoporous Mater* **2022**, 346.
- (26) Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J.; et al. *Zeolites* **1991**, 11 (6), 593–597.
- (27) Khayyat, S. A.; Selvin, R.; Umar, A. *J Nanosci Nanotechnol* **2017**, 17 (3), 2170–2176.
- (28) Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; et al. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2011.
- (29) Gounder, R.; Iglesia, E. *Chem Comm* **2013**, 49 (34), 3491–3509.
- (30) Gallego, E. M.; Portilla, M. T.; Paris, C.; et al. *Science (1979)* **2017**, 355 (6329), 1051–1054.

- (31) Kaur, K.; Srivastava, S. *New J Chem* **2020**, 44 (43), 18530–18572.
- (32) Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; et al. *Chem Commun* **1996**, No. 20, 2367–2368.
- (33) Trifoi, A. R.; Agachi, P. Ş.; Pap, T. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2016**, 62, 804–814.
- (34) Cornejo, A.; Barrio, I.; Campoy, M.; et al. *Renewable Sustainable Energy Rev* **2017**, 79, 1400–1413.
- (35) Collard, X.; Li, L.; Lueangchaichaweng, W.; et al. *Catal Today* **2014**, 235, 184–192.
- (36) Söderholm, V.; Esteban, J.; Vogt, D. *Catal Sci Technol* **2021**, 11 (13), 4529–4538.
- (37) Nanda, M. R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd April 1, 2016, pp 1022–1031.
- (38) Xu, Y.; Liu, G.; Fu, J.; et al. *Biomass Convers Biorefin* **2019**, 9 (3), 609–616.
- (39) Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; et al. *J Mol Catal A Chem* **2006**, 247 (1), 233–239.
- (40) Suib, S. L.; Přech, J.; Szaniawska, E.; et al. *Chem Rev* **2023**, 123 (3), 877–917.
- (41) Sabater, M. J.; Rey, F.; Lázaro, J. *RSC Green Chem* **2010**, 86–117.
- (42) Santos, L. L.; Ruiz, V. R.; Sabater, M. J.; et al. *Tetrahedron* **2008**, 64 (34), 7902–7909.

Capítulo 6

***Síntesis con ISO como ADE:
ITQ-27 (IWV) y ITQ-24 (IWR)***

6.1- Introducción

En este capítulo, se abordará el estudio de un derivado de isoindolina como agente director de estructura (ADE) para la síntesis hidrotermal de zeolitas (Figura 6.1).

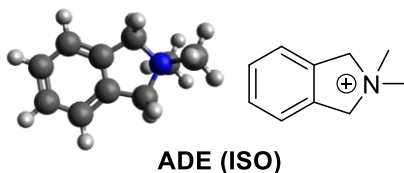


Figura 6.1- Estructura molecular de la sal de amonio cuaternario utilizada como agente director de estructura (ISO).

La elección de esta molécula se hizo en base a sus propiedades estructurales, ya que al contener una parte alifática y otra aromática, se presuponía que podría actuar con ambivalencia (rigidez/flexibilidad) e influir favorablemente durante el proceso de cristalización del sólido. De hecho, como resultado de este estudio se obtuvieron dos zeolitas de poro grande (12 MR) como son las zeolitas ITQ-27 (IWV)¹ y ITQ-24 (IWR),² las cuales fueron caracterizadas de forma exhaustiva tal como se describirá a continuación.

Es importante indicar que la obtención de materiales con poros grandes es de gran interés para la transformación de moléculas voluminosas.^{3,4} En este contexto, es importante indicar que el mercado de zeolitas está dominado fundamentalmente por cinco estructuras: BEA, FAU, FER, MFI y MOR. De entre ellas, únicamente tres son materiales con poros grandes (BEA, FAU y MOR), destacando la faujasita (estructura FAU), la cual representa el 95% del mercado de zeolitas sintéticas debido al gran número de aplicaciones que posee. Por ejemplo se utiliza en distintos procesos de catálisis y craqueo catalítico fluidizado, en control de emisiones industriales y como tamiz molecular para purificar gases y agua, eliminando metales pesados y otras impurezas...^{5,6}

Aunque esta dominancia en el mercado podría sugerir un estancamiento en la investigación, la realidad es que el desarrollo de nuevas composiciones de materiales microporosos sigue siendo un área de investigación muy potente.⁷⁻¹¹

Tal como se ha comentado, por regla general las estrategias más comunes de síntesis se basan en el empleo de nuevos agentes directores de estructura (ADE), el uso de fluoruro como agente mineralizante junto con una baja proporción de agua y el uso de germanio. De entre ellas, destaca el uso de nuevos ADEs, una estrategia que recibió mucha atención en los últimos años y que ha supuesto la táctica de preferencia a la hora de elaborar esta tesis doctoral.¹²⁻¹⁶

Teniendo en cuenta estos precedentes, en este nuevo capítulo se ha abordado la preparación un derivado de isoindolina en forma de sal de amonio cuaternario para ser empleado como ADE en la preparación de zeolitas. Como ya se ha indicado, se obtuvieron dos zeolitas de poro grande, las zeolitas ITQ-27 (IWV) y ITQ-24 (IWR). En una de estas zeolitas (IWV) se consiguió incorporar distintos elementos metálicos (Ti, Sn y Al). A continuación, estos materiales fueron aplicados como catalizadores en reacciones de interés.

6.1.1- ITQ-27 (IWV)

6.1.1.1- Característica estructurales de ITQ-27 (IWV)

La zeolita ITQ-27 (tipología IWV) presenta una estructura que comprende canales bidimensionales. En la dirección [001] se observan canales rectos de 12 MR, y a lo largo de una segunda dirección ([010]) se observan canales tortuosos que contienen aberturas de 14 MR. Estas aberturas de 14 MR conectan los canales de 12 MR, pero están dispuestos de tal manera que una molécula debe atravesar la mitad de una celda unidad a lo largo del canal de 12 MR para llegar a la siguiente abertura de 14 MR (Figura 6.3).

A lo largo del eje [001], los canales continuos miden 6.9 Å x 6.2 Å, valores similares a los encontrados para otros poros de 12 MR, aunque con forma elíptica (Figura 6.2). A lo largo del eje [010], la abertura para el canal tortuoso mide 8.5 Å x 7.2 Å.¹

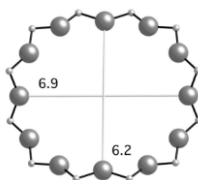


Figura 6.2- Vista de los anillos de 12 MR a través de [001].¹⁷

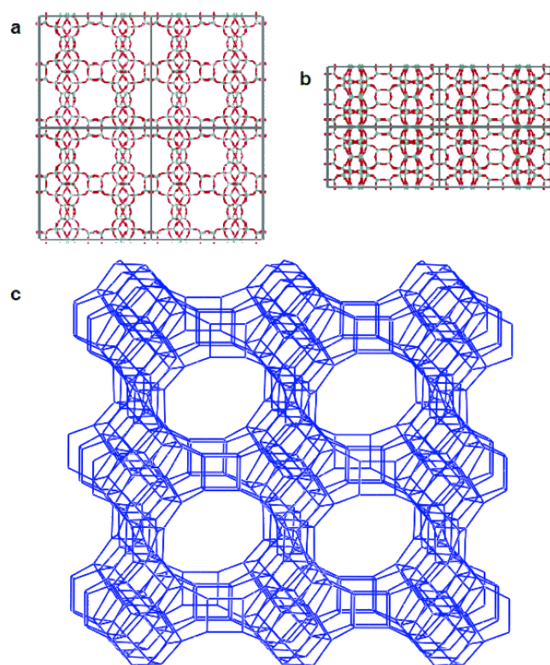
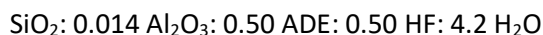


Figura 6.3- Estructura de la zeolita ITQ-27. (a) [001]; (b) [010]; (c) [001].¹

6.1.1.1- Antecedentes bibliográficos de ITQ-27 (I WV)

La zeolita ITQ-27 con tipología I WV fue descrita por primera vez en 2006¹ empleando hidróxido de difenildimetilfosfonio como ADE en medio fluoruro (Figura 6.4) como ADE en medio fluoruro. La síntesis se llevó a cabo en condiciones hidrotermales y con agitación continua a partir de un gel con la siguiente composición:



El gel de síntesis se mantuvo en agitación en un autoclave durante 59 días a 150 °C.

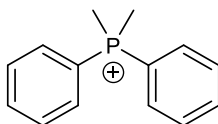


Figura 6.4- ADE utilizado para la síntesis de la zeolita ITQ-27.¹

6.1.2- ITQ-24 (IWR)

6.1.2.1- Características estructurales de ITQ-24 (IWR)

La zeolita ITQ-24 con tipología IWR tiene un sistema de canales tridireccional entrecruzados de 12 MR y 10 MR. El primer conjunto de canales rectos de 12MR se extiende perpendicularmente al plano ab con una apertura de poro de aproximadamente $7.7 \times 5.6 \text{ \AA}$. Un segundo conjunto de canales sinusoidales de 12MR se encuentra a lo largo del eje a con una apertura de poro de $7.2 \times 6.2 \text{ \AA}$. Finalmente, hay un tercer sistema de canales de 10MR que se cruza perpendicularmente con ambos sistemas de canales de 12MR, con una apertura de poro de $5.7 \times 4.8 \text{ \AA}$. (Figura 6.5 y Figura 6.6).

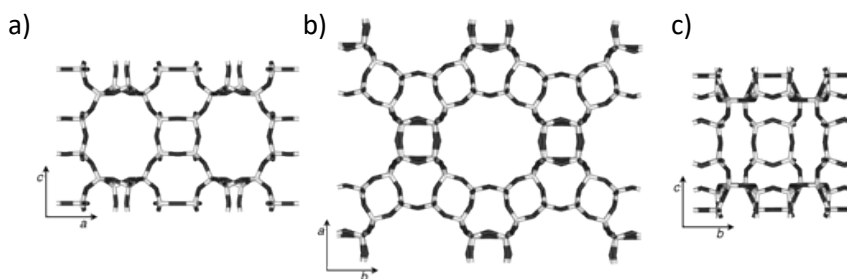


Figura 6.5- Proyecciones de la estructura ITQ-24 a través de los ejes cristalográficos, a) sistema de canales de 10 MR, b) canales de 12 MR perpendiculares al plano ab y c) canales sinusoidales de 12 MR se encuentra a lo largo del eje a.²

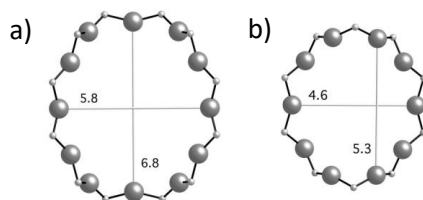


Figura 6.6- a) Detalle de los anillos de 12 MR a través de $[001]$ y b) Detalle de los anillos de 10 MR a través de $[010]$.¹⁸

6.1.2.2- Antecedentes bibliográficos de ITQ-24 (IWR)

La zeolita ITQ-24 con tipología IWR fue publicada por primera vez en 2003,² empleando una síntesis en medio básico (OH^-) y utilizando el catión hexametonio como ADE (Figura 6.7).

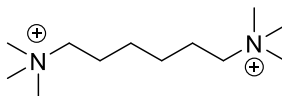
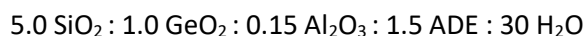


Figura 6.7- ADE utilizado para la síntesis de la zeolita ITQ-24.

El gel de síntesis, el cual se mantuvo en agitación en un autoclave durante 15 días, a 175 °C, tenía la siguiente composición:

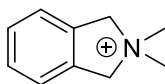


En el mismo artículo, también se describe la posibilidad de incorporar titanio. Otros trabajos posteriores describen la obtención de la zeolita ITQ-24 en forma de silicato y borosilicato con una relación Si/TiII de hasta 10.¹⁹

6.2- Resultados

6.2.1- Síntesis de las zeolitas ITQ-27 (I WV) y ITQ-24 (I WR)

El agente director de estructura (ADE) que ha conducido a la síntesis de las zeolitas ITQ-27 (I WV) y ITQ-24 (I WR) en esta tesis doctoral ha sido, en ambos casos, isoindolina dimetilada (ISO), aunque en distintas condiciones de síntesis (Figura 6.8). Este hecho contrasta con la síntesis de la zeolita ITQ-27 descrita en la bibliografía, la cual emplea una sal de fosfonio como ADE (Figura 6.4). Por otro lado, el ADE que describe la bibliografía para obtener la zeolita ITQ-24 es una molécula lineal estructuralmente mucho más flexible (Figura 6.7).



2,2-dimetilisindolin-2-io (ISO)

Figura 6.8- ADE de las zeolitas con tipología I WV y I WR.

De este modo, se recurrió a técnicas de alta capacidad (High Throughput, HT) para estudiar la capacidad del ADE isoindolina dimetilada (ISO) para dirigir la formación de zeolitas, empleando distintas condiciones de síntesis y abarcando un amplio rango de composiciones químicas.

6.2.1.1- Técnicas de HT

Al igual que en los casos anteriores, se realizó un barrido de 45 experimentos estándar, los cuales se mantuvieron a 175 °C (448 K) durante 14 días. En ellos se varió la cantidad de agua, la introducción de varios heteroátomos (aluminio, boro y germanio, en diferentes concentraciones), el agente mineralizante y la introducción de elementos alcalinos (Tabla 6.1).

Tabla 6.1- Barrido de condiciones de síntesis para ISO a 175 °C durante 14 días.

T=175 °C, t = 14 días	ISO/Si = 0.25					
	H ₂ O					
Relaciones molares	3	7	15	3	7	15
Si/Ge : Al/Si : B/Si	F=0			F=0.25		
0 : 0 : 0						
2 : 0 : 0	IWR*	IWW + IWR				
5 : 0 : 0	-			-		-
7 : 0 : 0	-			-	-	-
0 : 0.03 : 0						
0 : 0 : 0.03						

T=175 °C, t = 14 días	ISO/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0				
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				

En la Tabla 6.2, se puede observar el código de colores que representa a cada fase obtenida en los experimentos de HT.

Tabla 6.2- Código de colores, cada color representa a una fase obtenida para ISO.

Amorfo	Cuarzo	Tridimita	Polimorfo C
ZSM-12	Tridimita + ZSM-12	Octadecasil	Nonasil
ITQ-24 + impurezas	ITQ-24 + ITQ-27		

Los resultados más interesantes obtenidos en estas condiciones de síntesis (175 °C durante 14 días) (Tabla 6.1) se detallan a continuación:

- En geles de síntesis conteniendo únicamente una fuente de silicio en medio básico, no cristalizó ninguna fase. En medio fluoruro y bajas relaciones acuosas, se produjo la cristalización del cratasil nonasil (NON).²⁰
- La introducción de germanio en cantidades elevadas (Si/Ge=2) en medio básico y baja relación H₂O/Si (H₂O/Si=3) condujo a la cristalización de la zeolita ITQ-24 (IWR) con impurezas. A mayor cantidad de agua (Si/H₂O=7) se obtuvo una mezcla de estructuras ITQ-24 (IWR) y ITQ-27 (I WV), mientras que con geles más diluidos se produjo la cristalización de cuarzo. En medio fluoruro se obtuvo polimorfo C de beta (ITQ-17, BEC)²¹ independientemente de la cantidad de agua. Cantidades menores de germanio (Si/Ge= 5 o 7) en medio básico llevaron a la cristalización de octadecasil (AST),²² con independencia de la relación Si/H₂O. En medio fluoruro se obtuvo de nuevo polimorfo C.
- La introducción de elementos trivalentes, como aluminio o boro, tanto en medio básico como fluoruro e independientemente de la concentración del gel, no produjo la cristalización de ninguna fase.
- La adición de elementos alcalinos (Na⁺ o K⁺, cationes con elevada relación de carga/tamaño) en el gel de síntesis, y heteroátomos trivalentes (B o Al) condujo en la mayoría de los casos a la cristalización de cuarzo. Solo en unos pocos casos se obtuvo tridimita (gel con K y Al) o una mezcla de tridimita y ZSM-12 (MTW)²³ (gel con Na y Al, y con Na y B).

Dado que los geles que contenían elementos alcalinos llevaban a la obtención de fases densas, se repitió este estudio empleando tiempos de cristalización más cortos. De este modo, se repitieron 15 de los experimentos anteriores a 175 °C (448 K) durante 7 días (Tabla 6.3).

Tabla 6.3- Barrido de condiciones de síntesis para ISO a 175 °C durante 7 días.

T=175 °C, t = 7 días	ISO/Si = 0.15			
	H ₂ O			
Relaciones molares	5	20	5	20
Al/Si : B/Si	Na/Si=0.1		K/Si=0.1	
0.02 : 0				
0.05 : 0				
0 : 0.02				
0 : 0.05				-

En la Tabla 6.3 se muestran los resultados de los experimentos a menor tiempo de cristalización (175 °C durante 7 días, observar el código de colores de la Tabla 6.2):

- Los resultados muestran la cristalización de la zeolita ZSM-12 para los geles diluidos que contienen sodio. También con menor proporción acuosa y con elevada relación de aluminio. Además, utilizando potasio y aluminio también se obtuvo ZSM-12. El resto de los experimentos llevaron a la cristalización de cuarzo o a material amorfo.

Para resumir, cabe destacar que solo en casos muy concretos se obtuvieron zeolitas con tipología IWV y IWR (aunque con impurezas). Por regla general esto ocurrió cuando se empleaban geles de síntesis en medio básico y una cantidad elevada de germanio.

6.2.1.2- Optimización de la síntesis de las zeolitas IWV y IWR

La síntesis de las zeolitas con tipología IWV y IWR se realizó en medio básico con germanio (Si/Ge=2) y diferente contenido en agua (H₂O/Si=3 y 7) durante 14 días a 175 °C. Como resultado de estos experimentos se obtuvo una mezcla de fases ITQ-27 (IWV) y ITQ-24 (IWR). Para tratar de purificarlas y reducir al mismo tiempo la cantidad de germanio, se cambiaron una serie de variables experimentales y se estudió una cinética de cristalización:

- Reducción de la temperatura a 160° C.

En estas condiciones y con una menor proporción de agua (H₂O/Si=3) se obtuvo la zeolita ITQ-24 junto con material amorfo. De forma que, con tiempos de cristalización cortos (3 días) se obtuvo exclusivamente material amorfo,

mientras que con tiempos superiores a 9 días se obtuvo la zeolita ITQ-24 con impurezas de una fase amorfa.

Con geles más diluidos ($H_2O/Si=7$) y tiempos largos de cristalización (>15 días), se obtuvo la zeolita ITQ-27 pura.

De este modo, la temperatura de cristalización se fijó a 160° C, y se modificaron otra serie de variables como se describe a continuación.

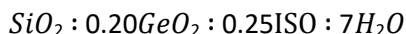
- Reducción de la cantidad de germanio ($Si/Ge=3.5$, $Si/Ge=5$ y $Si/Ge=10$): en ambos casos, se consiguió sintetizar las zeolitas ITQ-24 y ITQ-27 con una menor cantidad de germanio.

En el caso de la zeolita ITQ-27 ($H_2O/Si=7$), un aumento de la relación Si/Ge a 3.5 llevó a la formación de la zeolita ITQ-27 después de 7 días. Al reducir la cantidad de germanio a $Si/Ge=5$, cristalizó la zeolita ITQ-27 pura aunque necesitó más de 9 días. De forma similar la reducción de la cantidad de germanio hasta $Si/Ge=10$, aumentó el tiempo de cristalización en más de 20 días y la fase obtenida presentó impurezas, por lo que la relación de $Si/Ge=5$ se consideró óptima.

En el caso de la zeolita ITQ-24 ($H_2O/Si=3$), un aumento en la relación Si/Ge a 3.5 condujo a la cristalización de la zeolita ITQ-24 después de 12 días junto a material no cristalino. Una reducción de la cantidad de germanio hasta $Si/Ge=5$, prolongó el tiempo de cristalización de ITQ-24 más de 20 días, además de disminuir la cristalinidad. De este modo, la relación $Si/Ge=3.5$ se consideró óptima, ya que a menores proporciones se obtenían impurezas.

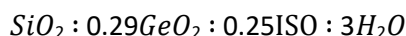
En definitiva, las condiciones experimentales óptimas fueron las siguientes:

IWV: El gel de síntesis para la zeolita IWV se preparó mezclando 33.5 g (17.25 mmol) de la solución acuosa del ADE ISO con 1.44 g (13.8 mmol) de GeO_2 y 10.37 g (69 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó hasta lograr la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 433 K (160 °C) a la presión autógena del sistema en dinámico durante 10 días. El sólido resultante, la zeolita **IWV**, se filtró, lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

IWR: El gel de síntesis para la zeolita IWR se preparó mezclando 33.5 g (17.25 mmol) de la solución acuosa del ADE ISO con 2.06 g (19.7 mmol) de GeO_2 y 10.37 g (69 mmol) de LUDOX. La mezcla se agitó hasta lograr la siguiente relación molar en el gel de síntesis:



El gel de síntesis se transfirió a autoclaves y se calentó a 433 K (160 °C) a la presión autógena del sistema en dinámico durante 12 días. El sólido resultante, la zeolita **IWR**, se filtró, lavó con agua destilada y se secó en estufa durante 24 horas a 100 °C.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) en polvo de las zeolitas sintetizadas se compararon con los patrones simulados de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). Mientras que la zeolita IWR mostró la presencia de impurezas a ángulos de difracción relativamente bajos (entre 20-25°) (Figura 6.9), la zeolita I WV mostró una coincidencia total entre ambos patrones de difracción confirmando su identidad y pureza (Figura 6.10).

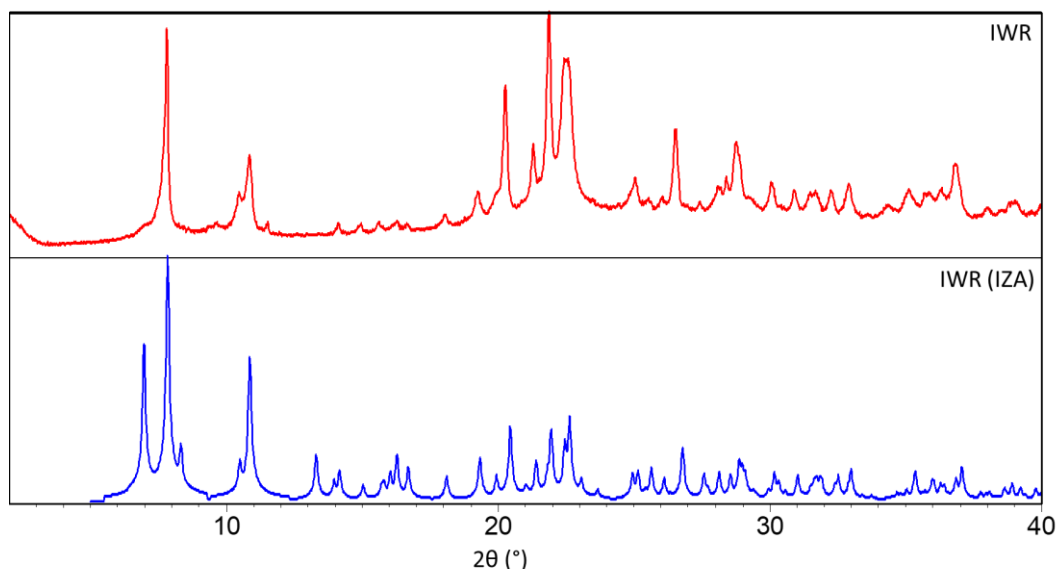


Figura 6.9- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWR sintetizada (rojo) y IWR simulada por la IZA (azul).

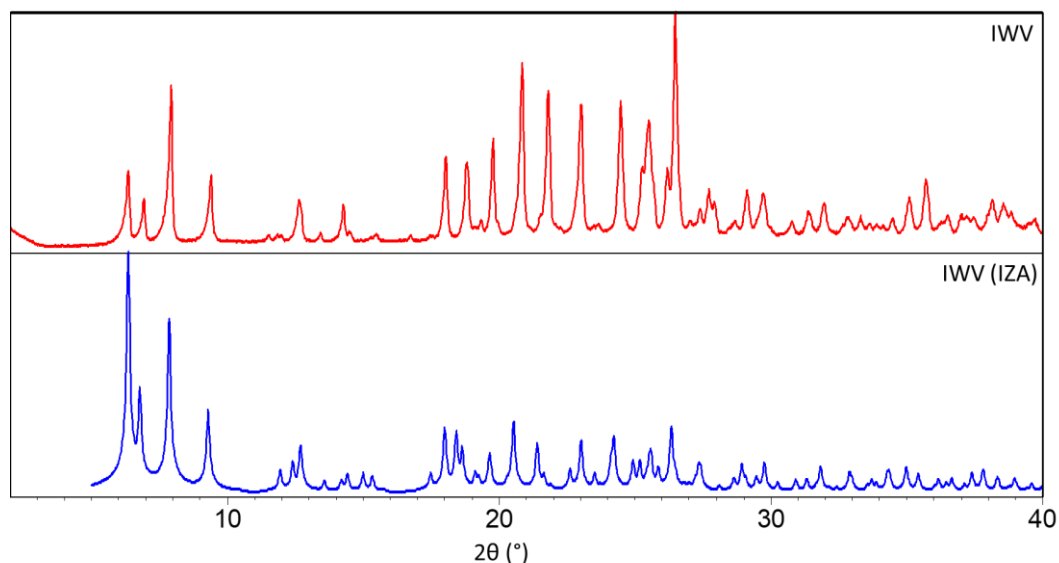


Figura 6.10- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWV sintetizada (rojo) y IWV simulada por la IZA (azul).

6.2.2- Zeolita IWR

En el siguiente apartado, se estudiará la caracterización de la zeolita ITQ-24 (IWR) obtenida. Se estudiará la integridad del ADE en el interior de la zeolita y se observará la morfología para comprobar la presencia de material amorfo.

6.2.2.1 Caracterización de la zeolita IWR

Una vez sintetizada la zeolita IWR, se comprobó la integridad del ADE ubicado en el interior de los canales y cavidades de la red zeolítica. Para ello, la zeolita se caracterizó mediante una serie de técnicas: análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TG) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido. También se estudió la composición elemental de la zeolita sintetizada mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Mediante FESEM se observó la forma y morfología de las zeolitas.

6.2.2.1.1- Análisis elemental (AE)

Al analizar los datos de composición elemental de las zeolitas y comparar con las relaciones molares de la molécula pura utilizada como ADE (ISO, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$), se pudo

confirmar que la molécula orgánica se encontraba intacta en el interior de la estructura zeolítica. En este caso, las proporciones elementales del ADE fueron muy similares a las obtenidas para la zeolita IWR (Tabla 6.4), aunque con ligeras diferencias.

Tabla 6.4- Análisis elemental de las zeolitas y relación molar de los elementos C, N y H.

Análisis elemental	%C	%H	%N	C/N	H/C	H/N
Referencia	-	-	-	10.0	1.4	14.0
IWR	12.7	1.8	1.6	9.2	1.7	15.8

6.2.2.1.2- Análisis termogravimétrico (TG)

Los resultados de los análisis de TG evidenciaron la presencia de materia orgánica en la zeolita sintetizada, ya que se observó una pérdida de peso significativa durante la calcinación de la zeolita. Para la muestra IWR, se observó una pérdida de peso del 18.3% (Figura 6.11).

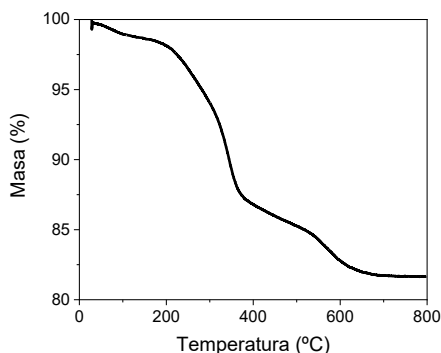


Figura 6.11- Análisis termogravimétrico de la zeolita IWR.

6.2.2.1.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN)

El espectro de resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN) obtenido para la zeolita con tipología IWR, mostró una coincidencia con el espectro de ^{13}C RMN del ADE puro antes de su utilización en la síntesis hidrotérmica (Figura 6.12). Cabe destacar que se detectaron cuatro señales adicionales en el RMN obtenido en fase sólida (bandas de rotación, marcadas con * y ●), las cuales fueron atribuidas a los correspondientes picos satélite de las señales aromáticas sobre 120 y 130 ppm. También se observó una pequeña señal a campo alto (20-30 ppm). Esta señal, junto a los resultados de AE (ligera diferencia con el ADE), podrían estar indicando que existe una pequeña descomposición del ADE.

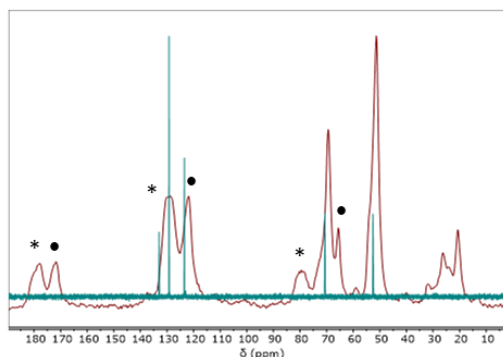


Figura 6.12- Superposición de los espectros de ^{13}C RMN del ADE antes de la síntesis hidrotérmica de las zeolitas (azul) y el espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita IWR sintetizada (rojo).

6.2.2.1.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)

Los análisis de ICP mostraron la presencia de germanio en la zeolita (Tabla 6.5). A partir de estos datos, se obtuvo que el rendimiento de incorporación de Ge era de aproximadamente 85-90% en moles.

Tabla 6.5- Análisis químico por ICP de la zeolita IWR.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
IWR	24.6	16.1	4.0

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

El tamaño y la morfología de los cristales de la zeolita IWR fue examinado mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Tal como puede observarse en la Figura 6.13, la zeolita IWR está formada por cristales en forma de láminas, aglomeradas en esferas no uniformes.

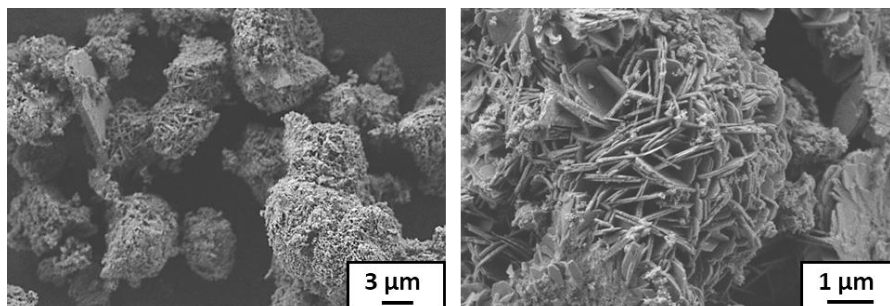


Figura 6.13- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de IWR.

6.2.3- Zeolita IWV

En este apartado, se abordará la caracterización de la zeolita IWV y se describirán la serie de tratamientos post-síntesis llevados a cabo sobre este material con el fin de reducir la cantidad de germanio e introducir a nivel estructural elementos que le confieran estabilidad, tales como aluminio, titanio o estaño. Por último, se comprobará la actividad catalítica de las zeolitas obtenidas tras los tratamientos de intercambio.

6.2.3.1- Caracterización de la zeolita IWV

Al igual que en casos anteriores, la zeolita IWV fue sometida a una caracterización sistemática llevando a cabo estudios de análisis elemental (AE), análisis termogravimétrico (TG), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C en estado sólido, composición elemental mediante espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y estudios de tamaño de partícula y morfología mediante FESEM. Sus propiedades texturales fueron analizadas mediante adsorción de nitrógeno y argón, obteniéndose el área superficial, el volumen de microporo y el tamaño de poro. Por último, se estudió su estabilidad post-calcinación mediante DRX.

6.2.3.1.1- Análisis elemental (AE)

Como en casos anteriores, dado que las proporciones elementales del ADE (ISO: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$) coincidían con las proporciones elementales obtenidas para la zeolita recién preparada, este dato sugería que la molécula orgánica pudiera encontrarse intacta en el espacio interno de las zeolitas (Tabla 6.6). De hecho, otras técnicas de caracterización como por ejemplo ^{13}C MAS-RMN apoyaron estas conclusiones tal como se verá más adelante.

Tabla 6.6- Análisis elemental de la zeolita IWV y relación molar de los elementos C, N y H.

Análisis elemental	%C	%H	%N	C/N	H/C	H/N
Referencia	-	-	-	10.0	1.4	14.0
IWV	13.0	1.7	1.6	9.7	1.5	14.9

6.2.3.1.2- Análisis termogravimétrico (TG)

Los resultados de TG evidenciaron una pérdida de peso significativa del 17.4% (Figura 6.14).

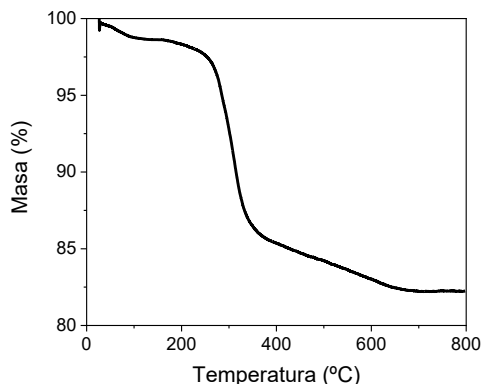


Figura 6.14- Análisis termogravimétrico de IWV.

6.2.3.1.3- Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{13}C MAS-RMN)

Tal como se ha apuntado en el apartado anterior (sección 6.2.2.1.3), el espectro de ^{13}C MAS-RMN obtenido para la zeolita recién sintetizada mostró una coincidencia con el espectro de ^{13}C RMN del ADE antes de ser incorporado en la síntesis hidrotermal tal como muestra la Figura 6.15. Además, también se observaron las bandas de rotación de las señales correspondientes al anillo aromático sobre 120 y 130 ppm (identificadas con * y •).

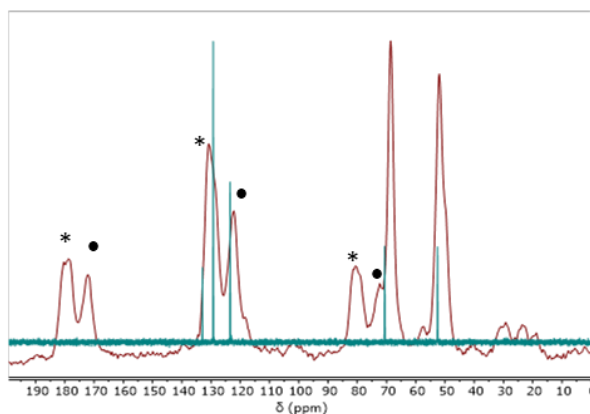


Figura 6.15- Superposición de los espectros de ^{13}C RMN del ADE antes de la síntesis hidrotermal de las zeolitas (azul) y el espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita IWV sintetizada (rojo).

6.2.3.1.4- Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP)

Las datos de ICP mostraron la presencia de germanio en la zeolita en un 10.5%, lo cual permitió estimar que el rendimiento de incorporación de Ge era de aproximadamente 70% (Tabla 6.7).

Tabla 6.7- Análisis químico por ICP de la zeolita IWV.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
IWV	28.8	10.5	7.1

6.2.3.1.5- Calcinación

Para verificar la estabilidad de la zeolita IWV, esta fue sometida a un tratamiento de calcinación (Figura 6.16), tras el cual se obtuvo que la pérdida de peso coincidía con el dato obtenido mediante análisis termogravimétrico.

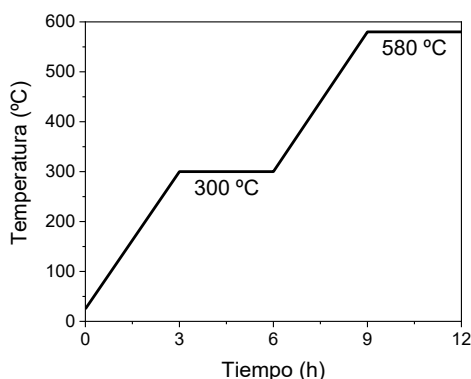


Figura 6.16- Programa de calcinación de las zeolitas.

A continuación, la zeolita IWV fue caracterizada de nuevo mediante difracción de rayos X en polvo (Figura 6.17). El patrón de difracción de la zeolita IWV calcinada mostró su estructura original prácticamente inalterada, incluso 1 mes después del tratamiento de calcinación, por lo que pudo confirmarse su estabilidad en condiciones de temperatura, presión y humedad ambientales.

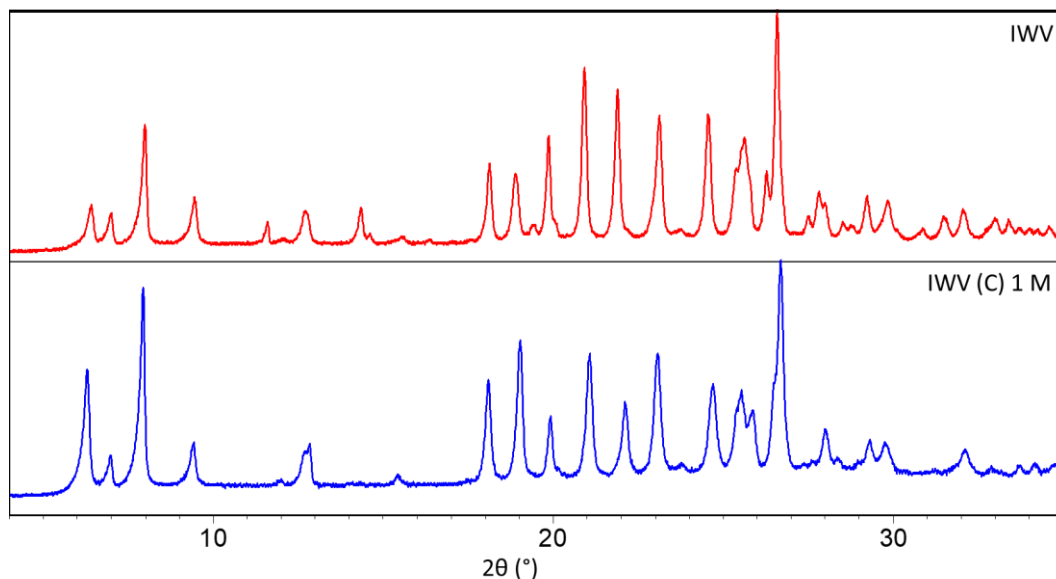


Figura 6.17- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWV sintetizada (rojo) y IWV 1 mes después de la calcinación (azul).

6.2.3.1.6- Propiedades texturales por adsorción de nitrógeno y argón

Con objeto de obtener datos de área superficial y el volumen de microporo se obtuvo la isoterma de fisisorción de N_2 de la zeolita IWV, la cual fue identificada como una isoterma de fisisorción de Tipo I, indicativa de materiales microporosos (Figura 6.18).

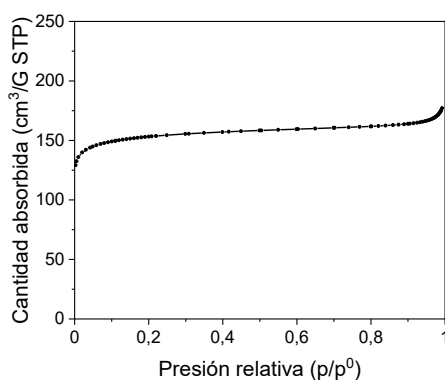


Figura 6.18- Isotherma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita IWV.

La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporos obtenidos a partir de esta isoterma se incluyen en la Tabla 6.8. Como curiosidad, es interesante indicar que estos valores fueron ligeramente superiores a los reportados en la bibliografía ($S_{\text{BET}}=450 \text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{micro}}=0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$).¹

Tabla 6.8- Propiedades texturales de IWV.

	IWV
Área superficial BET (m^2/g)	604.1
Área de microporo t-Plot (m^2/g)	583.9
Volumen de microporo t-Plot (cm^3/g)	0.2317

Además, se obtuvo la isoterma de adsorción de argón del material para determinar la distribución del tamaño de poro de la zeolita IWV empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe. Este valor, de aproximadamente $7.0 \text{ \AA}$, es un tamaño característico para las zeolitas de poro grande (Figura 6.19).

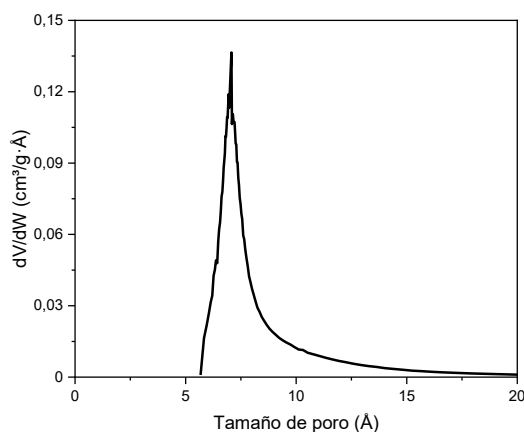


Figura 6.19- Distribución del tamaño de poro para la zeolita IWV.

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

El tamaño y la morfología de los cristales de la zeolita IWV fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM). En este caso, tal como se puede observarse en la Figura 6.20, la zeolita IWV está formada por cristales ortorrómbicos aglomerados, de unos $2\text{-}4 \text{ }\mu\text{m}$ de longitud.

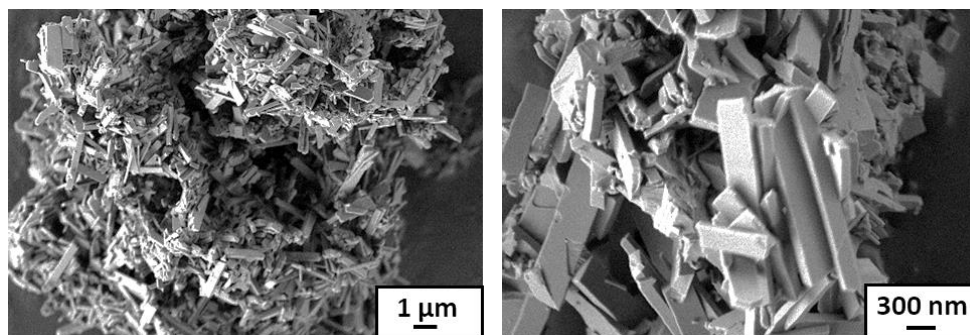


Figura 6.20- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de IWV.

6.2.3.2- Tratamientos post-síntesis en la zeolita IWV

Una vez confirmada la estabilidad de la zeolita IWV después de la calcinación, se ensayaron diferentes intercambios post-síntesis para tratar de reducir el contenido de germanio y mejorar todavía más su estabilidad. En principio la eliminación de germanio fue aprovechada para introducir otros elementos con potencial catalítico, tales como titanio, estaño o aluminio.

6.2.3.2.1- Incorporación de aluminio en la zeolita IWV (Al-IWV)

Después del proceso de calcinación ya comentado, la zeolita IWV fue sometida a un tratamiento post-síntesis para tratar de introducir Al a nivel estructural. Este intercambio isomórfico se llevó a cabo utilizando una solución acuosa al 5% en peso de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Concentraciones inferiores llevaron a una menor incorporación de aluminio y soluciones más concentradas llevaron a la detección de especies de aluminio en posiciones extra red. En este caso se optimizó la relación volumen/masa de zeolita a un valor de 10 (0.3 g de zeolita y 3 g de disolución). A continuación, la mezcla fue transferida a un autoclave de 12 mL y se calentó a 423 K (150 °C) a la presión autógena del sistema en estático durante 1 día. La zeolita resultante se nombró **Al-IWV**.

Después del tratamiento, se llevó a cabo la evaluación de la integridad de la zeolita mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), comprobándose que la estructura de IWV se mantenía estable, aunque se observó un ligero desplazamiento de las bandas hacia ángulos mayores (debido seguramente al diferente tamaño entre germanio y aluminio). La zeolita Al-IWV permaneció estable con el tiempo en condiciones ambientales (Figura 6.21).

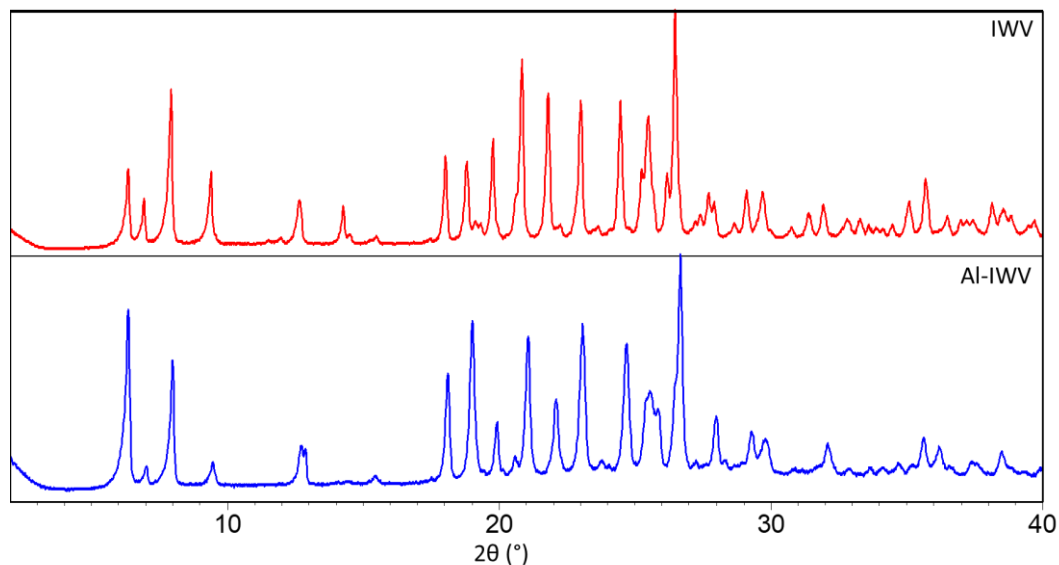


Figura 6.21- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWV (rojo) y Al-IWV (azul).

También se estudió la composición elemental de la zeolita intercambiada mediante ICP. Se cuantificaron las cantidades de silicio, germanio y aluminio en las muestras. Los resultados mostraron la reducción efectiva de germanio y la incorporación de aluminio en la zeolita como contrapartida (Tabla 6.9). La reducción de Ge fue de aproximadamente 80-85% en moles.

Tabla 6.9- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Al	Si/Ge	(Si+Ge)/Al
IWV	28.75	10.52	-	7.1	-
Al-IWV	39.90	2.58	2.30	40.0	17.0

Para comprobar la coordinación del aluminio en la zeolita resultante, se empleó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de aluminio en estado sólido (^{27}Al MAS-RMN). Esta técnica permite diferenciar entre los átomos de aluminio situados en posiciones tetraédricas dentro de la estructura, que muestran un desplazamiento químico de 55 ppm, y el aluminio situado fuera de la estructura zeolítica, con un desplazamiento químico de 0 ppm. Como se puede observar en la Figura 6.22, aproximadamente el 85% (aunque no sea cuantitativo) del aluminio

incorporado en la zeolita está coordinado tetraédricamente, confirmando la sustitución isomórfica de Ge por Al.

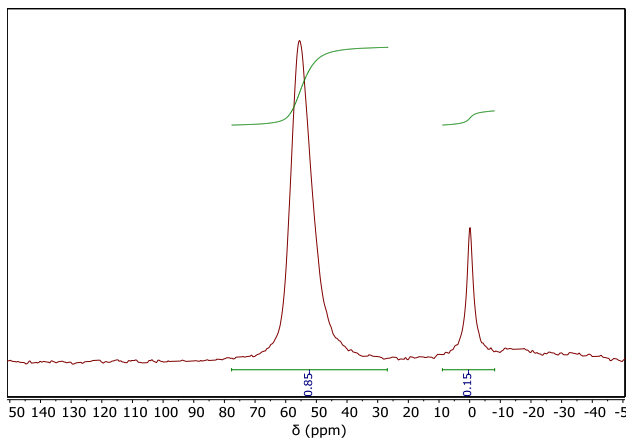


Figura 6.22- Espectro ^{27}Al RMN de la zeolita Al-IWV.

A continuación, se obtuvo la isoterma de fisisorción de N_2 , para obtener las propiedades texturales de la zeolita Al-IWV (Figura 6.23). Según la clasificación establecida por la IUPAC, se trata de una isoterma de fisisorción de Tipo I, indicativa de materiales microporosos.

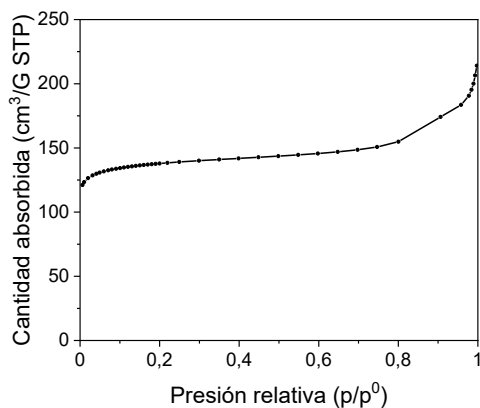


Figura 6.23- Isotherma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita Al-IWV.

A partir de esta isoterma se obtuvo la superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporo de la zeolita Al-IWV (Tabla 6.10), detectándose una ligera disminución de estos valores con respecto a la zeolita original sin intercambiar.

Tabla 6.10- Propiedades texturales de la zeolita Al-IWV.

	IWV	Al-IWV
Área superficial BET (m ² /g)	604.1	546.8
Área de microporo t-Plot (m ² /g)	583.9	511.8
Volumen de microporo t-Plot (cm ³ /g)	0.2317	0.1995

A continuación, se determinó la naturaleza de los centros ácidos de la zeolita Al-IWV mediante espectroscopía FTIR utilizando piridina como molécula sonda. En la Figura 6.24, se muestran los espectros IR en la región de vibración de tensión característica del anillo de piridina a diferentes temperaturas de desorción. La banda centrada sobre 1550 cm⁻¹ corresponde a los centros ácidos de Brönsted de la zeolita, mientras que la banda centrada sobre 1450 cm⁻¹ corresponde a los centros ácidos de Lewis. El estudio de adsorción/desorción de piridina medido a varias temperaturas, muestra que ambas bandas disminuyen a medida que la temperatura de desorción de la piridina aumenta, indicando presencia de centros ácidos de Brönsted y Lewis.

Los valores de integración para las áreas asociadas con los centros ácidos Brönsted y los centros con acidez Lewis a cada temperatura de desorción, se presentan en la Tabla 6.11. A partir de estos valores, se pudo calcular la concentración de piridina en ambos centros ácidos a cada temperatura de desorción, así como la fuerza ácida de los centros Brönsted y Lewis. La fuerza de los centros ácidos indica la capacidad de la zeolita para retener la piridina. Como se observa, la presencia de piridina en cada centro ácido a diferentes temperaturas de desorción es significativa, lo que resulta en una zeolita con un carácter ácido pronunciado.

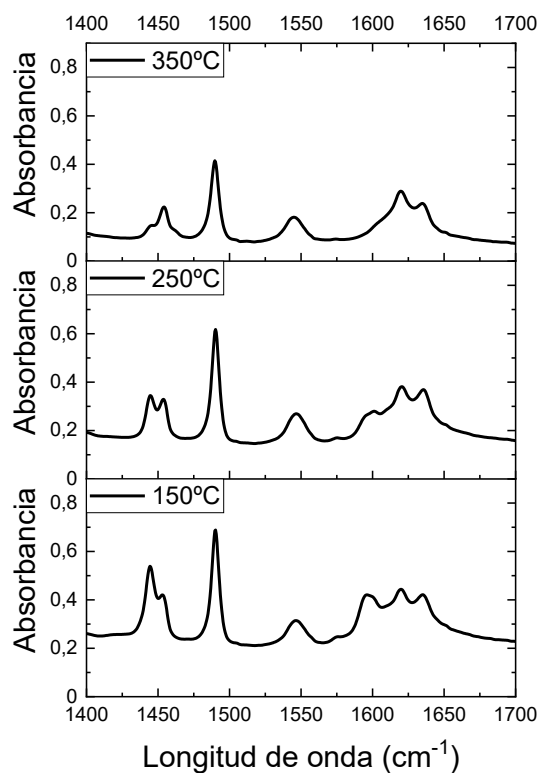


Figura 6.24- Espectro infrarrojo de la zeolita Al-IWV después de la desorción de piridina a 150, 250 y 350 °C.

Tabla 6.11- Propiedades ácidas de Al-IWV.

	Area Brøn	Area Lew	C(B) (μmol py/g)	C(L) (μmol py/g)
350 °C	7.12	1.53	583.0	94.3
250 °C	9.95	2.61	814.8	161.2
150 °C	13.44	4.16	1100.6	257.0

$$C(B,350)/C(B,150) = 0.367$$

$$C(L,350)/C(L,150) = 0.530$$

Resumiendo, los resultados de caracterización de IR con piridina como molécula sonda, mostraron que la zeolita Al-IWV posee centros ácidos fuertes, por lo que podría ser utilizada como catalizador ácido.

Además, mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM), se comprobó que la muestra Al-IWV mantenía su morfología (cristales ortorrómbicos aglomerados, de unos 2-4 μm de largo) después de la incorporación de aluminio (Figura 6.25).

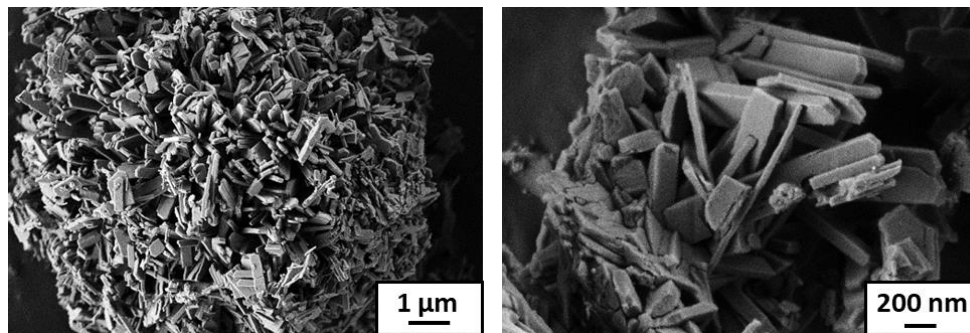


Figura 6.25- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de Al-IWV.

Además, utilizando espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) combinada con FESEM (Figura 6.26), se realizó un estudio de la distribución de aluminio en la estructura zeolítica, comprobándose que este elemento se encontraba uniformemente distribuido en la estructura a nivel superficial.

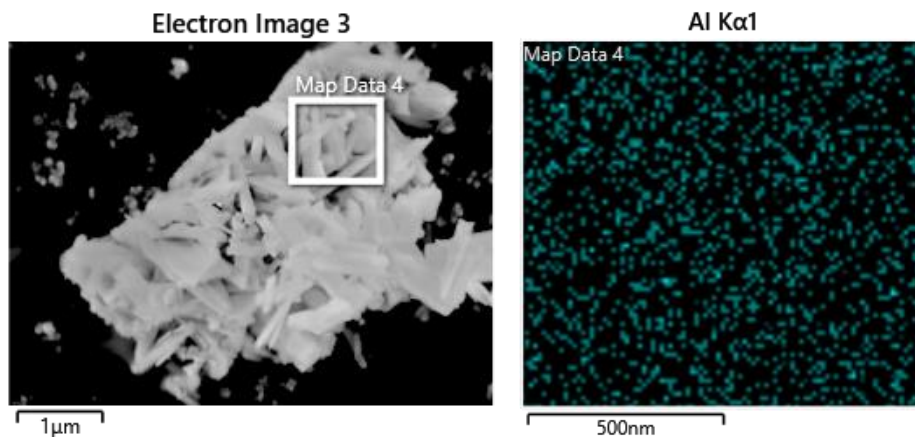


Figura 6.26- Imagen obtenida mediante EDX acoplado a FESEM de Al-IWV.

6.2.3.2.2- Incorporación de titanio y estaño en la zeolita IWV (Ti-IWV y Sn-IWV)

Una alternativa para introducir heteroátomos en las zeolitas implica un proceso de dos pasos. Inicialmente, se elimina parcialmente el germanio, seguido de un paso posterior en el que se insertan heteroátomos en la matriz de zeolita.

En relación con esto y teniendo en cuenta que algunos germanosilicatos (como la zeolita con tipología IWV) están formados por capas 2D conectadas por unidades d4r (formadas por Ge), se puede producir una transformación estructural de 3D a 2D a través de la degradación de los conectores d4r interlaminares, mediante hidrólisis ácida, para dar lugar al material 2D llamado **TA-IWV**.²⁴

A continuación, las láminas 2D pudieron ser reconstruidas en las zeolitas 3D **Ti-IWV** y **Sn-IWV** mediante la sustitución isomorfa con Ti o Sn, asistida por H_2TiF_6 o $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, respectivamente, facilitando la reparación de la estructura tal como había sido descrito en la bibliografía.²⁴ La presencia de iones fluoruro desempeña un papel crítico en la restauración de las unidades d4r entre las capas que se destruyen durante el proceso de hidrólisis (Figura 6.27).

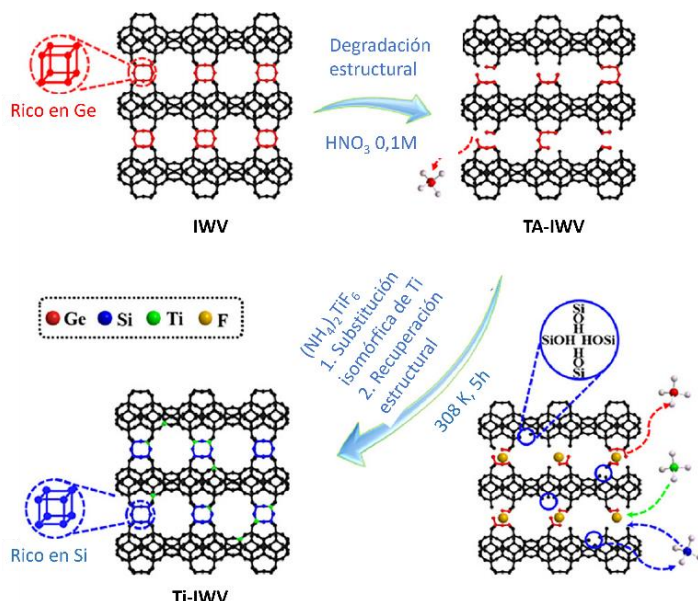


Figura 6.27- Representación esquemática de la síntesis de Ti-IWV a partir de IWV mediante una transformación estructural inducida por tratamiento ácido y posterior incorporación de Ti con H_2TiF_6 .²⁴

Básicamente, la zeolita IWV calcinada fue tratada con HNO_3 0.1M a 70 °C durante 1 hora, para transformar el germanosilicato IWV en el material laminar 2D, llamado TA-IWV. A continuación, otro tratamiento es necesario para reconstruir la estructura IWV:

- Ti-IWV: se añadió H_2TiF_6 (relación Si/Ti=50, proporciones 1Si : 0.02Ti⁴⁺ : 83.3H₂O) diluido en agua y se agitó a 35 °C durante 5 horas, para producir una sustitución isomorfa de Ti y una reparación estructural.
- Sn-IWV: se añadió $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (relación Si/Sn=50, proporciones 1Si : 0.02Sn⁴⁺ : 83.3H₂O) diluido en agua y se agitó a 50 °C durante 18 horas, para producir una sustitución isomorfa de Sn y una reparación estructural.

Caracterización de TA-IWV

Para confirmar la transformación estructural reversible de 3D a 2D, la zeolita TA-IWV fue caracterizada por difracción de rayos X en polvo (Figura 6.28). Es evidente que, tras el tratamiento con ácido nítrico, la estructura de IWV desaparece dando lugar a una nueva fase (TA-IWV).

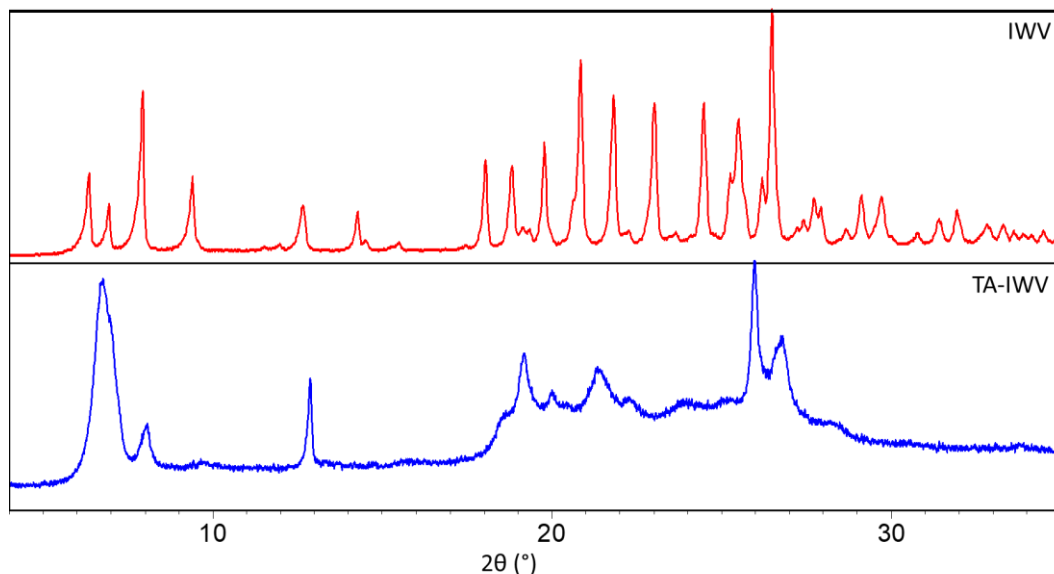


Figura 6.28- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWV (rojo) y TA-IWV (azul)

Para verificar la eliminación parcial de germanio, y cuantificar las cantidades de silicio y germanio presentes en la muestra, ambos materiales (IWV y TA-IWV) fueron analizados por ICP. Los resultados demostraron una reducción considerable del contenido en germanio con respecto a la zeolita original (aprox. 85% en moles, Tabla 6.12).

Tabla 6.12- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	Si/Ge
IWV	28.75	10.52	7.1
TA-IWV	36.17	2.00	46.7

Además, se obtuvo la isoterma de fisisorción de N_2 de la zeolita TA-IWV, mostrando una estabilización de la cantidad de N_2 adsorbido a valores elevados de presión relativa, por lo que la curva fue asociada a una isoterma de fisisorción de Tipo I según la IUPAC, característica de materiales microporosos (Figura 6.29).

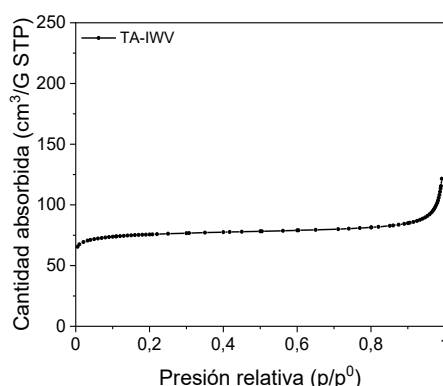


Figura 6.29- Isotherma de fisisorción de nitrógeno para TA-IWV.

La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporo obtenidos para la zeolita TA-IWV estudiada se presentan en la Tabla 6.13.

Tabla 6.13- Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas.

	IWV	TA-IWV
Área superficial BET (m^2/g)	604.1	300.2
Área de microporo t-Plot (m^2/g)	583.9	287.2
Volumen de microporo t-Plot (cm^3/g)	0.2317	0.1126

A partir de estos datos texturales pudo deducirse que la transformación de la zeolita IWV en una estructura 2D (TA-IWV) resulta en una reducción efectiva tanto del área como del volumen de microporo.

Finalmente, se recurrió a la microscopía electrónica de barrido (FESEM) para estudiar el tamaño y la morfología de los cristales de la zeolita TA-IWV. En este caso es importante indicar que la zeolita TA-IWV mantuvo su morfología (cristales ortorrómbicos aglomerados, de unos 2-4 μm de largo) tras el tratamiento con ácido nítrico, tal como se desprende a partir de las imágenes incluidas la Figura 6.30

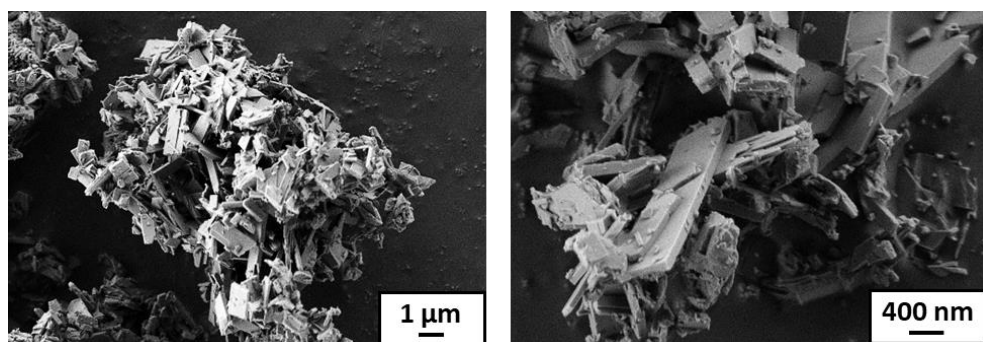


Figura 6.30- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de TA-IWV.

Caracterización de Ti-IWV

Para confirmar la transformación reversible de la zeolita IWV después del tratamiento con H_2TiF_6 , la zeolita resultante fue caracterizada por difracción de rayos X en polvo (Figura 6.31). Los difractogramas incluidos en la Figura 6.31 muestran claramente que la estructura de IWV desaparece tras el tratamiento con ácido nítrico para dar lugar a una nueva fase (TA-IWV). Afortunadamente, después del tratamiento con H_2TiF_6 , la estructura original de IWV queda de nuevo restablecida (Ti-IWV).

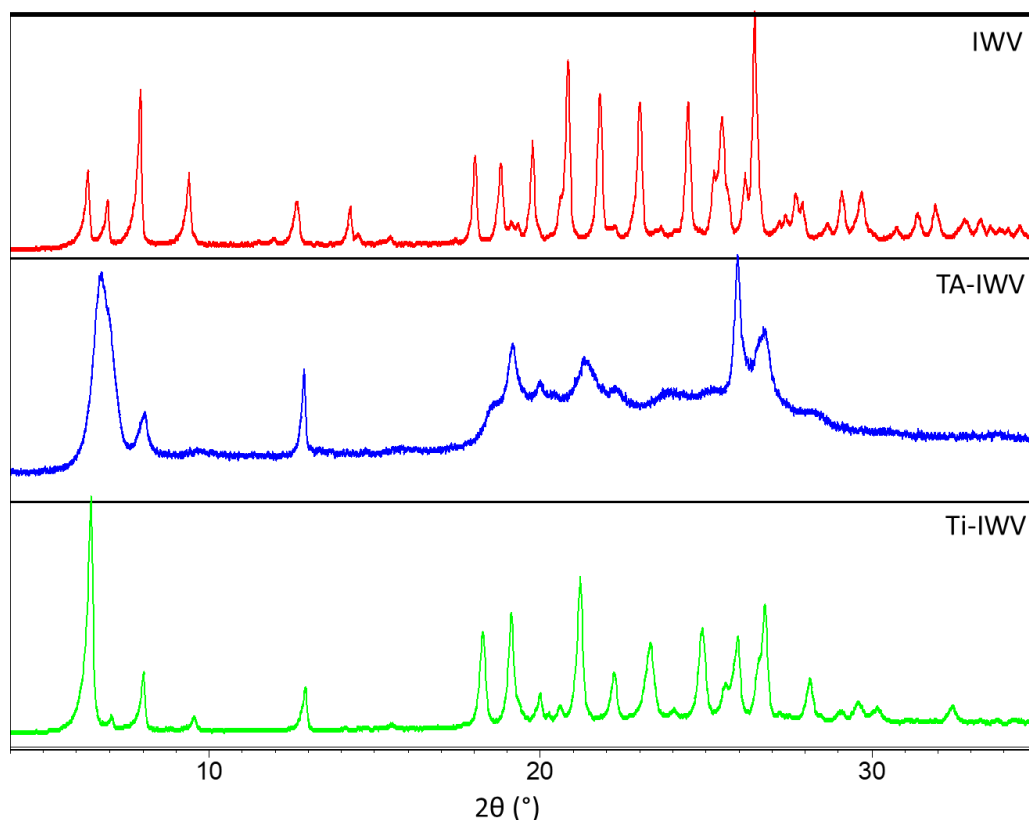


Figura 6.31- Patrones de difracción de rayos X en polvo de IWV (rojo), TA-IWV (azul), Ti-IWV (verde).

Para verificar la sustitución de germanio por titanio, y para cuantificar las cantidades de silicio, germanio y titanio presentes en la muestra, se utilizó espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP). Los resultados demuestran la drástica reducción de germanio (aproximadamente un 90-95% en moles, tras los dos tratamientos) y la incorporación de titanio (40-50% de incorporación, en moles) (Tabla 6.14).

Tabla 6.14- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Ti	Si/Ge	(Si+Ge)/M
IWV	28.75	10.52	-	7.1	-
TA-IWV	36.17	2.00	-	46.7	-
Ti-IWV	38.98	1.09	0.59	92.5	114.4

Mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible,^{25,26} se verificó la incorporación de titanio en la zeolita (Figura 6.32).^{27,28}

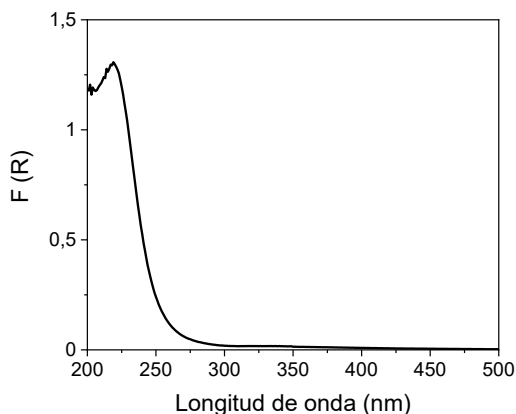


Figura 6.32- Espectros de reflectancia difusa UV-visible de Ti-IWV.

Tal como se aprecia en la figura 6.32, la existencia de una banda a 220 nm en el espectro UV-Vis de la zeolita Ti-IWV confirmó que el titanio se encontraba coordinado tetraédricamente en la estructura. La ausencia de bandas a 270 y 330 nm llevó a descartar la presencia de Ti en coordinación octaédrica así como de óxido de titanio, respectivamente.

Por otra parte, la isoterma de fisisorción del material Ti-IWV (Figura 6.33), mostró una estabilización de la cantidad de N₂ adsorbido a valores elevados de presión relativa, por lo que el perfil de la curva fue asociado a una isoterma de fisisorción de Tipo I, típica de materiales microporosos.

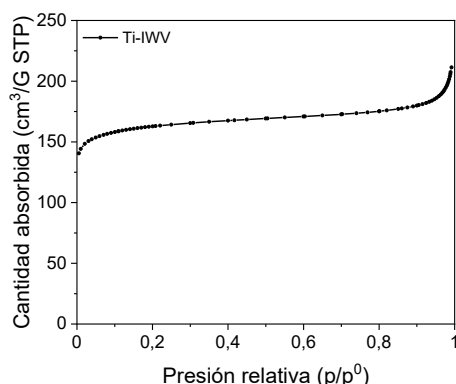


Figura 6.33- Isotherma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita Ti-IWV.

Los datos de superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporo obtenidos para la serie de zeolitas estudiadas se presentan en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15- Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas.

	IWV	TA-IWV	Ti-IWV
Área superficial BET (m ² /g)	604.1	300.2	641.0
Área de microporo t-Plot (m ² /g)	583.9	287.2	612.0
Volumen de microporo t-Plot (cm ³ /g)	0.2317	0.1126	0.2429

Tal como se desprende de los datos incluidos en la tabla, la transformación de la zeolita en una estructura 2D resultó en una reducción tanto del área como del volumen de microporo. Estos valores aumentaron posteriormente al restablecer la estructura 3D de IWV, hasta valores incluso superiores a la zeolita sin intercambiar. Esto nos confirma la transformación estructural reversible de 3D a 2D.

Además, mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM) se observó que la muestra Ti-IWV mantenía su morfología (cristales ortorrómbicos aglomerados, de unos 2-4 µm de largo) después de la incorporación de titanio (Figura 6.34).

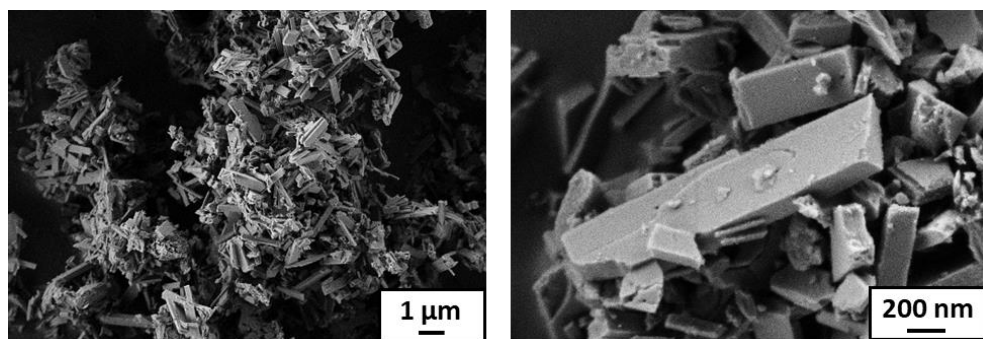


Figura 6.34- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de Ti-IWV.

Además, utilizando espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) combinada con FESEM se realizó un mapeo de una porción de la zeolita, revelando una distribución completamente homogénea de titanio en la estructura zeolítica (Figura 6.35).

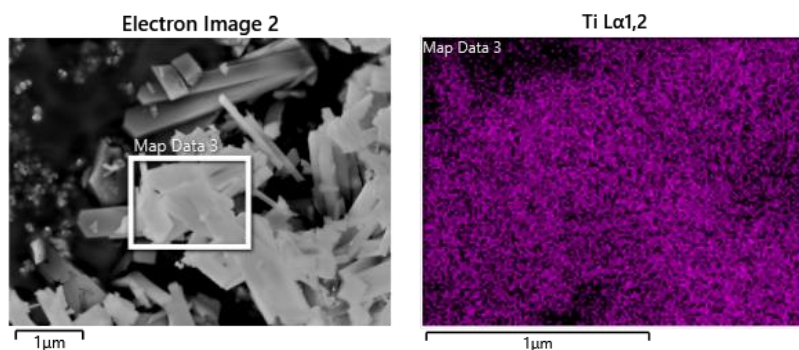


Figura 6.35- Mapeo de EDX acoplado a FESEM para Ti-IWV.

Caracterización de Sn-IWV

Para confirmar la transformación reversible de la zeolita IWV, se caracterizaron las zeolitas por difracción de rayos X en polvo (Figura 6.36). Después del tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, la estructura original de IWV quedó restablecida (Sn-IWV).

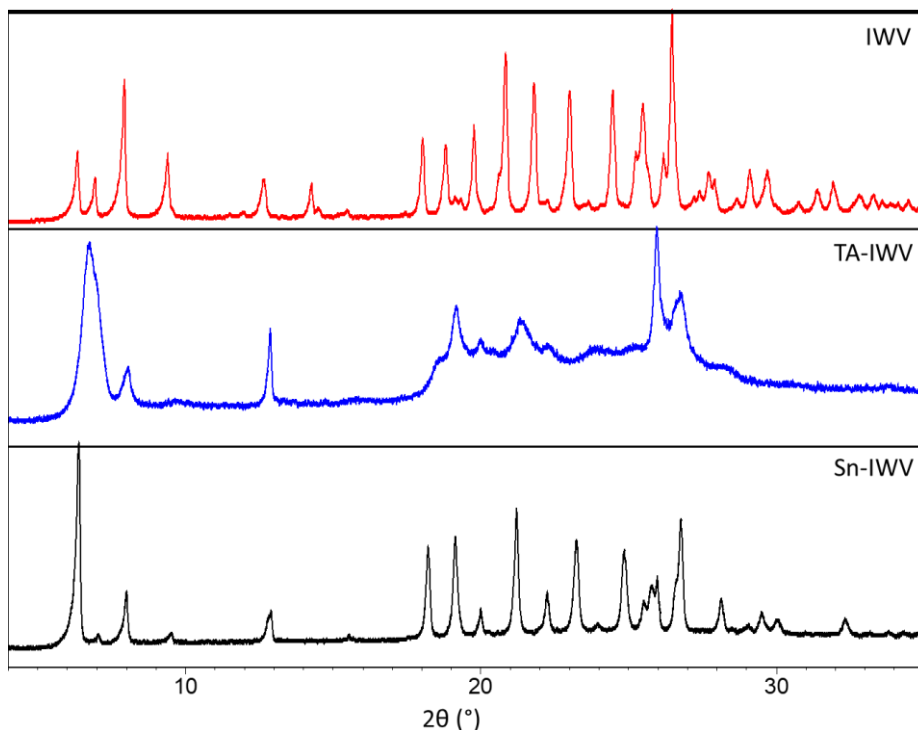


Figura 6.36- Patrones de DRX en polvo de IWV (rojo), TA-IWV (azul) y Sn-IWV (negro).

Para verificar la sustitución de germanio por estaño, y para cuantificar las cantidades de silicio, germanio y estaño presentes en la muestra, se utilizó la espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP). Los resultados mostraron la elevada reducción de germanio (aproximadamente un 90-95% en moles, tras los dos tratamientos) y la incorporación de estaño (60-65% de incorporación, en moles) (Tabla 6.16).

Tabla 6.16- Análisis químico por ICP de las zeolitas sintetizadas.

Muestra	%Si	%Ge	%Sn	Si/Ge	(Si+Ge)/M
IWV	28.75	10.52	-	7.1	-
TA-IWV	36.17	2.00	-	46.7	-
Sn-IWV	36.63	0.94	1.97	100.4	79.4

Mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible,^{25,26} se verificó la incorporación de estaño en la zeolita (Figura 6.37).

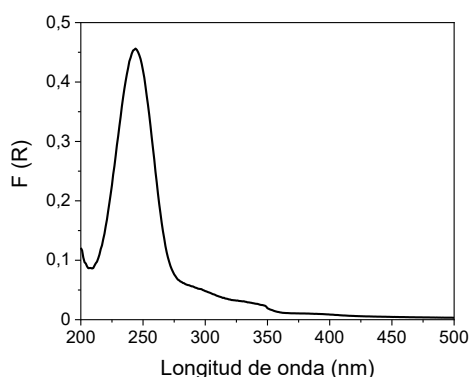


Figura 6.37- Espectros de reflectancia difusa UV-visible de Sn-IWV.

Tal como se aprecia en la figura, el espectro UV-visible para Sn-IWV, mostró una banda dominante a 240 nm. Esta banda fue asignada a Sn pentacoordinado en un "sitio abierto" con una molécula de agua. Es decir, las especies de Sn se encuentran tetracoordinadas pero asociadas a una molécula de agua.²⁹ En este caso, la existencia de especies de Sn tetracoordinadas y óxido de estaño, aunque minoritarias, no pudo descartarse dado que estas bandas aparecen a 210 y 300 nm, respectivamente. Lo mismo puede decirse de las bandas asociadas a sitios "abiertos" coordinados con 5 átomos y especies octaédricas, dado que ambas

suelen aparecer en el rango 230-250 nm. Por otra parte, es importante remarcar que esta distribución de especies de Sn se encuentra influenciada por el nivel de hidratación de las muestras, lo cual se verá reflejado en sus principales características espectrales.²⁹

A continuación, se obtuvo la isoterma de fisisorción de N₂ y las propiedades texturales de la zeolita Sn-IWV. Al igual que en casos anteriores, la curva fue asociada con una isoterma de fisisorción de Tipo I, característica de materiales microporosos (Figura 6.38).

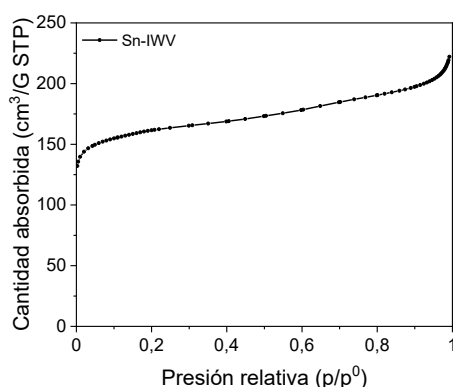


Figura 6.38- Isoterma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita Sn-IWV.

La superficie BET, así como los valores de área y volumen de microporos obtenidos para las zeolitas estudiadas se presentan en la Tabla 6.17.

Tabla 6.17- Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas.

	IWV	TA-IWV	Sn-IWV
Área superficial BET (m ² /g)	604.1	300.2	623.4
Área de microporo t-Plot (m ² /g)	583.9	287.2	538.6
Volumen de microporo t-Plot (cm ³ /g)	0.2317	0.1126	0.2130

Tal como se deduce a partir de los datos incluidos en la Tabla 6.17 y al igual que ocurría con el Ti, la transformación de la zeolita IWV en una estructura 2D (TA-IWV) resultó en una reducción tanto del área como del volumen de microporo. Estos valores aumentaron posteriormente con el restablecimiento de la estructura 3D de IWV por tratamiento con (NH₄)₂SnF₆ para dar Sn-IWV. En este caso se obtuvieron

valores similares a la zeolita sin intercambiar IWV, lo cual confirmó la transformación estructural reversible de 3D a 2D.

Al igual que ocurría con el Ti, el tamaño y la morfología de los cristales de la zeolita IWV se mantuvieron después de incorporar Sn. De hecho, la serie de micrografías HR-FESEM de la zeolita Sn-IWV mostraron cristales ortorrómbicos aglomerados, de unos 2-4 μm de largo similares a los de la zeolita original IWV (figura 6.39).

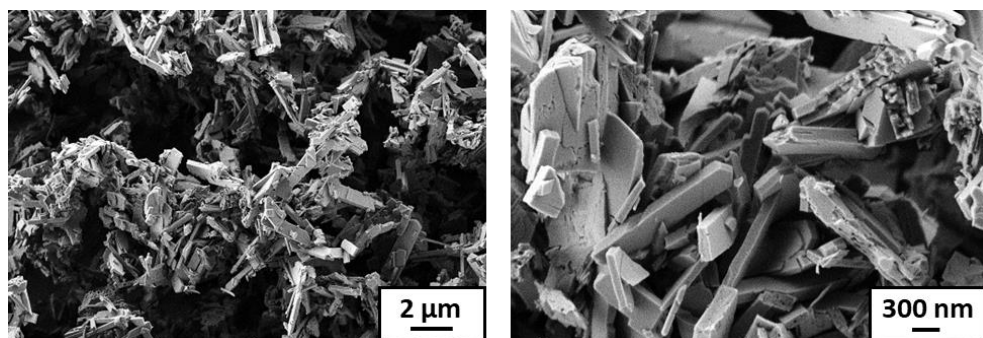


Figura 6.39- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (HR-FESEM) de Sn-IWV.

Por otra parte, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) combinada con FESEM (Figura 6.40), reveló que el Sn se distribuía homogéneamente en la estructura zeolítica.

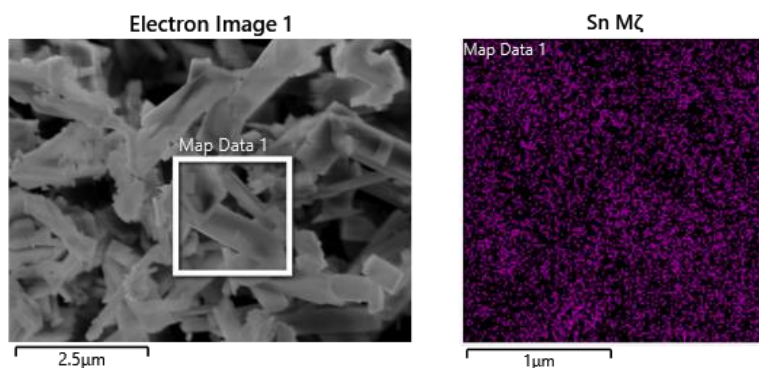


Figura 6.40- Mapeo de EDX acoplado a FESEM para Sn-IWV.

6.2.3.3- Actividad catalítica de las zeolitas con tipología IWV

Una vez confirmada la incorporación exitosa de aluminio, titanio y estaño a nivel estructural en la zeolita IWV, la eficacia catalítica de los materiales sintetizados (Al-IWV, Ti-IWV y Sn-IWV) fue evaluada en distintas reacciones.

6.2.3.3.1- Transposición de Beckmann

Al igual que en los casos previos, se escogió la reacción de reordenamiento de la oxima de ciclohexanona **1** a lactama cíclica **2** como reacción modelo (transposición de Beckmann) para estudiar la actividad catalítica de los materiales sintetizados Al-IWV, Ti-IWV y Sn-IWV (Figura 6.41).^{30,31}

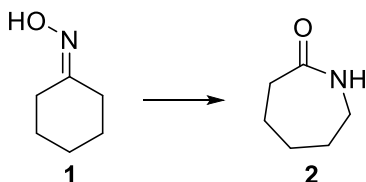
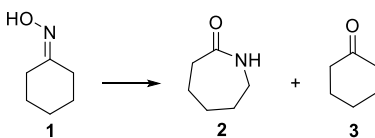


Figura 6.41- Esquema de reacción de la transposición de Beckmann de la oxima de ciclohexanona (**1**) para la obtención de ϵ -caprolactama (**2**).³²

Lo datos más relevantes obtenidos con la serie de catalizadores ensayados se resumen en la Tabla 6.18. Estos datos fueron comparados con los obtenidos en ausencia de catalizador y con otras zeolitas sintéticas.

Tabla 6.18- Parámetros catalíticos obtenidos durante la reacción de transposición de la oxima de ciclohexanona (**1**) a ϵ -caprolactama (**2**).^a



Entrada	Catalizador	Si/M	Conv (%) ^b	Sel (%) ^b 2:3	r_o (mol/min)	TON ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	--	-	39	43:57	$4.7 \cdot 10^{-7}$	-	-
2	Al-IWV	17	61	75:25	$1.2 \cdot 10^{-5}$	71	50
3	Ti-IWV	114	91	89:11	$6.6 \cdot 10^{-6}$	88	78
4	Sn-IWV	79	92	72:28	$2.5 \cdot 10^{-5}$	80	131
5	Ti- β (F-)	127	74	60:40	$3.5 \cdot 10^{-6}$	72	42

a) Condiciones de reacción: **1** (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador (1% mol), P_{N_2} = 12 bar, T= 170 °C; b) Los valores de conversión y selectividad (%) se calcularon por CG después de 24 horas de reacción, c) TON: calculado como mol de producto / mol de metal; d) TOF calculado como r_o / mol de metal.

Es importante indicar que la formación de ciclohexanona (**3**) como producto secundario disminuyó la selectividad de la reacción a ϵ -caprolactama (**2**). La formación de **3** está favorecida por la presencia de agua en el medio de reacción y por la presencia de silanoles terminales.³³

Tal como se desprende de la Tabla 6.18, todas las zeolitas con tipología IWV sintetizadas fueron activas en la reacción de transposición de Beckmann (entradas 2-4, Tabla 6.18). La zeolita Al-IWV (entrada 2) presentó una menor actividad comparada con las zeolitas Ti-IWV y Sn-IWV, ya que la conversión y el TOF es menor. Por otro lado, la zeolita Sn-IWV (entrada 4) es la más activa de entre estas tres, aunque la selectividad hacia la formación de **2** es menor.

En ausencia de catalizador, se obtuvieron valores de conversión y selectividad hacia **2** moderados, confirmando el efecto beneficioso del catalizador a nivel de actividad y selectividad (entrada 1, Tabla 6.18).

A modo comparativo, se estudió el comportamiento catalítico en esta misma reacción con la zeolita tridireccional de poro grande Ti- β ³⁴ (entrada 5, Tabla 6.18). Los datos de actividad catalítica y selectividad a la lactama **2** fueron inferiores a los obtenidos con la serie de zeolitas con tipología IWV sintetizadas (Tabla 6.18).

La Figura 6.42 muestra gráficamente la evolución de la reacción de transposición de la oxima de la ciclohexanona (**1**) para formar ϵ -caprolactama (**2**), junto con la aparición del producto secundario (ciclohexanona, **3**), catalizada por las tres zeolitas con tipología IWV sintetizadas [a) Al-IWV, b) Ti-IWV y c) Sn-IWV].

Para comparar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados de forma simple y esquemática, se llevó a cabo una representación gráfica de la desaparición del producto **1** y la formación del compuesto **2** para los 3 catalizadores con el tiempo (Figura 6.43). Estas curvas mostraron de forma muy visual las principales conclusiones alcanzadas previamente según datos de la tabla 6.18. Es decir, que la zeolita Al-IWV era la zeolita menos activa, a diferencia de las zeolitas con Sn y Ti (Sn-IWV y Ti-IWV), las cuales presentaron una mayor actividad.

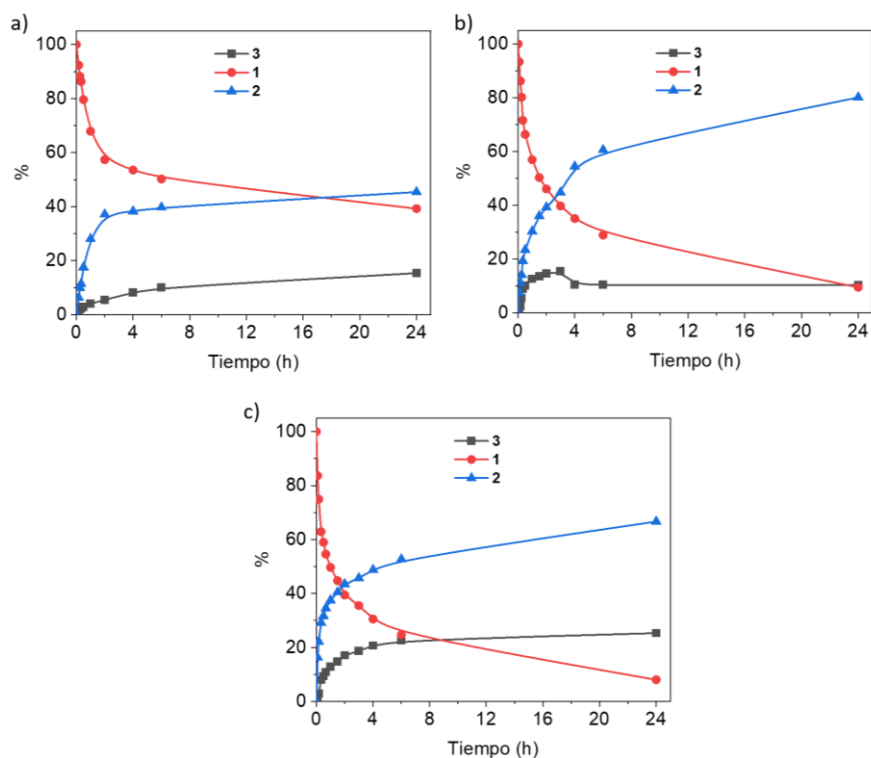


Figura 6.42- Evolución de la conversión de **1** (rojo, ●) y rendimientos de ϵ -caprolactama **2** (azul, ▲) y **3** (gris, ■) con el tiempo (h) durante la reacción de transposición. Condiciones: **1** (0.5 mmol), acetonitrilo anhidro (6 mL), hexadecano (0.07 mmol, patrón interno), catalizador 1% mol de metal [a) Al-IWV, b) Ti-IWV y c) Sn-IWV], P_{N_2} =12 bar, T = 170 °C.

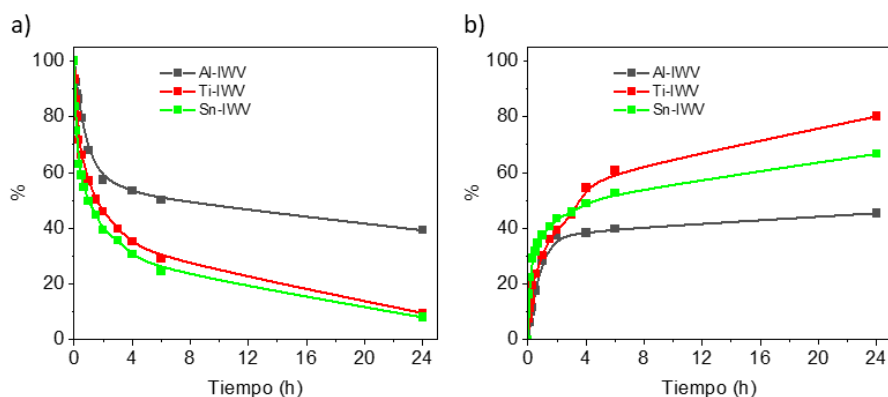


Figura 6.43- Evolución de la conversión de **1** (a) y los rendimientos de ϵ -caprolactama **2** (b) durante la reacción de transposición catalizada por: Al-IWV (■), Ti-IWV (■) y Sn-IWV (■).

6.2.3.3.2- Epoxidación de alquenos

Para finalizar, se estudió la actividad de la zeolita Ti-IWV como catalizador en reacciones de epoxidación con una serie de alquenos con varios agentes oxidantes, siendo el peróxido de hidrogeno acuoso el que dio mejores resultados en una serie de ensayos preliminares. En la mayoría de los casos se observó la formación de diol como producto secundario (Figura 6.44).

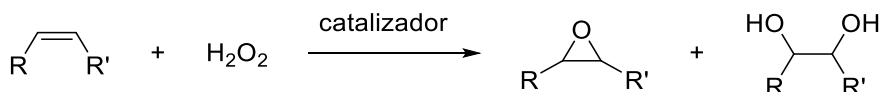


Figura 6.44- Reacción general de epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno.

Teniendo en cuenta este dato, se exploró la epoxidación de varios alquenos tales como ciclohexeno, cicloocteno, limoneno y α -pineno en presencia de la zeolita Ti-IWV. El estudio del impacto de la temperatura sobre la reacción reveló que temperaturas elevadas conducían a tasas de conversión más altas, aunque este aumento de conversión iba acompañado de una disminución en la selectividad hacia el epóxido, dado que la formación de diol (apertura del epóxido por acción del agua) se veía favorecida. Los resultados de conversión y selectividad obtenidos con el tiempo se resumen en la Tabla 6.20. No se observó reacción en ausencia de catalizador.

Tabla 6.19- Resultados catalíticos obtenidos en la reacción de epoxidación de alquenos con Ti-IWV como catalizador.^a

Alqueno	T (°C)	2h ^c		4h ^c		24h ^c		TON (4h)
		Conv (%) ^b	Sel (%) ^b	Conv (%)	Sel (%)	Conv (%)	Sel (%)	
ciclohexeno	25	22	82	31	76	61	62	124
ciclohexeno	40	35	74	47	68	78	45	188
ciclohexeno	60	40	63	58	51	86	23	232
ciclohexeno	80	64	37	96	21	99	1	384
cicloocteno	60	100	100	100	100	100	99	400
limoneno	40	28	63	35	54	56	41	140
limoneno	60	32	47	42	40	48	30	168
α -pineno	40	15	57	21	46	37	30	84
α -pineno	60	27	36	59	39	88	14	236

a) Condiciones de reacción: alqueno (1 mmol), peróxido de hidrogeno en solución acuosa al 35% (2 mmol), acetonitrilo (1 mL), ciclohexanona (0.23 mmol, estándar interno), catalizador Ti-IWV (0.25% mol); b) Los valores de conversión y selectividad (%) se calcularon mediante CG; c) TON: calculado como mol de producto / mol de Ti a las 4 horas de tiempo de reacción. c) 2h, 4h y 24h se refiere al tiempo de reacción.

Tal como se deduce de los resultados incluidos en la tabla, los mejores resultados catalíticos se obtuvieron con el alqueno cíclico cicloocteno. Para ilustrar este hecho, en la Figura 6.47 se muestra gráficamente la evolución de la reacción de epoxidación de cicloocteno con el tiempo, para la reacción catalizada con Ti-IWV. En el gráfico se muestra que la reacción prácticamente se ha completado después de 60 minutos, con una selectividad 100% hacia el epóxido derivado de cicloocteno.

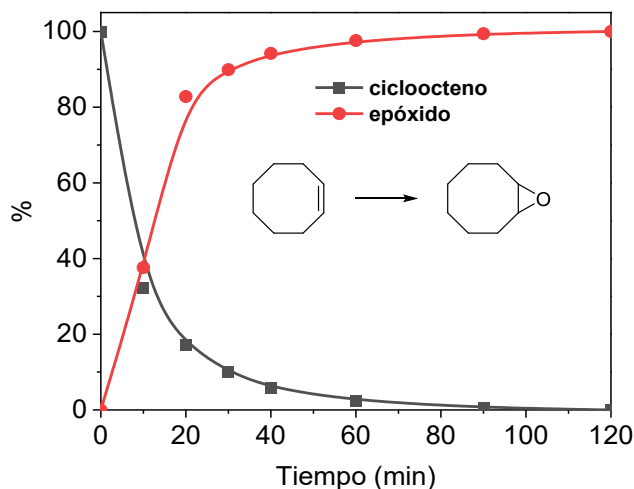


Figura 6.45- Evolución de la conversión de cicloocteno (gris, ■) y rendimiento de epóxido del cicloocteno (rojo, ●) con el tiempo (min) en la reacción de epoxidación con H₂O₂. Condiciones: alqueno (1 mmol), peróxido de hidrógeno acuoso al 35% (2 mmol), acetonitrilo (1 mL), ciclohexanona (0.23 mmol, estándar interno), catalizador Ti-IWV (0.25% mol).

6.2.3.3.3- Estabilidad de los catalizadores post-reacción

Con motivo de estudiar la estabilidad de las zeolitas sintetizadas después de ser utilizadas en reacción, los catalizadores usados en la reacción de transposición de Beckmann (condiciones de presión y temperatura más severas) fueron recuperados por centrifugación, se lavaron y se volvieron a caracterizar por difracción de rayos X (DRX). Como se puede observar en las Figura 6.46-Figura 6.48, todas las zeolitas utilizadas conservan perfectamente su estructura cristalina.

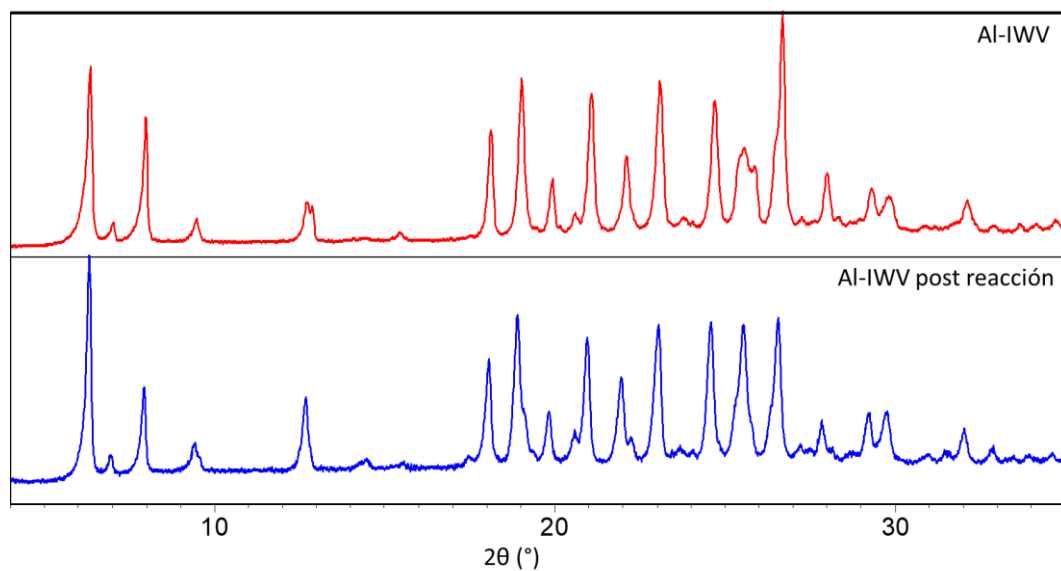


Figura 6.46- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Al-IWV (rojo) y Al-IWV después de la reacción (azul).

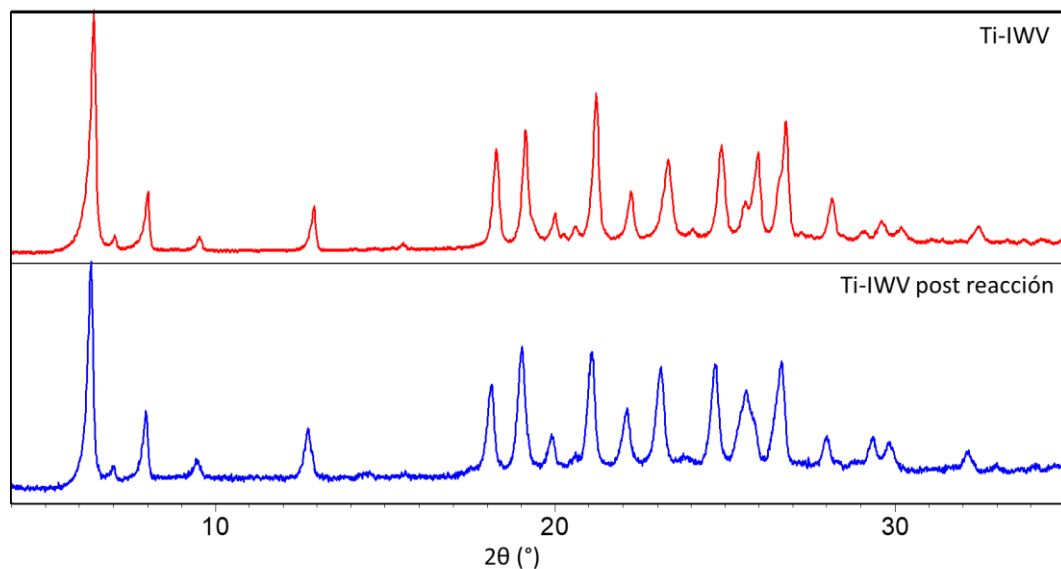


Figura 6.47- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Ti-IWV (rojo) y Ti-IWV después de la reacción (azul).

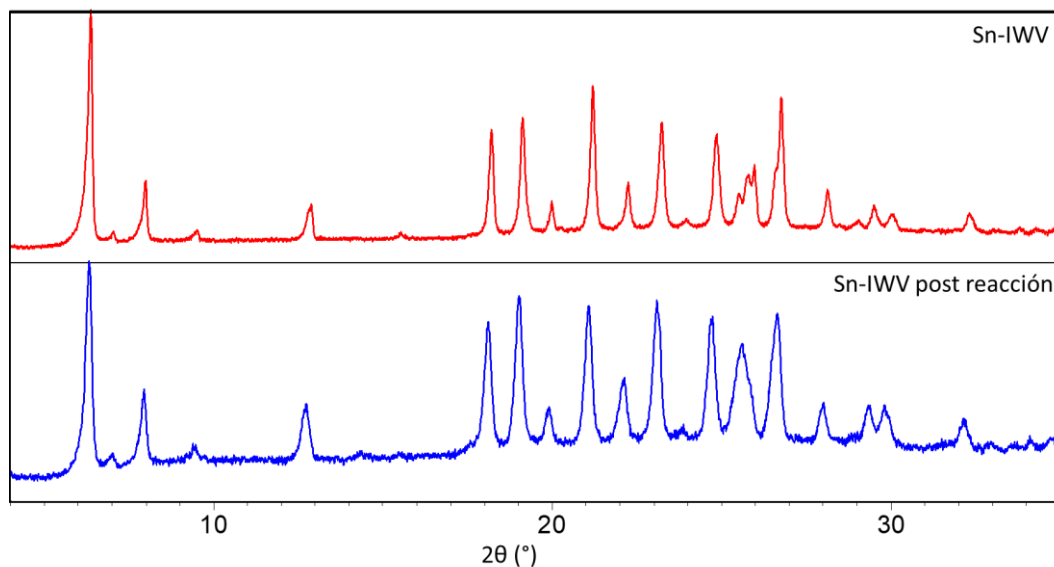


Figura 6.48- Patrones de difracción de rayos X de polvo de Sn-IWV (rojo) y Sn-IWV después de la reacción (azul).

6.3- Conclusiones

Se ha estudiado la aplicación de un derivado de isoindolina como agente director de estructura para la síntesis hidrotermal de zeolitas. Tras un estudio exhaustivo, se consiguió sintetizar zeolitas con tipología IWV y IWR gracias a la incorporación de germanio en el gel de síntesis.

Para el caso de la zeolita IWR, la metodología de síntesis no supone mayores ventajas frente a las descritas en la bibliografía, además de obtenerse junto a parte de material no cristalino, por lo que este material no fue estudiado minuciosamente.

Sin embargo, las ventajas de este nuevo método de síntesis para la zeolita IWV son más evidentes, ya que dejando de lado la síntesis del propio ADE, los tiempos de cristalización son menores con respecto a los reportados en bibliografía.

El hecho de obtener la zeolita IWV con germanio tiene unas ventajas, como la posibilidad de utilizar esta zeolita en procesos ADOR (assembly-disassembly-organisation-reassembly) para obtener otras estructuras.^{35,36} Esta particularidad ha sido aprovechada en este caso para llevar a cabo distintos métodos de intercambio isomórfico con objeto de reducir la cantidad de germanio presente e incluir en red metales catalíticamente activos como Al, Ti o Sn. Este hecho nos ha permitido sintetizar catalizadores ácidos totalmente estables.^{24,37}

La actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas fue probada en dos reacciones modelo que son la obtención de epóxidos y la síntesis de ϵ -caprolactama (transposición de Beckmann) mostrando gran actividad y selectividad hacia la formación de productos y confirmando de esta forma todo el potencial que poseen estos materiales en catálisis.

6.4- Bibliografía

- (1) Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; et al. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (27), 8862–8867.
- (2) Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; et al. *J Am Chem Soc* **2003**, 125 (26), 7820–7821.
- (3) Schmidt, J. E.; Chen, C.-Y.; Brand, S. K.; et al. *Chem Eur J* **2016**, 22 (12), 4022–4029.
- (4) Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A. *Angew Chem Int Ed* **2015**, 54 (12), 3560–3579.
- (5) Vermeiren, W.; Gilson, J.-P. *Top Catal* **2009**, 52 (9), 1131–1161.
- (6) Zones, S. I. *Microporous Mesoporous Mater* **2011**, 144 (1), 1–8.
- (7) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. *Chem Soc Rev* **2015**, 44 (20), 7112–7127.
- (8) Corma, A. *J Catal* **2003**, 216 (1), 298–312.
- (9) Wang, Z.; Yu, J.; Xu, R. *Chem Soc Rev* **2012**, 41 (5), 1729–1741.
- (10) Davis, M. E. *Chem Mater* **2014**, 26 (1), 239–245.
- (11) Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem Mater* **1992**, 4 (4), 756–768.
- (12) Schmidt, J. E.; Deem, M. W.; Davis, M. E. *Angew Chem Int Ed* **2014**, 53 (32), 8372–8374.
- (13) Moliner, M.; Serna, P.; Cantín, Á.; et al. *J Phys Chem C* **2008**, 112 (49), 19547–19554.
- (14) Lewis, D. W.; Sankar, G.; Wyles, J. K.; et al. *Angew Chem Int Ed* **1997**, 36 (23), 2675–2677.
- (15) Lewis, D. W.; Willock, D. J.; Catlow, C. R. A.; et al. *Nature* **1996**, 382 (6592), 604–606.

- (16) Lewis, D. W.; Freeman, C. M.; Catlow, C. R. A. *J Phys Chem C* **1995**, *99* (28), 11194–11202.
- (17) https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Atlas_pdf/IWW.pdf.
- (18) https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Atlas_pdf/IWR.pdf.
- (19) Cantín, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; et al. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (13), 4216–4217.
- (20) Marler, B.; Dehnhostel, N.; Eulert, H.-H.; et al. *J Inclusion Phenom* **1986**, *4* (4), 339–349.
- (21) Conradsson, T.; Dadachov, M. S.; Zou, X. D. *Microporous Mesoporous Mater* **2000**, *41* (1), 183–191.
- (22) Michael Bennett, J.; Kirchner, R. M. *Zeolites* **1991**, *11* (5), 502–506.
- (23) LaPierre, R. B.; Rohrman, A. C.; Schlenker, J. L.; et al. *Zeolites* **1985**, *5* (6), 346–348.
- (24) Jiao, M.; Zhao, Y.; Jiang, J.; et al. *ACS Catal* **2021**, *11* (5), 2650–2662.
- (25) Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; et al. *Catal Letters* **1992**, *16* (1), 109–115.
- (26) Boccuti, M. R.; Rao, K. M.; Zecchina, A.; et al. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Morterra, C., Zecchina, A., Costa, G., Eds.; Elsevier, 1989; Vol. 48, pp 133–144.
- (27) Manangon-Perugachi, L. E.; Smeets, V.; Vivian, A.; et al. *Catalysts* **2021**, *11* (2), 1–19.
- (28) Zecchina, A.; Spoto, G.; Bordiga, S.; et al. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Jacobs, P. A., Jaeger, N. I., Kubelková, L., Wichterlov, B., Eds.; Elsevier, 1991; Vol. 69, pp 251–258.
- (29) Dai, W.; Lei, Q.; Wu, G.; et al. *ACS Catal* **2020**, *10* (23), 14135–14146.
- (30) Corma, A.; Garcia, H.; Primo, J.; et al. *Zeolites* **1991**, *11* (6), 593–597.

- (31) Khayyat, S. A.; Selvin, R.; Umar, A. *J Nanosci Nanotechnol* **2017**, 17 (3), 2170–2176.
- (32) Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; et al. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2011.
- (33) Kaur, K.; Srivastava, S. *New J Chem* **2020**, 44 (43), 18530–18572.
- (34) Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; et al. *Chem Commun* **1996**, No. 20, 2367–2368.
- (35) Trachta, M.; Bludský, O.; Čejka, J.; et al. *ChemPhysChem* **2014**, 15 (14), 2972–2976.
- (36) Trachta, M.; Nachtigall, P.; Bludský, O. *Catal Today* **2015**, 243, 32–38.
- (37) Shamzhy, M. V; Opanasenko, M. V; Ramos, F. S. de O.; et al. *Catal Sci Technol* **2015**, 5 (5), 2973–2984.

Capítulo 7

Conclusiones

En esta tesis doctoral, se han sintetizado 7 agentes directores de estructura en forma de sales de amonio, tres de los cuales son derivados de hexametenilamina (azepano), uno derivado de isoindolina y tres derivados de quinolinas. Todas estas moléculas fueron caracterizadas de forma exhaustiva empleando diferentes técnicas de caracterización y análisis, y fueron incorporadas en diferentes geles de síntesis para ser empleadas como ADEs dando lugar a la cristalización de zeolitas de poro grande y extragrande con gran contenido en Ge.

Utilizando los derivados de quinolinas como ADEs se obtuvieron zeolitas con tipología LTA (poro pequeño, 8 MR). Debido a que la optimización de su síntesis no fue posible, no se decidió seguir con el estudio de esta zeolita con tipología LTA.

En principio, utilizando como ADE hexametenilamina dimetilada se obtuvo la cristalización de una zeolita de poro grande con tipología UOV (IM-17), la cual se sintetizó también conteniendo Ti a nivel estructural (Ti-UOV) mediante síntesis directa. Ambas zeolitas mostraron ser estables en condiciones ambientales.

Por otro lado, los ADEs derivados de hexametenilamina dietilada y dipropilada condujeron a la síntesis de zeolitas de poro extragrande con tipología UTL (ITQ-15). Ambas fueron sometidas a ulteriores tratamientos post-síntesis, con los cuales se consiguió reducir la cantidad de germanio presente en la zeolita al tiempo que se incorporaban elementos activos catalíticamente en forma de ácidos de Lewis (Ti, Sn y Zr). De esta manera, se obtuvieron zeolitas estables con tipología UTL conteniendo cationes metálicos en posiciones de red.

El derivado dimetilado de isoindolina utilizado como ADE, condujo a la síntesis de zeolitas de poro grande con tipología IWR (ITQ-24) y IWV (ITQ-27). Para la zeolita IWV, mediante tratamientos post-síntesis es posible reducir la cantidad de germanio presente en la zeolita e incorporar elementos catalíticamente activos (Al, Ti y Sn). De este modo, se obtuvieron zeolitas estables con tipología IWV conteniendo cationes metálicos en posiciones de red.

Por último, la actividad catalítica de toda esta serie de materiales estables fue evaluada en diferentes reacciones que requieren catálisis ácida, como son la reacción de formación de solketal, la transposición de Beckman y reacciones de epoxidación, todas ellas con resultados muy prometedores.

Abreviaturas

AcOEt	Acetato de etilo
ADE	Agente director de estructura
ADOR	Assembly, Disassembly, Organization and Reassembly (Montaje, Desmontaje, Organización y Remontaje)
AE	Análisis elemental
CBU	Composite Building Units (Unidades de construcción compuestas)
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
Conv	Conversión
DRX	Difracción de rayos X
Eq	Equivalente
EDX	Dispersión de Energía de Rayos X
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
HE-et	1,1-dietilazepan-1-io
HE-met	1,1-dimetilazepan-1-io
HE-pr	1,1-dipropilazepan-1-io
HQUI	1,1-dimetil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-io
HT	High-Throughput (Técnicas de alta capacidad)
ICP	Espectrometría de emisión atómica y plasma de acoplamiento inductivo
ISO	2,2-dimetilisoindolin-2-io

IZA	International Zeolite Association
MAS-RMN	RMN con rotación de ángulo mágico
MQUI	1,1,4,5-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-io
MR	Membered rings (miembros del anillo)
PBU	Primary Building Units (Unidades de construcción primarias)
PQUI	1,1,4,6-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-io
RMN	Resonancia magnética nuclear
SBU	Secondary Building Units (Unidades de construcción secundarias)
Sel	Selectividad
t	Tiempo
T	Temperatura
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TG	Análisis termogravimétrico
TOF	Turnover frequency (frecuencia de recambio)
TON	Turnover number (número de recambio)
UV	Ultravioleta

Resúmenes

Resumen:

Las zeolitas son materiales sólidos inorgánicos, cristalinos y microporosos que se componen de la unión de tetraedros TO_4 . Estos tetraedros se conectan para formar sistemas de canales y cavidades de tamaño molecular. Dependiendo de la estructura, topología y tamaño de los canales formados las zeolitas pueden presentar varias propiedades interesantes. Debido a sus propiedades, las zeolitas tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria, como por ejemplo en procesos de catálisis, adsorción y separación.

En esta tesis doctoral, se han sintetizado varios agentes directores de estructura, en forma de sales de amonio cuaternario. Estos ADEs han conducido a la síntesis de zeolitas de poro pequeño (LTA), de poro grande (UOV, IWR y IWV) y de poro extragrande (UTL). Estas zeolitas requieren para su síntesis una presencia elevada de germanio, que puede conferir inestabilidad después del proceso de calcinación del ADE. Para evitar este problema, se han estudiado procesos post-síntesis que nos permiten eliminar parcialmente el germanio de la estructura zeolítica, a la vez que nos permiten introducir en esta vacante elementos metálicos con propiedades catalíticas. De esta forma, se han obtenido varios catalizadores heterogéneos estables (Ti-UOV, Ti-UTL-et, Sn-UTL-et, Zr-UTL-et, Ti-UTL-pr, Sn-UTL-pr, Zr-UTL-pr, Al-IWV, Ti-IWV y Sn-IWV).

Estas zeolitas dopadas con distintos cationes metálicos se han probado en varias reacciones catalizadas por ácidos, tales como acetalización (formación de solketal a partir de glicerol), reacciones de reordenamiento (transposición de Beckmann para formar caprolactama) e incluso epoxidaciones. La actividad catalítica y estabilidad de todas las zeolitas utilizadas como catalizadores ha sido demostrada, mostrándose como catalizadores muy activos y selectivos hacia la formación de las moléculas diana.

Resum:

Les zeolites són materials sòlids inorgànics, cristal·lins i microporosos que es componen de la unió de tetraedres TO_4 . Aquests tetraedres es connecten per formar sistemes de canals i cavitats de mida molecular. Depenent de l'estructura, la topologia i la mida dels canals formats, les zeolites poden presentar diverses propietats interessants. A causa de les seves propietats, les zeolites tenen una àmplia gamma d'aplicacions a la indústria, com per exemple en processos de catalisi, adsorció i separació.

En aquesta tesi doctoral, s'han sintetitzat diversos agents directors d'estructura en forma de sals d'amoni quaternari. Aquests ADEs han conduït a la síntesi de zeolites de porus petit (LTA), de porus gran (UOV, IWR i IWV) i de porus extragran (UTL). Aquestes zeolites requereixen per a la síntesi una presència elevada de germani, que pot conferir inestabilitat després del procés de calcinació de l'ADE. Per evitar aquest problema, s'han estudiat processos postsíntesi que ens permeten eliminar parcialment el germani de l'estructura zeolítica, alhora que ens permeten introduir elements metàl·lics amb propietats catalítiques en aquesta vacant. D'aquesta manera, s'han obtingut diversos catalitzadors heterogenis estables (Ti-UOV, Ti-UTL-et, Sn-UTL-et, Zr-UTL-et, Ti-UTL-pr, Sn-UTL-pr, Zr-UTL-pr, Al-IWV, Ti-IWV i Sn-IWV).

Aquestes zeolites dopades amb diferents cations metàl·lics s'han provat en diverses reaccions catalitzades per àcids, com ara acetalització (formació de solketal a partir de glicerol), reaccions de reordenament (transposició de Beckmann per formar caprolactama) i fins i tot epoxidacions. L'activitat catalítica i estabilitat de totes les zeolites utilitzades com a catalitzadors ha estat demostrada, mostrant-se com a catalitzadors molt actius i selectius cap a la formació de les molècules diana.

Abstract:

Zeolites are inorganic, crystalline, and microporous solid materials that are composed of the union of TO_4 tetrahedra. These tetrahedra are connect to form molecular-sized systems of channels and cavities. Depending on the structure, topology and size of the channels formed, zeolites can present several interesting properties. Due to their properties, zeolites have a wide range of applications in industry, such as in catalysis, adsorption, and separation processes.

In this doctoral thesis, several structure directing agents (SDA) have been synthesized in the form of quaternary ammonium. This SDAs have led to the synthesis of little pore (LTA), large pore (UOV, IWR and IWV) and extra-large pore (UTL) zeolites. These zeolites require a high presence of germanium for their synthesis, which can confer instability after the SDA calcination process. To avoid this problem, post-synthesis processes have been studied that allow us to partially eliminate germanium from the zeolitic structure, while allowing us to introduce metallic elements with catalytic properties into this vacancy. In this way, several stable heterogeneous catalysts have been obtained (Ti-UOV, Ti-UTL-et, Sn-UTL-et, Zr-UTL-et, Ti-UTL-pr, Sn-UTL-pr, Zr-UTL- pr, Al-IWV, Ti-IWV and Sn-IWV).

These zeolites doped with different metal cations have been tested in various acid-catalyzed reactions, such as acetalization (solketal formation from glycerol), rearrangement reactions (Beckmann rearrangement to form caprolactam) and even epoxidations. The catalytic activity and stability of all the zeolites used as catalysts has been demonstrated, proving them to be highly active and selective catalysts for the formation of target molecules.