

La presente tesis se centra en la racionalización de la síntesis de zeolitas para su aplicación como catalizadores mediante la comprensión de la naturaleza de los sitios activos y sus microambientes, junto con su influencia en los mecanismos de las reacciones catalizadas.

En la primera parte de la tesis, se han realizado esfuerzos para intentar lograr la ubicación regioselectiva de los sitios activos en el catalizador zeolítico y, más específicamente, en la ubicación controlada de sitios ácidos en la red cristalina de la zeolita. El desarrollo de una estrategia de síntesis adecuada junto con un indicador que pueda describir la distribución de aluminio en la red de la zeolita es importante para evaluar si se ha logrado el objetivo final. En esta parte, para evaluar la distribución de aluminio en la red de la zeolita MFI, se ha propuesto un indicador basado en los mecanismos monomoleculares y bimoleculares asociados a la reacción de craqueo catalítico de n-hexeno. En primer lugar, se sintetizaron varias muestras de ZSM-5, que según la literatura tienen diferentes distribuciones de aluminio. Estas muestras se caracterizaron por ser análogas en propiedades fisicoquímicas y, posteriormente, se analizaron en la reacción de craqueo de n-hexeno para justificar la utilidad del indicador propuesto en este trabajo. A partir de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  se demostró que las ubicaciones de aluminio eran diferentes, lo que también se reflejó en el indicador propuesto en esta tesis, lo que justifica su aplicabilidad para evaluar distribuciones de aluminio. Posteriormente, este indicador se ha empleado para verificar la nueva metodología de síntesis de zeolitas que podría conducir a una distribución de aluminio diferente en sus estructuras cristalinas. En este sentido, se propone la síntesis de la zeolita ZSM-5 asistida por boro, considerando que el boro y el aluminio podrían tener un posicionamiento competitivo en la estructura MFI. Mediante cálculos de DFT, se ha estudiado si la celda unidad de MFI muestra diferente estabilidad cuando se introduce aluminio y/o boro en diferentes posiciones cristalográficas T. Se ha encontrado que la ubicación del boro está menos favorecida cuando se introduce en los canales de 10 miembros de la estructura MFI, mientras que el aluminio no muestra preferencia por el posicionamiento entre todos los sitios T. Se sintetizaron muestras de ZSM-5 con diferentes Si/Al y Si/B y se caracterizaron sus propiedades fisicoquímicas, así como la proporción relativa de estados emparejados y aislados de aluminio. La caracterización incluye el craqueo de n-hexeno, para el cual las muestras mostraron una preferencia diferente hacia las reacciones monomoleculares y bimoleculares. Finalmente, una vez demostrada la distinta distribución de aluminio en los materiales sintetizados, estos catalizadores se estudiaron en la reacción de metanol a propeno (MTP) para mostrar la influencia de la distribución de aluminio en una reacción relevante a nivel industrial, donde el confinamiento espacial tiene un impacto importante. De hecho, las muestras con aluminio posicionadas preferentemente en un canal de 10 miembros favorecen reacciones de craqueo monomolecular frente a reacciones secundarias bimoleculares, como por ejemplo reacciones de oligomerización y de transferencia de hidrógeno, dando un mayor rendimiento a propeno y una menor cantidad de alcanos y compuestos aromáticos.

La segunda parte de la tesis se centra en racionalizar la síntesis de zeolitas con cavidades para catalizar una reacción seleccionada "a priori". Más específicamente, la síntesis de zeolita se llevó a cabo utilizando agentes directores de estructura orgánicos (ADEO) que mimetizan el estado de transición (ET) o el intermedio relevante en la reacción objetivo. La producción de etilbenceno por transalquilación entre dietilbenceno y benceno se ha seleccionado como una reacción objetivo a catalizar. Se estableció el ET determinante de la reacción y se sintetizó un ADEO tipo diarildimetilfosfonio que mimetiza el estado de transición del mecanismo de la reacción de transalquilación entre benceno y dietilbenceno. Dicho ADEO permitió la cristalización de la zeolita de poro grande ITQ-27, cuyo comportamiento catalítico se estudió en la reacción de transalquilación entre benceno y dietilbenceno. La actividad catalítica de la zeolita ITQ-27 se mostró claramente superior al de otras zeolitas empleadas comercialmente, como USY, mordenita o Beta, todas ellas con propiedades fisicoquímicas similares a la ITQ-27.

Finalmente, la reacción de metanol a olefinas (MTO) se eligió como otro sistema catalítico objetivo, donde los mecanismos de reacción son mucho más complicados que en el caso de la reacción de transalquilación entre benceno y dietilbenceno, pero, sin embargo, están bien establecidos en la literatura. Se sintetizaron varios ADEOs que mimetizan los intermedios y los estados de transición de la ruta “paring”, que produce más propeno y butenos, y que son posiblemente los productos más demandados. Dichos ADEOs mímicos permitieron la formación de varias zeolitas de poro pequeño basadas en cavidades, como las zeolitas CHA, RTH y AEI. Todas las zeolitas obtenidas se probaron en la reacción MTO para evaluar su actividad catalítica, obteniéndose una alta selectividad hacia distintas olefinas ligeras, cuya selectividad depende de la forma y tamaño de la cavidad de cada zeolita. La tendencia de cada estructura hacia ciertas distribuciones de productos se ha relacionado con el mecanismo de reacción, pudiendo establecer una correlación estructura-reactividad al combinar los resultados experimentales con cálculos teóricos.