

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ZEOLITAS	1
1.1.1. DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y ANTECEDENTES	1
1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS.....	6
1.1.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	7
1.1.3.1. Propiedades de las zeolitas.....	8
1.1.3.2. Aplicación de las zeolitas	10
1.2. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS	13
1.2.1. ETAPAS DE CRISTALIZACIÓN.....	14
1.2.2. VARIABLES DE SÍNTESIS	16
1.2.2.1. Composición del gel y naturaleza de los reactivos	16
1.2.2.2. Agentes directores de estructura (ADEs).....	17
1.2.2.3. Influencia del agente mineralizante y el pH.....	20
1.2.2.4. Introducción de heteroátomos.....	21
1.2.2.5. Concentración del gel.....	24
1.2.2.6. Temperatura y tiempo de cristalización.....	24
1.2.2.7. Envejecimiento del gel.....	25
1.2.2.8. Sembrado.....	25
1.2.3. TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD Y SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	25
1.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS.....	27
1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	39

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 41**3.1. REACTIVOS EMPLEADOS41****3.2. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs)43**

- 3.2.1. DIBROMURO DE PROPANO-1,3-BIS(TRIMETILFOSFONIO)
 $((\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CH}_2)_3)$ 43
- 3.2.2. DIBROMURO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO (MMB). 44
- 3.2.3. SALES DE AMONIO CÍCLICAS DERIVADAS DE LA PROLINA 44
- 3.2.3.1. Yoduro de 4-metildecahidro-1H-dipirrolol[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io
 (Prolina m-Met) 47
- 3.2.3.2. Yoduro de 4-etildecahidro-1H-dipirrolol[1,2-a:1',2'-d]pirazin-4-io
 (Prolina m-Et)..... 48
- 3.2.4. YODURO DE 2,5-DIISOPROPIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO
 (VALINA M-MET) 48
- 3.2.5. YODURO DE 2,5-DIISOBUTIL-1,1,4-TRIMETILPIPERAZIN-1-IO
 (LEUCINA M-MET) 51
- 3.2.6. INTERCAMBIO IÓNICO DE HALUROS POR HIDRÓXIDOS EN LOS ADEs . 52

3.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS53

- 3.3.1. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS 53
- 3.3.1.1. Síntesis hidrotermal de zeolitas en multiautoclaves aplicando
 técnicas de alta capacidad (HT, *high-throughput*) 54
- 3.3.1.1.1. Síntesis con 1,4-di[(trimetilamonio)metil]benceno (MMB)
 como ADE 55
- 3.3.1.1.2. Síntesis con el amonio derivado de la L-Prolina mono metilada
 (L-Prolina m-Met) y mono etilada (L-Prolina m-Et) como ADEs . 56
- 3.3.1.1.3. Síntesis con el amonio derivado de la L-Valina (L-Valina m-Met)
 y con el amonio derivado de la L-Leucina (L-Leucina m-Met)
 como ADEs 56
- 3.3.1.2. Síntesis hidrotermal de zeolitas en autoclaves 57
- 3.3.1.2.1. Zeolita ITQ- 13 (ITH) 57
- 3.3.1.2.2. Zeolita ITQ-34 (ITR) 58
- 3.3.1.2.3. Zeolita ITQ-24 (IWR)..... 59
- 3.3.1.2.4. Zeolita ITQ-15 (UTL) 60
- 3.3.2. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS APLICADOS..... 61
- 3.3.2.1. Eliminación del ADE por calcinación en aire 61
- 3.3.2.2. Intercambio isomórfico de boro y/o germanio por aluminio..... 62

3.3.2.2.1. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-13 (ITH).....	63
3.3.2.2.2. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-34 (ITR)	63
3.3.2.2.3. Intercambio de boro y germanio por aluminio en la zeolita B-ITQ-24 (IWR).....	63
3.3.2.2.4. Intercambio de germanio por aluminio en la zeolita ITQ-15 (UTL)	63
3.3.2.3. Eliminación de los residuos de especies fosfato	64
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	64
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	64
3.4.2. ANÁLISIS QUÍMICO POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA Y PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP)	66
3.4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	66
3.4.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	66
3.4.5. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.....	67
3.4.5.1. Determinación de la superficie específica y volumen de microporo.....	67
3.4.5.2. Determinación de la distribución de tamaño de poro	68
3.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	69
3.4.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	72
3.4.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	73
3.4.9. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	74
3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
 CAPÍTULO 4. INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LAS ZEOLITAS ITQ-13 (ITH) E ITQ-34 (ITR).....	 79
4.1. INTRODUCCIÓN	79
4.2. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA AI-ITQ-13 (ITH)	82
4.2.1. INTRODUCCIÓN	82
4.2.1.1. Zeolita ITQ-13 (ITH).....	82

4.2.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-13 (ITH) descritas en bibliografía.....	82
4.2.2. PLANTEAMIENTO.....	84
4.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13	85
4.2.3.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-13 rica en boro, zeolita B-ITQ-13.....	86
4.2.3.2. Incorporación de aluminio a la zeolita B-ITQ-13, zeolita Al(B)-ITQ-13.....	93
4.2.3.3. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-13.....	97
4.2.3.4. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-13	98
4.2.4. COMPARACIÓN DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-13 SINTETIZADA CON LAS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA	101
4.2.4.1. Caracterización de la zeolita Al-ITQ-13 sintetizada por Corma et al.....	101
4.2.4.2. Comparación de la composición estructural	105
4.2.4.3. Comparación de las propiedades ácidas	106
4.3. DESCRIPCIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA Al-ITQ-34 (ITR)	107
4.3.1. INTRODUCCIÓN	107
4.3.1.1. Descripción de la zeolita ITQ-34 (ITR)	107
4.3.1.2. Síntesis de la zeolita ITQ-34 (ITR) descrita en bibliografía	108
4.3.2. PLANTEAMIENTO.....	108
4.3.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-34 POR ADICIÓN DIRECTA.....	109
4.3.3.1. Síntesis de la zeolita Al-ITQ-34.....	109
4.3.3.2. Calcinación de la zeolita Al-ITQ-34	115
4.3.3.3. Eliminación de P de la zeolita Al-ITQ-34.....	117
4.3.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al(B)-ITQ-34 EMPLEANDO TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS DE INTERCAMBIO	119
4.3.4.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-34.....	120
4.3.4.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-34	126
4.3.4.3. Incorporación de Al en la zeolita B-ITQ-34 y eliminación de especies PO _x , zeolita Al(B)-ITQ-34.....	128
4.3.5. COMPARACIÓN DE LAS ZEOLITAS Al-TQ-34 Y Al(B)-ITQ-34.....	134
4.3.5.1. Comparación de la composición estructural	135
4.3.5.2. Comparación de las propiedades de adsorción	135
4.3.5.3. Comparación de las propiedades ácidas	137
4.4. CONCLUSIONES.....	140
4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

CAPÍTULO 5. ZEOLITA ITQ-24 (IWR)..... 147**5.1. INTRODUCCIÓN 147**

5.1.1. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR)..... 150

5.1.2. SÍNTESIS DESCRITAS EN BIBLIOGRAFÍA DE LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR). 151

5.2. PLANTEAMIENTO..... 155**5.3. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO****(MMB(OH)₂) COMO ADE PARA LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-24 156**

5.3.1. DIHIDRÓXIDO DE 1,4-DI[(TRIMETILAMONIO)METIL]BENCENO 156

5.3.2. EFECTO DIRECTOR DEL MMB(OH)₂ HACIA LA ZEOLITA ITQ-24 (IWR) . 157**5.4. INCORPORACIÓN DE ALUMINIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO****MMB(OH)₂ COMO ADE 160**

5.4.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-24 POR ADICIÓN DIRECTA 160

5.4.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-24 MEDIANTE TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS, ZEOLITA Al(B)-ITQ-24 165

5.4.2.1. Síntesis de la zeolita B-ITQ-24 165

5.4.2.2. Calcinación de la zeolita B-ITQ-24..... 170

5.4.2.3. Incorporación de aluminio en la zeolita B-ITQ-24, zeolita Al(B)-ITQ-24 170

5.4.2.4. Propiedades texturales de la zeolita Al(B)-ITQ-24..... 174

5.4.2.5. Propiedades ácidas de la zeolita Al(B)-ITQ-24..... 175

5.5. INCORPORACIÓN DE TITANIO EN LA ZEOLITA ITQ-24 EMPLEANDO**MMB(OH)₂ COMO ADE..... 178**

5.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 178

5.5.2. CALCINACIÓN DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 185

5.5.3. PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-24 186

5.6. CONCLUSIONES..... 188**5.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 188****CAPÍTULO 6. DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs****EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS. 193****6.1. INTRODUCCIÓN193**

6.2. PLANTEAMIENTO	197
6.3. DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	197
6.3.1. SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS	198
6.3.2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO SALES DE AMONIO QUIRALES DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS COMO ADEs.....	200
6.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL) EMPLEANDO ADEs QUIRALES DERIVADOS DE LA PROLINA.	207
6.4.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-15 (UTL).....	207
6.4.2. ESTUDIO DEL EFECTO QUIRAL DEL LOS DERIVADOS DE LA PROLINA COMO ADEs EN LA SINTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-15	209
6.4.2.1. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando por separado los diferentes enantiómeros de los derivados de la Prolina como ADEs	209
6.4.2.2. Síntesis de la zeolita ITQ-15 empleando como ADE la mezcla de Los enantiómeros de la Prolina m-Met	220
6.5. SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS Al-ITQ-15 Y Ti-ITQ-15 EMPLEANDO SALES DE AMONIO DERIVADAS DE LA PROLINA COMO ADE.....	223
6.5.1. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Al-ITQ-15.....	224
6.5.1.1. Propiedades texturales de la zeolita Al-ITQ-15.....	228
6.5.1.2. Propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-15.....	230
6.5.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Ti-ITQ-15.....	232
6.6. CONCLUSIONES.....	237
6.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	238
<i>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES</i>	<i>243</i>
<i>ANEXOS</i>	<i>247</i>
<i>ANEXO 1. FIGURAS</i>	<i>247</i>
<i>ANEXOS 2. TABLAS.....</i>	<i>257</i>
<i>RESÚMENES</i>	<i>261</i>