



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# **EMPLEO DE CATIONES FOSFONIO COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs) EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS**

**MEMORIA**

Presentada por:

**MANUEL HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**

Dirigida por:

**Prof. Fernando Rey García**

Para optar al título de

**DOCTOR**

**POR LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

VALENCIA, 2014







# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1 DEFINICIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2 CLASIFICACIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS</b> .....	<b>6</b>
3.1 CONDICIONES GENERALES DE SÍNTESIS .....	7
3.2 PROCESO DE CRISTALIZACIÓN .....	8
3.2.1 <i>Nucleación</i> .....	9
3.2.2 <i>Crecimiento cristalino</i> .....	10
3.3 FACTORES INFLUYENTES EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	10
3.3.1 <i>Agente Mineralizante</i> .....	10
3.3.1.1 Síntesis en medio básico.....	11
3.3.1.2 Síntesis en medio fluoruro.....	12
3.3.1.3 Temperatura y tiempo de cristalización.....	13
3.3.1.4 Introducción de heteroátomos en el gel de síntesis.....	14
3.3.1.4.1 Aluminio (Al) y Boro (B).....	15
3.3.1.4.2 Germanio (Ge) .....	16
3.3.1.4.3 Titanio (Ti).....	16
3.3.1.5 Adición de núcleos de cristalización (siembra) .....	17
3.3.1.6 Agentes Directores de Estructura (ADEs) .....	18
3.3.1.6.1 Agentes Directores de Estructura de naturaleza inorgánica.....	18
3.3.1.6.2 Agentes Directores de Estructura de naturaleza orgánica.....	19
<b>4 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS</b> .....	<b>21</b>
4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO .....	22
4.2 CARACTERÍSTICAS ÁCIDO-BASE .....	22
4.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN .....	23
<b>5 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS</b> .....	<b>23</b>
5.1 INTERCAMBIADORES CATIONICOS.....	23
5.2 CATALIZADORES .....	24
5.3 ADSORBENTES .....	25
5.4 OTRAS APLICACIONES.....	25
<b>6 NECESIDAD DE NUEVOS MATERIALES</b> .....	<b>25</b>
<b>7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>27</b>
<b>Capítulo 2. OBJETIVOS</b>	<b>33</b>

<b>1. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS .....</b>	<b>39</b>
1.1. SÍNTESIS DE CATIONES ORGÁNICOS.....	39
1.1.1. <i>Síntesis de compuestos monocatiónicos.....</i>	<i>40</i>
1.1.1.1. Síntesis de yoduro de tri-isopropilmetilfosfonio (TIMP).....	41
1.1.1.2. Síntesis de yoduro de metiltri-tertbutilfosfonio (MTTP).....	42
1.1.2. <i>Síntesis de compuestos dicatiónicos .....</i>	<i>42</i>
1.1.2.1. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tri-isopropilfosfonio)butano .....	43
1.1.2.2. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tritertbutilfosfonio)butano .....	43
1.2. INTERCAMBIO ANIÓNICO DE LOS CATIONES ORGÁNICOS.....	44
1.3. PREPARACIÓN DE LOS GELES PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	45
1.3.1. <i>Síntesis de zeolitas en presencia de aniones F<sup>-</sup> como agentes movilizantes de la sílice .....</i>	<i>46</i>
1.3.2. <i>Síntesis de zeolitas en presencia de aniones hidróxido como agentes mineralizantes de la sílice .....</i>	<i>48</i>
1.4. ELIMINACIÓN DEL AGENTE ORGÁNICO .....	49
1.4.1. <i>Calcinación en aire.....</i>	<i>49</i>
1.4.1.1. Lavado con disolución de acetato amónico 3M.....	50
1.4.2. <i>Tratamiento en corriente de H<sub>2</sub> a alta temperatura.....</i>	<i>51</i>
<b>2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>51</b>
2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVO .....	51
2.2. ANÁLISIS TÉRMOGRAVIMÉTRICO .....	52
2.3. ANÁLISIS QUÍMICO .....	52
2.3.1. <i>Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES).....</i>	<i>53</i>
2.3.2. <i>Análisis Elemental.....</i>	<i>53</i>
2.4. ANÁLISIS TEXTURAL. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGON .....	54
2.5. DESORCIÓN TERMOPROGRAMADA DE NH <sub>3</sub> (TPD) .....	56
2.6. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE.....	57
2.7. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA .....	58
2.7.1. <i>Zona comprendida entre 250 – 1300 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>58</i>
2.7.2. <i>Zona comprendida entre 1300 – 2500 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>59</i>
2.7.3. <i>Zona comprendida entre 3000 – 4000 cm<sup>-1</sup>.....</i>	<i>61</i>
2.8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	63
2.8.1. <i>Determinación del contenido en flúor a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>19</sup>F.....</i>	<i>67</i>
2.8.2. <i>Experimentos bidimensionales .....</i>	<i>68</i>
2.8.2.1. Experimentos <sup>27</sup> Al 3QMAS .....	68

2.8.2.2.	Experimento <sup>29</sup> Si-INADEQUATE .....	71
<b>3.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 4.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE TRIISOPROPILFOSFONIO COMO ADE: Estructura RTH</b>	<b>75</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO .....</b>	<b>77</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES .....</b>	<b>79</b>
2.1.	ZEOLITA RUB-13 (RTH) .....	79
2.2.	SÍNTESIS DE RTH PURAMENTE SILÍCEA .....	81
2.2.1.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	82
2.2.1.1.	Lavado con disolución de acetato amónico 3M.....	84
2.2.1.2.	Tratamiento térmico con H <sub>2</sub> a alta temperatura .....	86
2.2.2.	<i>Propiedades texturales de la SiO<sub>2</sub>-RTH</i> .....	88
2.3.	ESTUDIO DE RMN DE LA MUESTRA RUB-13 PURA SÍLICE .....	89
2.3.1.	<i>Estabilidad del Agente Director de Estructura</i> .....	89
<b>3.</b>	<b>INCORPORACIÓN DE HETEROÁTOMOS EN EL GEL DE SÍNTESIS.....</b>	<b>94</b>
3.1.	ADICIÓN DE GERMANIO (Ge) .....	94
3.2.	ADICIÓN DE ALUMINIO (Al) .....	97
3.2.1.	<i>Estudio por Resonancia Magnética Nuclear de la zeolita Al-RTH</i> .....	99
3.2.2.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	104
3.2.3.	<i>Localización del Al en la estructura RTH</i> .....	107
3.2.4.	<i>Resonancia magnética de triple cuanto de <sup>27</sup>Al</i> .....	108
3.2.5.	<i>Evaluación de la acidez la zeolita Al-RTH mediante TPD de NH<sub>3</sub></i> .....	111
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>117</b>
<b>Capítulo 5.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE TRITERTBUTILFOSFONIO COMO ADE: Estructuras ITE, SAS e ITQ-53</b>	<b>119</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO .....</b>	<b>121</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS. ESTUDIO DE CONDICIONES .....</b>	<b>123</b>
2.1.	ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-3 (ITE) .....	123
2.2.	ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA SSZ-73 (SAS) .....	125
2.3.	SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURA SÍLICE.....	127
2.4.	SÍNTESIS DE ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -SAS .....	129
2.4.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS</i> .....	130

2.4.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS</i> .....	137
2.5.	SÍNTESIS ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -ITE .....	138
2.5.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE</i> .....	140
2.5.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE</i> .....	144
<b>3.</b>	<b>INCORPORACION DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS</b> .....	<b>146</b>
3.1.	ADICIÓN DE ALUMINIO .....	146
3.2.	SÍNTESIS ZEOLITA AL-SAS .....	147
3.2.1.	<i>Estudio por RMN de las zeolitas Al-SAS</i> .....	149
3.3.	SÍNTESIS ZEOLITA AL-ITE .....	154
3.3.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita Al-ITE</i> .....	156
3.4.	ESTUDIO DE LA ACIDEZ DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	160
3.4.1.	<i>Determinación de la acidez de las Al-ITE</i> .....	160
3.4.2.	<i>Determinación de la acidez de las Al-SAS</i> .....	163
3.5.	ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE GE A LOS GELES DE SÍNTESIS.....	165
3.5.1.	<i>Estudio mediante RMN de las zeolitas Ge-SAS</i> .....	170
3.6.	ESTUDIO A ALTAS CONCENTRACIONES DE GE (ZEOLITA ITQ-53) .....	172
3.6.1.	<i>Propiedades texturales de la zeolita ITQ-53</i> .....	176
3.6.2.	<i>Estudio por RMN de la zeolita ITQ-53</i> .....	177
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>182</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>183</b>
<b>Capítulo 6. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE 1,4-BIS(TRI-ISOPROPILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE: Estructura STF</b>		
		<b>195</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACION DEL CATIÓN ORGÁNICO</b> .....	<b>187</b>
<b>2.</b>	<b>ESTUDIO DE CONDICIONES DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS</b> .....	<b>190</b>
2.1.	ESTRUCTURA STF (ZEOLITAS SSZ-35 E ITQ-9) .....	190
2.2.	SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURA SÍLICE EN MEDIO FLUORURO .....	191
2.2.1.	<i>Estudio de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF mediante RMN</i> .....	192
2.2.1.1.	Estabilidad del Agente Director de Estructura.....	192
2.2.2.	<i>Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita</i> .....	196
2.2.2.1.	Calcinación y lavado con NH <sub>4</sub> Ac 3M .....	196
2.2.2.2.	Tratamiento con H <sub>2</sub> a alta temperatura.....	199
2.3.	PROPIEDADES TEXTURALES .....	201
<b>3.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS CONTENIENDO ALUMINIO EN SU COMPOSICIÓN</b> .....	<b>203</b>
3.1.	ESTUDIO DE LA ZEOLITA AL-STF MEDIANTE RMN.....	205



3.1.1.	<i>Estudio de la incorporación del Al en la zeolita Al-STF por espectroscopía de RMN de <sup>27</sup>Al</i> .....	206
3.1.2.	<i>Estudio por RMN de <sup>19</sup>F y <sup>29</sup>Si de las muestras Al-STF</i> .....	210
3.2.	<b>ELIMINACIÓN AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA</b> .....	214
3.2.1.	<i>Calcinación y lavado con acetato amónico 3M</i> .....	214
3.2.1.1.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posterior lavado con acetato amónico 3M</i> .....	221
3.3.	<b>ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LA ZEOLITA AL-STF</b> .....	226
3.3.1.	<i>Acidez de las zeolitas Al-STF calcinada y calcinada/lavada</i> .....	229
3.3.2.	<i>Acidez de las zeolitas Al-STF tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavadas con acetato amónico 3M</i> .....	232
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>234</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>236</b>
<b>Capítulo 7. SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE 1,4-BIS(TRI-TERTBUTILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE: Zeolitas ITQ-45 e ITQ-49</b>		<b>239</b>
<b>1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA</b> .....	<b>241</b>
<b>2.</b>	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES</b> .....	<b>243</b>
2.1.	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITAS PURAMENTE SILÍCEAS EN MEDIO FLUORURO</b> .....	243
2.2.	<b>ZEOLITA ITQ-45</b> .....	246
2.2.1.	<i>Estudio de RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	251
2.2.2.	<i>Eliminación del ADE del interior de la zeolita</i> .....	254
2.2.2.1.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura</i> .....	254
2.2.2.2.	<i>Calcinación y lavado de las muestras de ITQ-45</i> .....	256
2.2.3.	<i>‘Apertura’ de la estructura de la zeolita ITQ-45</i> .....	257
2.2.4.	<i>Determinación de conectividades en la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 mediante experimentos de doble cuanto <sup>29</sup>Si INADEQUATE</i> .....	262
2.2.4.1.	<i>Cambio de simetría en la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	266
2.2.5.	<i>Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</i> .....	268
<b>3.</b>	<b>ADICIÓN DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS</b> .....	<b>270</b>
3.1.	<b>SÍNTESIS DE ZEOLITA AL-ITQ-45</b> .....	271
3.1.1.	<i>Estudio por RMN de la zeolita Al-ITQ-45</i> .....	272
3.1.1.1.	<i>Experimento de triple cuanto de <sup>27</sup>Al (3QMAS)</i> .....	273
3.1.2.	<i>Eliminación del ADE del interior de la zeolita Al-ITQ-45</i> .....	275
3.1.2.1.	<i>Calcinación en aire y lavado con NH<sub>4</sub>Ac 3M</i> .....	275
3.1.2.2.	<i>Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura</i> .....	276
3.1.3.	<i>Estudio por RMN de <sup>27</sup>Al de las especies de aluminio en las zeolitas Al-ITQ-45 tratadas</i> .....	277

3.1.3.1.	Calcinación y lavado con acetato amónico 3M.....	277
3.1.3.2.	Al-ITQ-45 tratada con H <sub>2</sub> a alta temperatura.....	281
3.2.	SÍNTESIS DE ZEOLITA B-ITQ-45.....	283
3.3.	SÍNTESIS DE ZEOLITA Ti-ITQ-45.....	287
3.4.	INTRODUCCIÓN DE GE EN LOS GELES DE SÍNTESIS.....	293
3.4.1.	<i>Zeolita ITQ-49</i> .....	295
3.4.2.	<i>Propiedades texturales de la zeolita ITQ-49</i> .....	300
3.4.3.	<i>Estudio por RMN de la zeolita ITQ-49</i> .....	301
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>306</b>
<b>5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>307</b>
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>309</b>
<b>1.</b>	<b>GENERALIDADES.....</b>	<b>311</b>
<b>2.</b>	<b>ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO (8 MR).....</b>	<b>312</b>
2.1.	CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO.....	312
<b>3.</b>	<b>ZEOLITAS DE POR MEDIO (10 MR).....</b>	<b>313</b>
3.1.	CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS DE PORO MEDIO.....	313
<b>4.</b>	<b>GERMANOSILICATOS.....</b>	<b>313</b>
	<b>ANEXO 1. Índice de tablas.....</b>	<b>315</b>
	<b>ANEXO 2. Índice de figuras.....</b>	<b>321</b>
	<b>ANEXO 3. Resúmenes.....</b>	<b>335</b>

# **Capítulo 1**

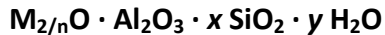
## **INTRODUCCIÓN**



## 1 DEFINICIÓN

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos, con porosidad ordenada y de dimensiones regulares. Están formadas por canales y cavidades de dimensiones moleculares, cuya red tridimensional está compuesta por unidades  $TO_{4/2}$ , donde T es un átomo de Si o Al coordinado tetraédricamente a 4 oxígenos. Estos tetraedros están unidos entre sí a través de los O a los átomos T adyacentes, por lo tanto, se puede decir que las zeolitas son tectoaluminosilicatos cristalinos.<sup>[1]</sup>

Las zeolitas naturales existentes pueden representarse mediante la fórmula general:



donde,  $M^{n+}$  representa a uno o varios cationes de valencia n, por lo general cationes alcalinos o alcalinotérreos, como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ... que compensan la carga negativa generada por la introducción de Al en la red, y x representa la relación  $SiO_2/Al_2O_3$ .

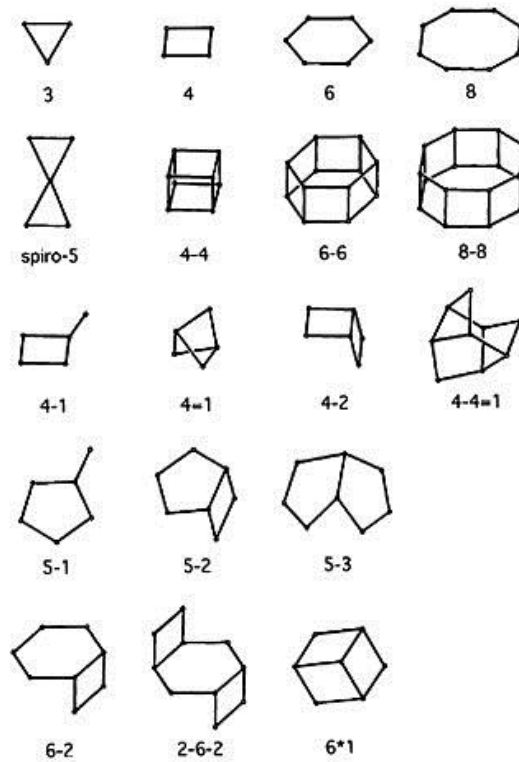
El valor de la relación  $SiO_2/Al_2O_3$  es igual o superior a 2, lo que sugiere que no pueden existir dos tetraedros  $AlO_4^-$  compartiendo un vértice en la red. La regla de Lowenstein<sup>[2]</sup> racionaliza este hecho y se interpreta teniendo en cuenta la inestabilidad que surgiría por la repulsión de las cargas negativas de tetraedros  $AlO_4^-$  adyacentes. Existen, sin embargo, algunas excepciones a esta regla, como son el caso de la sodalita<sup>[3]</sup> y la bichulita.<sup>[4]</sup>

## 2 CLASIFICACIÓN

Las estructuras conocidas hasta el día de hoy son 206; para describirlas se recurre a las unidades de construcción secundaria (SBU, *secondary building units*),<sup>[5]</sup> que consisten en pequeñas agrupaciones de tetraedros  $TO_4$  (donde T puede ser Si o Al) a partir de las cuales es posible construir todas las diferentes estructuras conocidas.

## Capítulo 1

En la fig. 1 se representan todas las unidades de construcción secundarias a partir de las cuales se pueden formar todas las estructuras zeolíticas conocidas:



**Fig. 1. Unidades de construcción secundarias (SBUs).**

Las estructuras zeolíticas se nombran atendiendo a un código de tres letras asignado por la comisión de estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas.<sup>[6]</sup> Este código está generalmente relacionado con el nombre con el que se describió por primera vez esa estructura en particular.

La principal característica estructural de las zeolitas es la presencia de sistemas de poros y cavidades de dimensiones moleculares, pero que varían de unas a otras dependiendo de la disposición espacial y del grado de interconexión de los canales.

Las zeolitas se pueden clasificar atendiendo al número de tetraedros que forman el anillo que delimita el acceso a cada canal, a la direccionalidad del sistema de canales en el espacio (mono-, bi- o tri-), a la existencia o no de intersección de los canales y a la presencia o no de ensanchamientos o cajas. En función del tamaño de poro las zeolitas se pueden clasificar en:

- Clatrasiles: zeolitas en las que la ventana de acceso al volumen vacío de la estructura está limitada por anillos igual o menores a 6 tetraedros (6 Member Ring = 6 MR). Su sistema microporoso no es aprovechable, ya que estos anillos tienen un diámetro del orden de 2 Å, y por lo tanto no permiten el acceso de ningún reactivo. Un ejemplo de clatrasil sería el nonasil (NON).<sup>[7]</sup>
- Zeolitas de poro pequeño: con anillos de 8 MR, éstas poseen un diámetro estructural de alrededor de 4 Å. Un ejemplo es la zeolita A (LTA).<sup>[8]</sup>
- Zeolitas de poro medio: canales delimitados por anillos de 10 MR. Poseen un diámetro estructural de alrededor de 5,5 Å. Un ejemplo es la zeolita ZSM-5 (MFI).<sup>[9]</sup>
- Zeolitas de poro grande: canales delimitados por anillos de 12 MR. Poseen un diámetro estructural de alrededor de 6,5 Å. Un ejemplo es la mordenita (MOR).<sup>[10]</sup>
- Zeolitas de poro ultragrande: poseen canales delimitados por anillos de más de 12 tetraedros (>12 MR). Poseen un diámetro estructural mayor de 7 Å. Un ejemplo es la zeolita UTD-1 (DON).<sup>[11]</sup>

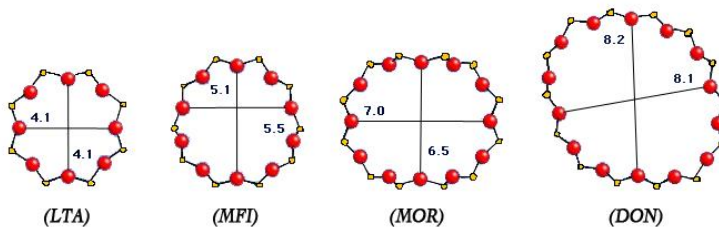


Fig. 2. Diámetro de poro de algunas zeolitas.

## Capítulo 1

Atendiendo al número de direcciones a través de las cuales puede difundir una molécula en una zeolita, éstas pueden ser clasificadas en uni-, bi- o tridireccionales. En la tabla 1 se muestran algunas zeolitas clasificadas en función de la dimensionalidad de sus canales.

**Tabla 1. Clasificación de algunas zeolitas atendiendo a la dimensionalidad de su canal microporoso.**

<b>Clasificación Zeolitas</b>		
<b>Unidireccionales</b>	<b>Bidireccionales</b>	<b>Tridireccionales</b>
RUB-3 (RTE) SSZ-35 (STF) ITQ-4 (IFR)	ITQ-3 (ITE) ZSM-5 (MFI)	ITQ-7 (ISV)

Para definir una nueva topología zeolítica<sup>[12]</sup> (Framework Type, de su acrónimo en inglés), ésta ha de cumplir que las conectividades de sus átomos tetraédricos sean diferentes a las existentes hasta el momento, de tal manera que materiales isoestructurales pero con diferente composición se agrupan en un mismo código de la IZA. Así, el aluminofosfato número 5 (AIPO-5) y la zeolita SSZ-24 tienen el código (AFI) como código de la IZA.

### 3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS

Aunque son bien conocidas las zeolitas naturales, la mayor parte se ha preparado por rutas sintéticas. Incluso la mayor parte de las zeolitas naturales tiene su análogo sintético. Las zeolitas sintéticas se pueden preparar con relación (Si/Al) desde 1 hasta infinito, denominándose también zeolitas a los materiales puramente silíceos. El método general de preparación de zeolitas es la síntesis hidrotermal.<sup>[13]</sup>

Someramente, la síntesis hidrotermal de zeolitas se puede representar mediante los siguientes pasos:



1. Reactivos de sílice (sílice amorfa, alcoxi-silanos, otras zeolitas...), y aluminio, para la síntesis de aluminosilicatos, son mezclados junto a una fuente de cationes, normalmente a pH superiores a la neutralidad.
2. Dicha mezcla acuosa es calentada, generalmente por encima de los 100°C a la presión autógena del sistema.
3. Hasta que los reactantes alcancen la temperatura de síntesis, éstos permanecen en forma amorfa.
4. Tras un periodo de inducción, el producto cristalino puede empezar a ser detectado.
5. De manera gradual, los reactivos amorfos del medio de síntesis van consumiéndose, formándose cristales de zeolita, la cual se recupera por filtración, lavado y secado.

### 3.1 Condiciones generales de síntesis

Tanto en la naturaleza como en el laboratorio las zeolitas se forman en condiciones en las que hay una cantidad abundante de agua y temperaturas comprendidas entre 50°C y 400°C, es decir, en condiciones hidrotermales.<sup>[12]</sup>

En algunos casos, se han obtenido zeolitas con otros disolventes (alcoholes,<sup>[14]</sup> etilenglicol,<sup>[15]</sup> piridina,<sup>[16]</sup> trietilamina,<sup>[17]</sup> líquidos iónicos)<sup>[18]</sup> adicionando agua en pequeñas cantidades, e incluso en ausencia de ésta.<sup>[19]</sup>

Como norma general, la síntesis de zeolitas en laboratorio se realiza a temperaturas comprendidas entre 50°C y 200°C, a la presión autógena del sistema y tiempos de cristalización generalmente inferiores a 30 días. La obtención de una fase cristalina u otra depende de diferentes variables de reacción, como son:

- Agente mineralizante empleado.
- pH del gel de síntesis.
- Temperatura y tiempo de cristalización.

## Capítulo 1

- Presencia de cationes inorgánicos en el gel de síntesis.
- Adición de núcleos de cristalización (semillas).
- Agentes Directores de Estructura (ADEs).

### 3.2 Proceso de cristalización

La cristalización de zeolitas consta de varias etapas que se solapan en el tiempo, y por tanto, su estudio por separado es complicado. Los mecanismos a través de los que transcurre este proceso han sido objeto de intenso estudio.<sup>[20]</sup>

Las etapas fundamentales en la cristalización de zeolitas son la nucleación, el crecimiento cristalino y el período de decaimiento. En la siguiente figura se presenta una curva de cristalización típica de una zeolita:

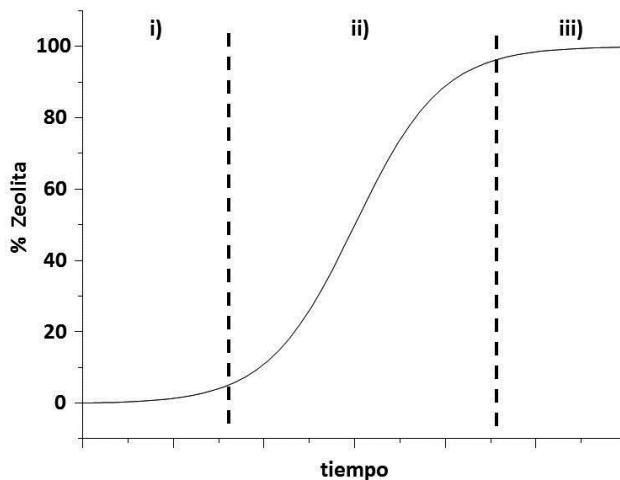


Fig. 3. Curva típica de cristalización de zeolitas.

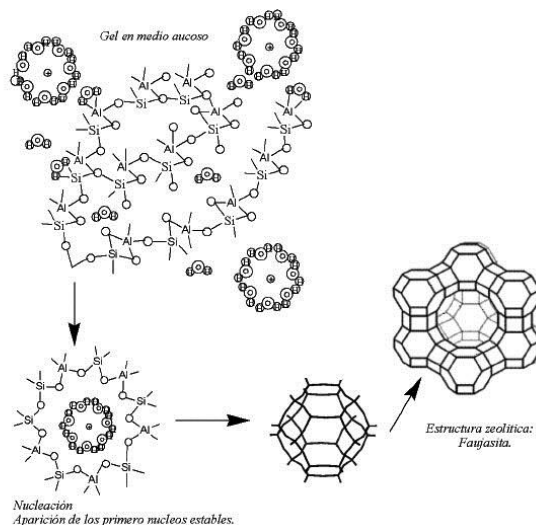
La curva de la fig. 3 tiene forma sigmoide y representa la evolución del rendimiento a zeolita en función del tiempo. Se pueden distinguir tres zonas en la curva de cristalización: (i) período de inducción, (ii) período de velocidad de cristalización rápida y (iii) período de decaimiento.

### 3.2.1 Nucleación

La nucleación es el fenómeno en el cual se forman núcleos viables en el medio de cristalización, es decir, pequeñas agrupaciones cristalinas sobre las que el crecimiento del cristal ocurre de manera espontánea.

Los núcleos de cristalización, en esta etapa, son demasiado pequeños para ser detectados por difracción de rayos X, a este período es al que se denomina período de inducción y se correspondería con el tiempo comprendido entre el inicio de la reacción entre los reactivos que forman parte del gel de síntesis y la aparición de productos cristalinos detectables en el medio.

Para que la nucleación sea un proceso viable, y dé lugar a sólidos cristalinos, los núcleos formados han de tener un tamaño igual o mayor que un cierto tamaño crítico cuyo valor depende de las condiciones específicas de la síntesis,<sup>[21]</sup> en caso contrario los núcleos se forman y se redisuelven constantemente.<sup>[22]</sup> Cuando la concentración de núcleos viables es lo suficientemente alta comienza a ser importante el crecimiento cristalino.



**Fig. 4. Proceso de nucleación en zeolitas<sup>[23]</sup>.**

## Capítulo 1

### 3.2.2 Crecimiento cristalino

En esta etapa las especies precursoras se incorporan a los núcleos aparecidos durante la etapa de nucleación, haciendo crecer los cristales hasta que se consume la mayor parte de las especies iniciales.<sup>[24,25]</sup> Inicialmente, este proceso se solapa con el de nucleación, ya que durante el crecimiento cristalino y la nucleación se consumen especies del medio, y por tanto el crecimiento de los cristales progresa y compite con la formación de nuevos núcleos de cristalización.

Se han propuesto diferentes mecanismos de formación de zeolitas,<sup>[26,27,28,29]</sup> el más aceptado es aquel en que la nucleación tiene lugar en la fase líquida o en la interfase sólido-líquido, y el sólido amorfo se va disolviendo para aportar los nutrientes necesarios para el crecimiento de los cristales.<sup>[24]</sup> Hay algunos casos en los que la cristalización se produce exclusivamente en la fase líquida a partir de disoluciones transparentes en las que no hay fase sólida aparente.<sup>[30]</sup> También se han propuesto transformaciones en estado sólido, habiéndose descrito síntesis en geles secos.<sup>[31]</sup>

La mayor parte de investigadores aceptan que no existe un único camino en la síntesis de zeolitas, dependiendo de la estructura específica y de las condiciones de síntesis empleadas, la nucleación y el crecimiento cristalino ocurren a través de un mecanismo u otro, e incluso puede ocurrir que ambos mecanismos coexistan.

## 3.3 Factores influyentes en la síntesis de zeolitas

### 3.3.1 Agente Mineralizante

Un agente mineralizante es una especie química que permite la formación de una fase cristalina a partir del gel mediante un proceso de disolución-precipitación. Entre las funciones del agente mineralizante están:

1. Solubilización de los materiales iniciales en unidades móviles.
2. Permitir el transporte de las diferentes unidades móviles a través del medio para que éstas puedan reaccionar.
3. Permitir que la nueva estructura cristalina exista como una fase sólida estable, es decir, ha de cumplirse que la velocidad de disolución del sólido sea menor que la de formación del material cristalino.

En la síntesis de zeolitas se emplean generalmente aniones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y aniones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) como agentes mineralizantes, refiriéndose a ellas como síntesis alcalinas o en medio fluoruro, respectivamente.

### 3.3.1.1 Síntesis en medio básico

Los agentes mineralizantes generalmente empleados en este tipo de síntesis de zeolitas son los aniones hidroxilo, en estos casos, las síntesis tienen lugar generalmente a un pH mayor de 10. En estos valores, la solubilidad de los reactivos es máxima, favoreciendo la formación de especies silicato, aluminato, etc.<sup>[32]</sup>

La fuente de iones hidroxilo puede provenir como anión de compensación de la carga de los cationes orgánicos y/o inorgánicos adicionados al gel, que a su vez pueden cumplir una función directora de estructura limitada.<sup>[33]</sup>

El anión hidroxilo cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-T, es capaz de disolver los óxidos de Si y Al y liberar de esta manera las especies silicato o silicoaluminato precursoras en el gel de síntesis. Un incremento en el pH acelera el crecimiento cristalino y acorta el período de inducción debido al aumento de las especies reactivas en el medio.<sup>[34]</sup> Sin embargo, un pH muy elevado puede producir la inestabilidad de los núcleos formados, no obteniéndose sólido cristalino alguno a pHs tan elevados.

## Capítulo 1

Uno de los problemas de la síntesis en medio básico cuando se emplean cationes orgánicos es la reacción de degradación de Hofmann<sup>[35]</sup> que pueden sufrir las moléculas orgánicas empleadas como ADEs (cationes de amonios cuaternarios) debido al elevado pH, dando lugar a compuestos de degradación: aminas y alquenos o alcoholes.<sup>[36]</sup>

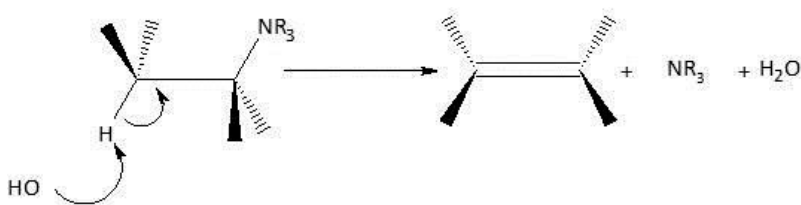


Fig. 5. Esquema general de la degradación de Hofmann.

### 3.3.1.2 Síntesis en medio fluoruro

Hasta 1978, el único agente mineralizante empleado era el anión hidroxilo, por lo que la síntesis de zeolitas se llevaba a cabo en medio básico, con valores de pH por encima de 10. Es en ese año cuando Flanigen y Patton<sup>[37]</sup> introdujeron un nuevo método para la síntesis de zeolitas, utilizando aniones fluoruro como agente mineralizante en vez de OH<sup>-</sup>, obteniéndose de este modo la primera zeolita puramente silíceas en medio fluoruro, la silicalita. El hecho de reemplazar OH<sup>-</sup> por F<sup>-</sup>, permite sintetizar materiales microporosos a pHs cercanos a la neutralidad o ligeramente ácidos, de ahí que este método se haya extendido a la síntesis de una gran cantidad de zeolitas.<sup>[38,39,40]</sup>

En estas condiciones se posibilita la solubilidad de la sílice, favoreciendo la movilización de las diferentes especies de silicatos a un pH cercano a la neutralidad<sup>[41]</sup> y la solubilización de la fase sólida existente en el gel de síntesis transcurre a través de complejos de coordinación con los aniones fluoruro de los elementos T (Al, Ge, B, etc...) adicionados a los geles de síntesis.

Sin embargo, de forma análoga a lo ocurrido en las síntesis alcalinas, concentraciones elevadas de aniones fluoruro pueden inhibir las reacciones de condensación, y de esta manera impedir la cristalización. Al aumentar la concentración de estos aniones, los complejos de Si y Al pasan de ser tetraédricos a octaédricos, manteniéndose éstos en disolución en el gel.

La síntesis en medio fluoruro suele conducir a la obtención de cristales más grandes y con menos defectos estructurales.<sup>[42]</sup> La hipótesis que trata de explicar esto sugiere que la sobresaturación es menor en medio fluoruro, con lo que se obtendrían pocos núcleos que crecerían lentamente.<sup>[43]</sup>

Una de las ventajas del empleo de la síntesis en medio fluoruro es la posibilidad de emplear ADEs inestables en medio básico, ya que en este medio la reacción de degradación de Hofmann es poco importante.<sup>[19,25]</sup>

### **3.3.1.3 Temperatura y tiempo de cristalización.**

La temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis hidrotermal de zeolitas es de gran importancia, influyendo en la formación de diferentes fases cristalinas así como en la velocidad de cristalización de éstas.<sup>[44]</sup>

Generalmente, las temperaturas altas conducen a fases más densas.<sup>[45]</sup> Existen zeolitas que necesitan de elevadas temperaturas de síntesis para cristalizar, lo que sugiere que existe una elevada barrera energética de formación del núcleo para posteriormente cristalizar.

Evidentemente, no sólo la temperatura le permitirá superar la barrera energética, también influirá la utilización de especies precursoras más reactivas, así como el uso de cationes orgánicos específicos para la fase deseada. La velocidad a la que la mezcla de reacción llega a la temperatura de reacción será también un factor importante.<sup>[46]</sup>

## Capítulo 1

Actualmente, se están desarrollando sistemas de calentamiento por microondas para la síntesis de zeolitas, ya que es la manera más rápida de alcanzar la temperatura deseada.<sup>[47]</sup>

La duración de la síntesis de zeolitas puede influir en la morfología y tamaño de los cristales, así como en la pureza de la zeolita obtenida. Las zeolitas son fases metaestables,<sup>[1,48,49]</sup> de manera que un tiempo de síntesis corto puede conducir a una transformación parcial del gel en un tipo de zeolita, mientras que un tiempo demasiado largo puede producir la aparición de fases termodinámicamente más estables y no deseadas (como otras zeolitas o cuarzo), a esta transformación de fase se denomina '*Ostwald Ripening*'.<sup>[50,51]</sup>

### 3.3.1.4 Introducción de heteroátomos en el gel de síntesis

La adición de heteroátomos en los geles de síntesis conduce, en muchos casos, a su sustitución isomórfica en la red cristalina. La sustitución isomórfica consiste en la incorporación en la red de la zeolita de elementos distintos de Si y Al sin que la estructura se modifique. De esta manera, es posible modificar las propiedades de la zeolita, adquiriendo ésta propiedades catalíticas de interés aportadas por el heteroátomo incorporado.

Para llevar a cabo la sustitución isomórfica en zeolitas, los métodos más empleados son:

- Síntesis directa: consiste en la adición al gel de síntesis de un reactivo fuente del elemento a incorporar.
- Mediante tratamientos post-síntesis:<sup>[52,53]</sup> se suelen emplear haluros del elemento como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,...

El primer ejemplo de sustitución isomórfica fue la sustitución de silicio por germanio en la estructura de la Thomsonita.<sup>[54]</sup> A partir de entonces se ha descrito la



sustitución isomórfica de una gran cantidad de elementos como Ti,<sup>[55]</sup> V,<sup>[56]</sup> Ga,<sup>[57]</sup> Zn,<sup>[58]</sup> Be,<sup>[59]</sup> Zr,<sup>[60]</sup> entre otros. Sin embargo, no en todos los casos se ha demostrado que la sustitución isomórfica haya tenido lugar, siendo fundamental la caracterización de los materiales para comprobar si realmente se ha producido ésta.

La sustitución isomórfica mediante tratamientos post-síntesis se basa en la reacción, generalmente a elevadas temperaturas, de un reactivo que contenga al heteroátomo a introducir con una zeolita en condiciones tales que parte del Si o el Al sea eliminado de la red (generalmente como SiCl<sub>4</sub> o AlCl<sub>3</sub>) y en su lugar se incorpora el heteroátomo presente en la corriente gaseosa.

La Difracción de Rayos X es poco sensible a la sustitución isomórfica en la red cristalina debido a la baja ocupación de los sitios cristalográficos, por ello, las técnicas más empleadas para intentar determinar si existe sustitución isomórfica son la Espectroscopía Infrarroja y de Raman, la Resonancia Magnética Nuclear, la Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XANES y EXAFS), la Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el UV-visible y la Resonancia de Spin Electrónico.

#### 3.3.1.4.1 Aluminio (Al) y Boro (B)

Estos átomos trivalentes generan especies [TO<sub>4/2</sub>]<sup>-</sup>, las cuales aportan cargas negativas a la red cristalina. La estabilización de estas cargas negativas se realiza vía interacciones coulómbicas con los diferentes cationes de compensación (orgánicos e inorgánicos) que se alojan en los canales y cavidades de las zeolitas.

Adicionalmente, se ha descrito la inserción de elementos trivalentes en los geles facilitando la formación de SBUs pequeñas, como los anillos de 4 en la zeolita β.<sup>[61]</sup>

La presencia de Al y B en la red hace variar los ángulos y las distancias Si-O-T. Al incorporar carga adicional en la estructura, ésta ha de ser compensada por los

## Capítulo 1

cationes, de tal forma que se necesitan estructuras más abiertas para alojarlos.<sup>[62]</sup> El ángulo Si-O-Al es muy parecido al ángulo Si-O-Si, mientras que al introducir B en la estructura el ángulo Si-O-B es considerablemente menor, lo que favorecerá la incorporación de B en posiciones cristalográficas donde el Al no está favorecido.

### 3.3.1.4.2 Germanio (Ge)

La incorporación de Ge hace que se favorezcan ángulos de enlace Ge-O-Si pequeños, y por tanto, se obtienen zeolitas con una gran concentración de anillos pequeños tipo D4R, 3R o D3R,<sup>[63,64]</sup> lo que favorece que se formen zeolitas de baja densidad de red.

El germanio es un elemento que permite alcanzar altos grados de sustitución isomórfica en redes zeolíticas. Así, se ha descrito la sustitución isomórfica de Ge en el caso de la zeolita X, en la que todo el Si es reemplazado por Ge<sup>[65]</sup> obteniéndose relaciones (Ge/Al) = 1. También se ha conseguido obtener zeolitas que responden a la fórmula GeO<sub>2</sub> en su estado calcinado,<sup>[66]</sup> por ejemplo en las zeolitas BEC.

Se ha obtenido también un alto grado de sustitución isomórfica de Ge por Si en el caso de la zeolita ZSM-5<sup>[67]</sup> e ITQ-7.<sup>[68]</sup>

En estos casos, las síntesis han de llevarse a cabo en total ausencia de cationes alcalinos en el gel debido a que éstos conducen a la precipitación de germanatos e imposibilitan la incorporación del Ge a la red.

### 3.3.1.4.3 Titanio (Ti)

Una de las sustituciones isomórficas más interesantes a nivel industrial es la incorporación de titanio a la red de las zeolitas, debido a la aplicación de este tipo de materiales como catalizadores en procesos de oxidación selectiva.<sup>[69,70,71]</sup> La primera zeolita con titanio que se obtuvo fue la TS-1,<sup>[72]</sup> y posteriormente se han descrito otras como TS-2,<sup>[73]</sup> Ti-β,<sup>[74]</sup> Ti-UTD-1,<sup>[75]</sup> etc...

Al igual que ocurre con la incorporación de germanio, en las síntesis con Ti se ha de evitar la presencia de cationes alcalinos;<sup>[76]</sup> además, la presencia de elementos trivalentes como Al, Ga y Fe provoca una competencia con el titanio por la incorporación en red.<sup>[77]</sup>

El porcentaje de Ti incorporado en las estructuras zeolíticas no es muy elevado, en los casos en los que se ha añadido gran cantidad de este heteroátomo al gel de síntesis, el Ti se suele incorporar en posiciones extrarred.<sup>[78]</sup>

Su presencia en posiciones de red se suele comprobar por medio de Espectroscopía de Absorción de rayos X (XAS) o UV-Visible. Las zeolitas que contienen Ti son utilizadas comercialmente como catalizadores en reacciones de amoxidación de cetonas y epoxidación de olefinas.

### 3.3.1.5 Adición de núcleos de cristalización (siembra)

La siembra de los geles de síntesis ha sido ampliamente estudiada,<sup>[79,80]</sup> con este método se pretenden alcanzar tres objetivos fundamentales:

- Reducción en los tiempos de síntesis (desaparición del período de inducción).
- ‘Dirigir’ la síntesis hacia una fase cristalina determinada.
- Disminuir e incluso eliminar el uso de cationes orgánicos como ADEs en la síntesis de zeolitas.<sup>[81]</sup>

El aumento de la velocidad de cristalización, y con ella, la formación de una mayor cantidad de zeolita mediante la introducción de siembra fue estudiado para la zeolita A,<sup>[82]</sup> observándose que el periodo de inducción puede reducirse al introducir una siembra de cristales de esta misma zeolita. Los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación preferencial,<sup>[83]</sup> aunque esto no tiene porque ser siempre de esta manera. Los cristales de siembra se pueden comportar de manera diferente al ser adicionados al gel de síntesis:

## Capítulo 1

- Permanecer sin reaccionar en el gel.
- Disolverse y aportar reactantes al medio.
- Actuar como 'semillas' de manera estricta.
- Actuar como núcleos secundarios.

La introducción de siembra puede, a su vez, dirigir el tipo de zeolita obtenida, de manera que en ausencia de siembra se obtiene una fase completamente distinta. También se han llevado a cabo síntesis de zeolitas a partir de geles sembrados y a los que no se ha añadido ningún agente director de estructura orgánico,<sup>[79,84]</sup> observándose la cristalización de la fase cristalina adicionada como siembra.

### 3.3.1.6 Agentes Directores de Estructura (ADEs)

Los ADEs empleados en la síntesis de zeolitas se pueden dividir en dos grandes grupos, según sean de naturaleza inorgánica u orgánica.

#### 3.3.1.6.1 Agentes Directores de Estructura de naturaleza inorgánica

Los primeros agentes directores de estructura inorgánicos empleados en la síntesis de zeolitas fueron los cationes alcalinos y alcalinotérreos añadidos en los primeros geles de síntesis preparados en laboratorio, gracias a los cuales se consiguió sintetizar zeolitas A (LTA)<sup>[12]</sup> y X (FAU),<sup>[85]</sup> todas ellas con un alto contenido en Al.

Los heteroátomos introducidos en los geles de síntesis, además de estar destinados a la sustitución isomórfica dentro de la estructura de los materiales tienen una función directora en muchos casos. Así, los cationes  $Zn^{2+}$  y  $Be^{2+}$  dirigen hacia la formación de zeolitas con anillos de 3 (3 MR),<sup>[86,87,88]</sup> mientras que el Ge adicionado a los geles estabiliza las cajas formadas por dobles anillos de 4 miembros (D4R),<sup>[89]</sup> 3 miembros (3 MR) y dobles anillos de 3 (D3R).

El anión fluoruro ( $F^-$ ) además de cumplir una misión como agente mineralizante<sup>[90,91,92]</sup> también puede considerarse que ejerce un efecto director de

estructura en la síntesis de algunas zeolitas, estabilizando una serie de anillos y cajas pequeñas en las estructuras zeolíticas que contienen anillos de 4 tales como D4R,  $[45^2 6^4]$ , etc.<sup>[93,94,95]</sup>

### 3.3.1.6.2 Agentes Directores de Estructura de naturaleza orgánica

La síntesis de zeolitas, normalmente, conlleva el empleo de moléculas orgánicas que tienen un efecto 'director' determinante en los procesos de ensamblaje de las especies silicato y/o aluminato presentes en los geles de síntesis para dar lugar a la especie cristalina finalmente obtenida tras el tiempo de cristalización oportuno.

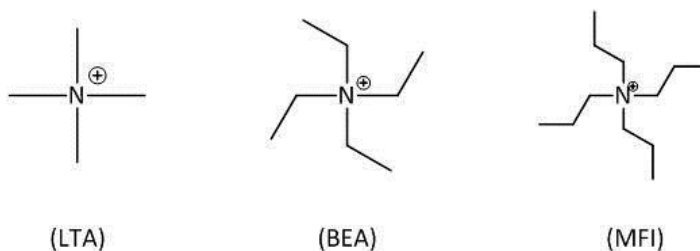
El término '*template*', que vendría a significar plantilla, solo se ha aplicado al catión orgánico 2,3,4,5,6,7,8,9-hexametil-1*H*-benzo[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]tripirrolidinio empleado en la síntesis de la zeolita ZSM-18,<sup>[96]</sup> el resto de moléculas orgánicas empleadas en síntesis de zeolitas hasta ahora, conviene denominarlas Agentes Directores de Estructura ya que no ejercen un efecto plantilla real sino un efecto director hacía cierto tipo de estructuras.

Este concepto de efecto director ha provisto al campo de la síntesis de zeolitas de un gran número de estructuras nuevas y de zeolitas ya conocidas en la naturaleza, así el empleo de cationes orgánicos en la síntesis de zeolitas se remonta a principios de los años 60, cuando se consiguió sintetizar zeolitas A y X adicionando a los geles de síntesis cationes de amonio cuaternario<sup>[97,98,99]</sup> junto a las especies reactivas de sílice y alúmina.

La introducción de cationes tetraalquilamonio a los geles de síntesis permitió la obtención de zeolitas con una elevada relación (Si/Al) obteniéndose así materiales más estables y con elevada fuerza ácida tipo Brönsted. De hecho, dos de las zeolitas más utilizadas industrialmente, la zeolita ZSM-5 (MFI)<sup>[100]</sup> y la zeolita  $\beta$  (BEA),<sup>[101]</sup> se obtuvieron gracias a la introducción de cationes de amonio cuaternario en los geles de síntesis.

## Capítulo 1

El uso de cationes voluminosos (de baja relación carga/radio) altamente solubles en los geles de síntesis y que quedan finalmente ocluidos en el material eleva necesariamente la relación (Si/Al), que en estos casos estará limitada no por la regla de Lowenstein<sup>[1]</sup> sino por la concentración máxima de este tipo de cationes que es posible tener en el interior de las cavidades de los materiales cristalizados compensando la carga del  $[AlO_{4/2}]^-$  de la red.



**Fig. 6. Primeros cationes tetralquilamonio empleados en la síntesis de zeolitas.**

La introducción de los organocationes en los geles de síntesis de zeolitas trajo un segundo y más importante efecto ya que se observó que se podían obtener nuevas zeolitas sin análogo natural conocido hasta ese momento (efecto director de estructura).

Se sintetizaron muchas nuevas zeolitas de alta relación Si/Al ( $>10$ ) utilizando cationes orgánicos. Por ejemplo se obtuvo ZSM-11 (MEL) con cationes tetraetilamonio, tetrapropilamonio y tetrabutilamonio. Posteriormente a ésta se sintetizó la silicalita (MFI),<sup>[102]</sup> a la que siguieron muchas más.

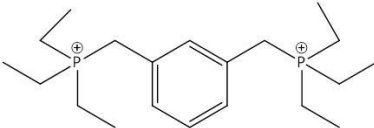
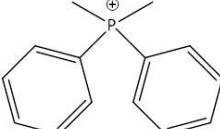


Una de las primeras síntesis en la que los cationes tetralquilamonio fueron sustituidos por hidróxidos de fosfonio fue en la síntesis de la zeolita ZSM-11 (MEL),<sup>[103]</sup> posteriormente, también se refleja en la literatura el empleo de tetrametilfosfonio en la síntesis de RUB-35.<sup>[104]</sup>

En los últimos años, investigadores del ITQ han extendido el uso de cationes de tetraalquilfosfonio como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas, así, se han obtenido las zeolitas ITQ-26,<sup>[105]</sup> ITQ-27,<sup>[106]</sup> ITQ-34<sup>[107]</sup> e ITQ-40.<sup>[108]</sup>

Este tipo de cationes son mucho más resistentes a la reacción de degradación de Hoffman, por lo tanto se puede trabajar en unas condiciones de síntesis más severas (tanto de pH como de temperatura) que las empleadas cuando se usan cationes amonio cuaternario.<sup>[28]</sup>

De ahí el gran campo que se abre en la utilización de cationes fosfonio como ADEs en la síntesis de zeolitas y que es objeto de esta tesis doctoral.

**Tabla 2. Cationes tetraalquilfosfonio empleados en la síntesis de algunas zeolitas.**

Material	ADE empleado
ITQ-26	
ITQ-27	
RUB-35	
ZSM-11	

#### 4 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

La estructura microporosa y la composición de las zeolitas hacen que tengan una serie de importantes e interesantes propiedades.

### 4.1 Capacidad de Intercambio catiónico

La capacidad de intercambio está determinada por la presencia de cationes en los canales y cavidades y por la relación (Si/Al) de la zeolita, así como por la carga y tamaño del catión. La máxima capacidad de intercambio catiónico se presenta en zeolitas con relación (Si/Al) = 1, ya que poseen el máximo contenido en cationes de compensación.

La incorporación de Al en las estructuras genera una carga negativa que ha de ser compensada por cationes orgánicos, inorgánicos o protones. Cuando se incorporan cationes inorgánicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc...) o  $\text{H}^+$ , éstos pueden ser intercambiados fácilmente por otros presentes en el medio (que generalmente es acuoso).

### 4.2 Características ácido-base

La presencia de elementos  $\text{T}^{(\text{III})}$  en la estructura cristalina, y en especial Al, provoca la aparición de cargas negativas que son compensadas por cationes orgánicos o inorgánicos. Al intercambiar éstos por un protón se generará un centro ácido tipo Brönsted, la fortaleza y número de estos centros depende de la relación (Si/Al) en la red.

En general, para una misma estructura zeolítica, a mayor relación (Si/Al), menor número de centros, pero de mayor fuerza ácida debido al aumento de electronegatividad de la red al sustituir aluminio por silicio.<sup>[109]</sup>

Si en vez de protones la zeolita tiene cationes monovalentes de compensación, presentará propiedades básicas debido a la elevada densidad electrónica presente sobre los átomos de O de la red, adyacentes a centros de Al. El número de centros básicos será mayor cuanto mayor sea el número de cationes, es decir, cuanto menor sea la relación (Si/Al). La fortaleza básica de estos centros es, en



general, mayor cuanto menor sea la relación (Si/Al) y cuanto menor sea la relación carga/radio del catión de compensación.<sup>[110]</sup>

### 4.3 Capacidad de adsorción

La alta capacidad de adsorción se debe a la elevada superficie específica y a la presencia de canales y cavidades en el interior de la zeolita. Esta superficie es únicamente accesible a través de los canales a moléculas de tamaño adecuado. Además, la composición química de la zeolita determina las características de hidrofobicidad/hidrofilicidad de su superficie, que puede dar lugar a procesos de adsorción selectiva.

En general, el carácter hidrófobo aumenta al aumentar la relación (Si/Al) de la zeolita, mientras que la presencia de grupos SiOH aumenta la hidrofilicidad del material incluso en materiales puramente silíceos.

## 5 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Como consecuencia de las propiedades enumeradas anteriormente y de la elevada estabilidad térmica y química, las zeolitas poseen un gran número de aplicaciones.

Es importante resaltar que para una aplicación en concreto, el material zeolítico ha de ser optimizado, tanto desde el punto de vista económico como sintético. Este fin puede conllevar el control del tamaño del cristal, la composición o la cristalinidad. Las aplicaciones más importantes de las zeolitas a nivel industrial son:

### 5.1 Intercambiadores catiónicos

La presencia de cationes alojados en el interior de sus canales y cavidades, hacen de las zeolitas, especialmente la zeolita NaA, un material apropiado como aditivos en la fabricación de detergentes para captar los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$

## Capítulo 1

sustituyendo de esta manera a los polifosfatos,<sup>[111]</sup> evitando así el efecto contaminante de éstos.

Esta es la aplicación más importante como intercambiadores, pero también se emplean para eliminar  $\text{NH}_4^+$  en aguas residuales procedentes de industrias<sup>[112]</sup> o para recuperar iones radiactivos como  $\text{Cs}^+$  o  $\text{Sr}^{2+}$ .<sup>[113]</sup>

## 5.2 Catalizadores

El empleo de zeolitas como catalizadores se debe principalmente a tres factores determinantes:

1. La elevada superficie específica de éstas.
2. La facilidad de generar centros activos en el interior de sus canales y cavidades.
3. Las restricciones que el tamaño de sus canales y cavidades impone a reactivos, productos y estados intermedios, lo que se viene a denominar selectividad de forma.<sup>[70]</sup>

Otro factor determinante a la hora de emplear zeolitas como catalizadores es su elevada estabilidad térmica e hidrotermal, ya que permite su utilización en condiciones extremas de presión y temperatura, así como su regeneración por calcinación.

En catálisis ácida, las zeolitas se emplean en muchos procesos industriales derivados del refino y transformación del petróleo. Entre otras, las aplicaciones más importantes de las zeolitas como catalizadores ácidos son en procesos de craqueo catalítico de gasoil,<sup>[43]</sup> hidroisomerización e hidro craqueo,<sup>[114]</sup> isomerización de olefinas,<sup>[115]</sup> o xilenos, oligomerización de olefinas,<sup>[116]</sup> alquilación de compuestos aromáticos,<sup>[117]</sup> etc...

También se pueden emplear como catalizadores básicos en procesos de química fina,<sup>[118]</sup> otra aplicación muy importante en catálisis es en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, al sustituir parte del Si de la red de la zeolita por Ti, Cr o V.<sup>[53]</sup>

Un ejemplo, es el empleo de zeolitas como catalizadores en la reacción de condensación de Knoevenagel entre el benzaldehído y derivados de ésteres malónicos.<sup>[119]</sup>

### 5.3 Adsorbentes

Las zeolitas son empleadas como tamices moleculares en procesos de separación y purificación de gases y líquidos debido a su capacidad de adsorción selectiva de moléculas de diferente naturaleza, tamaño y polaridad.<sup>[95]</sup>

Así, las zeolitas se emplean en la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en emisiones de gases industriales y de automoción.<sup>[111]</sup>

### 5.4 Otras aplicaciones

Las zeolitas pueden utilizarse en reacciones fotoquímicas.<sup>[117]</sup> Además se han utilizado sus cavidades como matrices para la formación en su interior de nanopartículas de materiales semiconductores, adquiriendo así propiedades magnéticas, ópticas o electrónicas<sup>[120]</sup> en el material final.

## 6 NECESIDAD DE NUEVOS MATERIALES

A pesar del gran número de zeolitas existentes en la actualidad, la necesidad de la industria por mejorar los rendimientos de ciertos procesos y reducir costes, hace de la búsqueda de nuevos materiales un campo con grandes posibilidades futuras.

## Capítulo 1

Una necesidad es la preparación de zeolitas de poro ultragrande, que contengan cavidades muy voluminosas. En este tipo de materiales es deseable, además, una elevada estabilidad hidrotérmica. Su aplicación en el campo de la catálisis sería muy beneficiosa, ya que hay procesos industriales en los que intervienen moléculas de gran tamaño que son incapaces de acceder a los sitios activos de las zeolitas existentes en la actualidad. La síntesis de la zeolita UTD-1<sup>[121]</sup> supuso el primer avance en la consecución de zeolitas de poro ultragrande. Sin embargo, ésta aún impone ciertas restricciones espaciales a moléculas voluminosas que pueden estar involucradas en procesos industriales de interés.

Otro desafío en el campo de la síntesis es la preparación de zeolitas quirales,<sup>[122]</sup> las cuales serían muy útiles tanto en separación como en catálisis heterogénea, teniendo como propiedad principal la selectividad de forma en cuanto a los reactivos iniciales. Hasta este momento, solamente se puede hablar de cierta quiralidad al referirnos al polimorfo A de la zeolita  $\beta$  (no sintetizado hasta el momento), el cual presenta un canal helicoidal. Existen, sin embargo, diferentes zeotipos 'quirales',<sup>[123,124,125]</sup> el problema de éstos es su baja estabilidad hidrotérmica y la obtención en forma de mezclas racémicas.

Parece evidente que el desarrollo de nuevos agentes directores de estructura enantioméricamente puros y su empleo en la síntesis de nuevas zeolitas sería una línea de investigación que permanece inexplorada.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] R.M. Barrer, *Hidrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] W. Lowenstein, *Am. Mineral*, **1954**, 39, 92.
- [3] P.E. Halstead, A.E. Moore, *J. Appl. Chem.*, **1978**, 63,58.
- [4] A.K. Gupta, N.O. Chatterjee, *Amer. Mineral.*, **1962**, 39, 92.
- [5] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, '*Atlas of Zeolite Framework Types*', 5th revised edition, Elsevier, **2001**.
- [6] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [7] B. Marler, N. Dehnhostel, H.H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *J. Incl. Phenom.*, **1986**, 4, 339.
- [8] T.B. Reed, D.W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5972.
- [9] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature*, **1978**, 272, 437.
- [10] W.M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **1961**, 115, 439.
- [11] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus Jr, M.E. Davis, *Nature*, **1996**, 381, 295.
- [12] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelherdt, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 381.
- [13] R.M. Milton, U.S. Patent 2882243, **1959**.
- [14] J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 77.
- [15] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 1931.
- [16] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garcés, M.M. Olken, *Nature*, **1993**, 365, 239.
- [17] S. Nadimi, S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G.A. Ozin, J.M. Garcés, M.M. Olken, P. Rudolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 93.
- [18] E.R. Copper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, *Nature*, **2004**, 430, 1012.
- [19] U. Deforth, K. Unger, F. Schüth, *Microporous Mater.*, **1997**, 9, 287.
- [20] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 82, 1.
- [21] R.M. Barrer, *Zeolites*, **1981**, 1, 130 .
- [22] E.G. Derouanne, C. Naccache, F.R. Ribeiro, F. Lemos, *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, **1992**, 352, 3.
- [23] D.W. Breck, *J. Chem. Educ.*, **1964**, 41, 678.

- [24] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 1589.
- [25] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80, 1291.
- [26] J.W. Mullin, *Crystallisation*, 4th ed., Butterworth Heinemann, Oxford, **2001**.
- [27] W. Kossel, *Annln. Phys.*, **1934**, 21, 457.
- [28] J.R. Agger, N. Hanif, M.W. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4065.
- [29] M.W. Anderson, J.R. Ager, N. Hanif, O. Terasaki, T. Ohsuna, *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 809.
- [30] D.P. Serrano, R. van Grieken, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2391.
- [31] P.R. Hari Prasad Rao, M. Matsukata, *Chem. Commun.*, **1996**, 1441.
- [32] A.V. McCormick, A.T. Bell, *Catal. Rev. Ser. Eng.*, **1988**, 31, 97.
- [33] E.M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.*, **1973**, 121, 114.
- [34] B.D. Witte, J. Patarin, D.L. Nouen, L. Delmotte, J.L. Guth, T. Cholley, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **1998**, 23, 11.
- [35] K. Peter, C. Vollhardt, *Química Orgánica*, Ediciones Omega, **1994**
- [36] A.W. Burton, S.I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 168, 137.
- [37] E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent 4073865, **1978**.
- [38] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Darie, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 85, 75.
- [39] M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature*, **1991**, 352, 320.
- [40] P. Caullet, J.L. Guth, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 345.
- [41] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59.
- [42] A.S. Kuperman, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garzes, M.M. Olken, *Nature*, **1993**, 365, 239.
- [43] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 121.
- [44] S.P. Zhdanov, *Molecular Sieves Zeolites-I*, **1974**, 101, 20.
- [45] J. Weitcamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 3.
- [46] J.M. Thomas, G.N. Greaves, G. Sankar, P.A. Wright, J. Chen, A.J. Den, L. Marchese, *Angew. Chem.*, **1994**, 33, 1871.
- [47] I. Braun, G. Schulz-Ekloff, D. Wohrle, W. Lautenschlager, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 23, 75.
- [48] A. Erdem, L.B. Sand, *J. Catal.*, **1979**, 60, 241.

- 
- [49] I. Petrovic, A. Natvrotsky, S.I. Zones, M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1805.
- [50] R.A. van Santen, J. Keijspar, G. Ooms, A.G.T.G. Kortheek, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 169.
- [51] J.W. Mullin, *Crystallization, 4th ed.*, Butterworth Heinemann, Oxford, **2001**.
- [52] K.M. Reddy, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 23.
- [53] M.S. Rigutto, R. de Ruiter, J.P.M. Niederer, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 2245.
- [54] J. R. Goldsmith, *Min. Mag.*, **1952**, 29, 952.
- [55] M.A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, **1993**, 13, 82.
- [56] M.I. Khan, L.M. Meyer, R.C. Haushalter, A.L. Schweitzer, J. Zubieta, J.L. Dye, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 43.
- [57] R. Ryoo, J.M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 711.
- [58] T.F. Brownscombe, T.L. Forschner, L.H. Slaugh, U.S. Patent 5070052, **1991**.
- [59] G.O. Brunner, W.N. Meier, *Nature*, **1989**, 337, 146.
- [60] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.*, **1996**, 651.
- [61] S.I. Zones, Y. Nakagawa, G.S. Lee, C.Y. Chen, L.T. Yuen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 21, 199.
- [62] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **1995**, 21, 47.
- [63] J. Jiang, J.L. Jordá, J. Yu, L.A. Baumes, E. Mugnaioli, M.J. Diaz-Cabañas, U. Kolb, A. Corma, *Science*, **2011**, 333, 1131.
- [64] A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature*, **2006**, 443, 842.
- [65] L. Lerot, G. Poncelet, J.J. Fripiat, *Mat. Res. Bull.*, **1974**, 9, 979.
- [66] T. Conradsson, M.S. Dadachov, X.D. Zou, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2000**, 41, 183.
- [67] Z. Gabelica, J.L. Guth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 49, 421.
- [68] L.A. Villaescusa, P.A. Barret, M.A. Cambor, *Angew. Chem.*, **1999**, 38, 1997.
- [69] G. Bellussi, M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 85, 177.
- [70] A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- [71] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3837.
- [72] A. Thangaraj, R. Kumar, S. Sivasanker, *Zeolites*, **1992**, 12, 135.
- [73] K.M. Reddy, K. Kumar, P. Ratnasamy, *App. Catal.*, **1990**, 58, 11.

- [74] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 589.
- [75] K.J. Balkus, A. Khanmamedova, A.G. Gabrielov, S.I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, 101, 1341.
- [76] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, **1993**, 13, 82.
- [77] G. Bellusi, M.G. Clerici, A. Carati, A. Esposito, *Eur. Pat. Appl.* 266825, **1988**.
- [78] M.R. Prasad, G. Kamalakar, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, K.N. Rao, P.S. Sai Prasad, S.S. Madhavendra, *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 399.
- [79] R.W. Thompson, en: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves*, vol. 1, Springer-Verlag, Berlín **1998**.
- [80] P.K. Dutta, J. Bronic, *Zeolites*, **1994**, 14, 250.
- [81] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 46, 9884.
- [82] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 1385.
- [83] J. Warzywoda, R.W. Thompson, *Zeolites*, **1991**, 11, 577.
- [84] B. Xie, J. Song, L. Ren, J. Li, F.S. Xiao, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4533.
- [85] R.M. Milton, U.S. Patent 2882244, **1959**.
- [86] M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1175.
- [87] L.B. McCusker, R.W. Grosse-Kunstleve, C. Baerlocher, M. Yoshikawa, M.E. Davis, *Microporous Mater.*, **1996**, 6, 295.
- [88] J.D. Grice, *Can. Mineral.*, **2010**, 48, 1493.
- [89] T. Blasco, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2637.
- [90] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Taylor and Francis, Inc; New York, **2003**.
- [91] P.A. Barret, M.A. Camblor, A. Corma, R.H. Jones, L.A. Villaescusa, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4147.
- [92] T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigon-Melon, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 75.
- [93] H. Koller, A. Wolker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368.
- [94] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7770.



- 
- [95] R.J. Darton, D.H. Brouwer, C.A. Fyfe, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 600.
- [96] S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science*, **1990**, 247, 1319.
- [97] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 971.
- [98] G.T. Kerr, G.T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4675.
- [99] G.T. Kerr, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1537.
- [100] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature*, **1975**, 272, 437.
- [101] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, *Nature*, **1988**, 332, 249.
- [102] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature*, **1978**, 271, 512.
- [103] G.T. Kokotailo, P. Chu, S.L. Lawton, W.M. Meier, *Nature*, **1978**, 275, 119.
- [104] B. Marler, P. Daniels, J. Sañé i Muné, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2003**, 64, 185.
- [105] D. L. Dorset, K.G. Strohmaier, C.E. Kliewer, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C.J. Gilmore, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 5325.
- [106] D. L. Dorset, G.J. Kennedy, K.G. Strohmaier, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8862.
- [107] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, K.G. Strohmaier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16482.
- [108] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D.L. Dorset, S.L. Soled, K.G. Strohmaier, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, 13997.
- [109] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **1972**, 26, 218.
- [110] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.*, **1990**, 59, 237.
- [111] T.L. Thomas, U.S. Patent 3033641, **1962**.
- [112] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and sons, Nueva York, **1974**.
- [113] E.M. Flanigen, in *Zeolites: Science and Technology*, Vol 80 (Eds.: F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmanm, C. Naccache), NATO ASI Series E, **1984**, p. 3.
- [114] S.Y. Xiao, R. Levanmao, G. Denes, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1251.
- [115] G. Seo, S.H. Park, J.H. Kim, *Catal. Today*, **1998**, 44, 215.
- [116] B. Chiche, E. Sauvage, F. Drenzo, I.I. Ivanova, F. Fajula, *J. Molec. Catal. A: Chemistry*, **1998**, 134, 145.
- [117] W.W. Kaeding, L.B. Young, B. Weinstein, S.A. Butter, *J. Catal.*, **1981**, 67, 159.

- [118] A. Corma, A. Martínez, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 137.
- [119] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, F. Rey, *J. Catal.*, **1992**, 134, 58.
- [120] G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.*, **1989**, 28, 359.
- [121] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.Y. Chen, K.J. Balkus, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8474.
- [122] C. Dryzum, Y. Mastai, A. Shvalb, D. Avnir, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2062.
- [123] W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky, R.W. Broach, R.A. Bedard, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 145.
- [124] L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.L. Lee, M. Kritikos, R.G. Bell, Z. Bacsik, J. Mink, X. Zou, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 381.
- [125] T. Cheetham, H. Fejellvag, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 158.

# Capítulo 2

## OBJETIVOS



El objetivo fundamental de esta tesis doctoral es la síntesis de nuevas zeolitas con propiedades de adsorción y/o catalíticas diferenciadas de otras existentes, empleando para ello, cationes orgánicos no convencionales y que contienen P en su composición (sales de tetralquilfosfonio).

Para ello, se ha investigado la influencia de factores importantes en la cristalización de materiales zeolíticos (tales como, temperatura de síntesis, empleo de  $F^-$  en el gel de síntesis, introducción de heteroátomos, etc...)

El empleo de este tipo de cationes orgánicos persigue cuatro fines bien diferentes:

1. El empleo de esta nueva familia de cationes orgánicos podría dar lugar a la obtención de nuevos materiales zeolíticos y por tanto con propiedades catalíticas y de adsorción novedosas.
2. El empleo de cationes tetralquilfosfonio permite el empleo de técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) aplicadas al núcleo de  $^{31}P$  para el estudio de los ADEs localizados en el interior de las zeolitas.
3. La presencia de residuos inorgánicos de P tras la calcinación de los materiales sintetizados pretende modular las propiedades de adsorción de los materiales obtenidos. Para ello es necesario conseguir un depósito controlado de cantidades de especies inorgánicas ( $P_2O_5$ ) en la estructura porosa de los materiales obtenidos.
4. Con el empleo de sales de tetralquilfosfoniofosfonio se persigue el estudio de la variación de las propiedades físico-químicas, principalmente, la fortaleza ácida de los centros presentes en los materiales desarrollados.

Finalmente, el empleo de estas nuevas familias de cationes orgánicos podría dar lugar a la obtención de nuevos materiales zeolíticos y por tanto con propiedades catalíticas y de adsorción novedosas.

## Capítulo 2

En todos los materiales obtenidos se intentará incorporar heteroátomos en las estructuras zeolíticas, tales como Al, B, Ga, Fe, Ti, etc... que aporten propiedades catalíticas a los sólidos.

Finalmente se realizará la caracterización estructural y físico-química de los materiales tratando de determinar las implicaciones del método de síntesis sobre la estructura y las propiedades obtenidas.

El objetivo último de este trabajo de tesis doctoral es ayudar a entender las interacciones que se establecen entre el catión orgánico y la red cristalina de la zeolita, con el fin de ser capaces de diseñar de una forma semi-racional la síntesis de zeolitas, a diferencia del método ensayo-error que generalmente se emplea en la preparación de este tipo de materiales.

# **Capítulo 3**

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**





## 1. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS

El trabajo experimental de esta tesis doctoral se centra en 3 aspectos fundamentales:

1. Síntesis de los cationes tetralquifosfonio empleados como ADEs.
2. Utilización de estas disoluciones en la síntesis de zeolitas.
3. Caracterización de los sólidos obtenidos.

### 1.1. Síntesis de cationes orgánicos

El método de síntesis de los cationes orgánicos ha sido en todos los casos a través de reacciones  $S_N2$  (sustitución nucleofílica de orden 2) de una fosfina terciaria sobre un halogenuro de alquilo (agente alquilante).

Este es el procedimiento más comúnmente empleado,<sup>[1]</sup> aunque también recientemente se han descrito síntesis de sales de fosfonio sin emplear disolventes.<sup>[2]</sup>

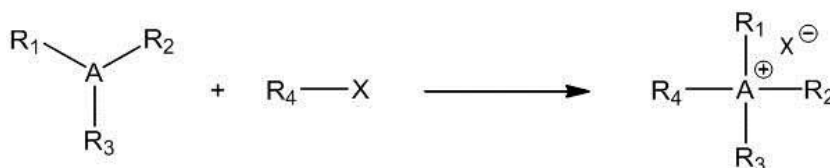


Fig. 1. Esquema general de la reacción de  $S_N2$ .

siendo,

A: P.

R: grupo alquilo.

X: halógeno (I ó Br).

A continuación se listan los reactivos empleados para la obtención de los diferentes organocaciones estudiados en esta tesis doctoral:

## Capítulo 3

### Fosfinas

- Tri-isopropilfosfina, 98 % Acrös Organics.
- Tri-terbutilfosfina, 98 % Sigma-Aldrich.

### Agentes alquilantes

- 1,4-diyodobutano, 99 % Sigma-Aldrich.
- 1,4-dibromobutano, 99 % Sigma-Aldrich.
- Yoduro de metilo, 99.5 % Sigma-Aldrich.

### Disolventes

- Acetato de Etilo, 99.8 % Sigma-Aldrich.
- Acetonitrilo, 99.8 % Sigma-Aldrich.
- Éter dietílico, >99 % Sigma-Aldrich.
- Metanol, 99.8 % Sigma-Aldrich.
- Agua, calidad miliQ.

### Otros

- HCl 0.1 N, Sigma-Aldrich.

La síntesis de todos los organocaciones estudiados en esta tesis doctoral siguió dos métodos diferentes en función del tipo de Agente Director de Estructura (ADE) que se quisiera obtener.

#### **1.1.1. Síntesis de compuestos monocatiónicos.**

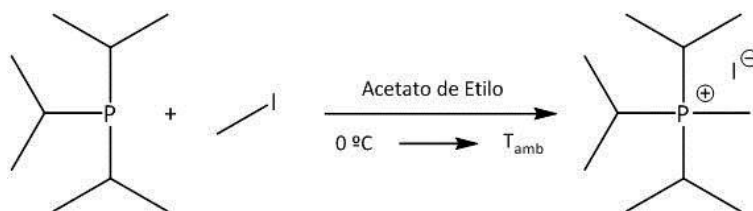
Para la síntesis de los monocaciones en todos los casos se realizó una metilación exhaustiva con yoduro de metilo de la fosfina terciaria correspondiente.

Como disolvente se empleó el acetato de etilo en todos los casos y la adición del halogenuro sobre la fosfina se realizó en baño de hielo, aumentando posteriormente hasta temperatura ambiente.

Para evitar la oxidación de las fosfinas todos los procesos de síntesis se realizaron en atmósfera inerte.

El sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con el disolvente empleado como medio de reacción así como con éter dietílico. Posteriormente se seca a vacío.

### 1.1.1.1. Síntesis de yoduro de tri-isopropilmetilfosfonio (TIMP)



**Fig. 2 Esquema de la reacción de síntesis de yoduro de tri-isopropilmetilfosfonio.**

En un matraz de 2 bocas y 500 mL de capacidad se introduce triisopropilfosfina (25 g, 153 mmoles) diluida en 200 mL de acetato de etilo; sobre esta disolución y a través de un embudo de adición se añade, gota a gota y en baño de hielo, yodometano (12 mL, 192 mmoles) diluido en 25 mL de acetato de etilo. Una vez finalizada la adición del agente alquilante se retira el matraz del baño de hielo.

Tras un día de agitación a temperatura ambiente, se filtra el contenido del matraz lavando el sólido blanco obtenido con abundante acetato de etilo y éter dietílico. El producto se seca a vacío durante 4 horas, obteniéndose 45.3 g de producto (el rendimiento de la reacción fue del 98 %).

### Capítulo 3

#### 1.1.1.2. Síntesis de yoduro de metiltri-tertbutilfosfonio (MTTP)

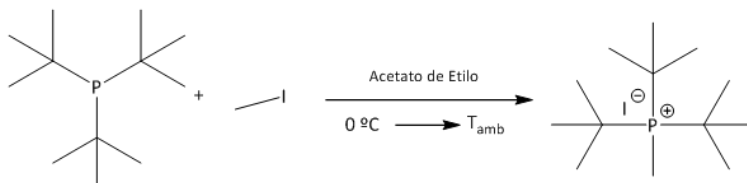


Fig. 3. Esquema de síntesis del yoduro de metiltri-tertbutilfosfonio.

En un matraz de 500 mL y 2 bocas se introducen tri-tertbutilfosfina (20 g, 96.9 mmoles) y 200 mL de acetato de etilo; sobre esta disolución y a través de un embudo de adición se añade, gota a gota y en baño de hielo, el yodometano (9.1 mL, 145 mmoles) diluido en 50 mL de acetato de etilo. Una vez finalizada la adición se retiró el montaje del baño de hielo.

Tras un día de agitación a temperatura ambiente, se filtra el contenido del matraz lavando el sólido obtenido con abundante acetato de etilo y éter dietílico. El producto se seca a vacío durante 4 horas, obteniéndose 32.7 g de sólido (el rendimiento de la reacción fue del 98 %).

#### 1.1.2. Síntesis de compuestos dicatiónicos

Para la síntesis de los compuestos dicatiónicos se usó como agente alquilante el diyoduro/dibromuro de alquilo correspondiente en proporción limitante con respecto a la fosfina.

En este caso el disolvente elegido como medio de reacción fue el acetonitrilo. Se añadió el dihalogenuro sobre la mezcla fosfina/disolvente y una vez completada la adición se elevó la temperatura de la mezcla hasta reflujo, manteniéndose éste durante 12 h.

El sólido obtenido se filtra a vacío, lavándolo con acetonitrilo y éter dietílico en ese orden. Posteriormente se seca a vacío durante 4 horas. Al igual que con la

síntesis de los monocationes todos los pasos de reacción se realizaron en atmósfera inerte.

### 1.1.2.1. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tri-isopropilfosfonio)butano

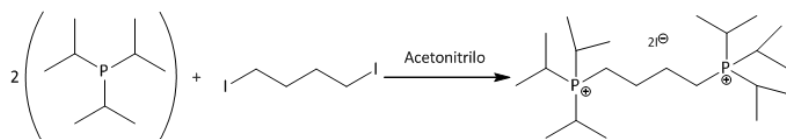


Fig. 4. Esquema de síntesis del yoduro de 1,4-bis-(tri-isopropilfosfonio)butano.

En un matraz de 1 L y 2 bocas se introducen tri-isopropilfosfina (50 g, 306 mmoles) y 400 mL de acetato de etilo; sobre esta disolución y a través de un embudo de adición se añade, gota a gota y en baño de hielo, el 1,4-diiodobutano (20 mL ,150 mmoles) diluido en 150 mL de acetato de etilo. Una vez añadido todo el dihalogenuro, se mantiene en agitación durante 1 h, elevándose la temperatura de la mezcla hasta reflujo (90 °C aproximadamente). Se deja a reflujo toda la noche.

Una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a vacío, lavando con abundante acetonitrilo y éter dietílico. El producto se seca a vacío durante 4 horas, obteniéndose 78.7 g de producto (el rendimiento fue del 83 %).

### 1.1.2.2. Síntesis de yoduro de 1,4-bis-(tritertbutilfosfonio)butano

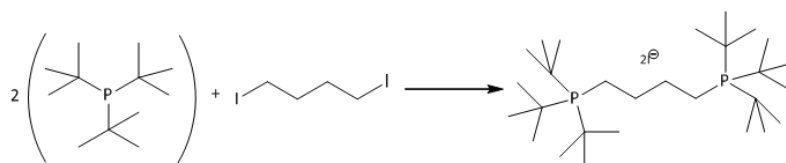


Fig. 5. Esquema de síntesis del yoduro de 1,4-bis-(tri-tertbutilfosfonio)butano.

En un matraz de 1 L y 2 bocas se introducen tri-tertbutilfosfina (50 g, 242 mmoles) y 500 mL de acetato de etilo; sobre esta disolución y a través de un embudo

### Capítulo 3

de adición se añade, gota a gota y en baño de hielo, el 1,4-diiodobutano (16 mL ,120 mmoles) diluido en 200 mL de acetato de etilo. Una vez añadido todo el dihalogenuro, se deja en agitación durante 1 h, para, a continuación elevar la temperatura de la mezcla hasta reflujo (90°C aproximadamente). Se deja a reflujo toda la noche.

Una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a vacío, lavando con abundante acetoneitrilo y éter dietílico. El producto se seca a vacío durante 4 horas, obteniéndose 71.4 g de producto (el rendimiento de la reacción fue del 83 %).

#### 1.2. Intercambio aniónico de los cationes orgánicos

Las síntesis de zeolitas estudiadas en esta tesis doctoral se han realizado en ausencia total de cationes alcalinos. La hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS), que es la fuente de sílice escogida para todas las síntesis llevadas a cabo, se realiza en presencia del catión orgánico adicionado en forma de hidróxido, por lo que el haluro de fosonio cuaternario correspondiente ha de intercambiarse por un anión hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ).

Para ello se emplea una resina DOWEX® con capacidad de intercambio de 4.4 meq·g<sup>-1</sup> que se lava previamente a su uso con H<sub>2</sub>O desionizada en un embudo Büchner hasta que las aguas de lavado alcanzan un pH neutro. Ésto se consigue lavando aproximadamente con una relación másica (H<sub>2</sub>O/resina) de 15, el último lavado de la resina se realiza con agua de calidad miliQ. El procedimiento a seguir es:

1. Se prepara una disolución del haluro del catión orgánico correspondiente en H<sub>2</sub>O miliQ (milipore) en una concentración aproximada de  $\approx 2\text{M}$ .
2. Esta disolución se pone en contacto con la resina DOWEX® en una relación  $m_{\text{RESINA}}/n_{\text{SAL}} \approx 1$  en un vaso de precipitados de polipropileno provisto de agitación mecánica.

3. La mezcla se mantiene en agitación moderada (60 rpm) durante 12 h a temperatura ambiente. La baja velocidad de agitación es debida a la escasa resistencia mecánica de la resina.
4. Se recupera la disolución del hidróxido del catión orgánico correspondiente por filtración y lavado de la resina con H<sub>2</sub>O de calidad miliQ.

Un vez recuperada la disolución se valora ésta con una disolución de HCl (0.1 N, certificada por Sigma-Aldrich) empleando como indicador una disolución de fenolftaleína. La disolución resultante se concentra en rotavapor, si es necesario, hasta obtener una concentración final aproximada de 1 M en hidróxido del catión. (En todos los casos se considerará que la densidad de la disolución resultante de hidróxido del ADE es 1 g·mL<sup>-1</sup>).

El rendimiento típico del intercambio es normalmente superior al 90%, si éste no alcanza este valor, se repite el proceso nuevamente, aunque este caso no suele ocurrir.

En los casos en los que el catión tetralquilfosfonio no es soluble en agua, el proceso de intercambio se realiza en disolución metanólica del yoduro/bromuro correspondiente. En este caso la resina DOWEX es lavada con metanol una vez lavada con agua. Otra particularidad en este caso es mantener tapado el vaso de precipitados con film plástico para evitar la completa evaporación del metanol durante el tiempo de intercambio. En este caso habrá que tener en cuenta que el contra-anión compensador no será el hidroxilo (<sup>-</sup>OH) sino el metóxido (<sup>-</sup>OCH<sub>3</sub>). La valoración con HCl se realiza de la misma manera que para el hidróxido.

### **1.3. Preparación de los geles para la síntesis de zeolitas**

La etapa final del proceso es la síntesis de zeolitas propiamente dicha. Los reactivos empleados para ello se listan a continuación:

### Capítulo 3

- Tetraetilortosilicato (TEOS), 99.5 % Sigma-Aldrich.
- Isopropóxido de Aluminio (IPA), 98 % Sigma-Aldrich.
- Ácido Bórico, 99.5 % Scharlau.
- Óxido de Germanio, 99.99 % Sigma-Aldrich.
- Disolución de ADE·OH, descrita anteriormente.
- HF (48 % w/w), Sigma-Aldrich.
- Etóxido de Titanio (IV), Sigma-Aldrich.

#### 1.3.1. Síntesis de zeolitas en presencia de aniones F<sup>-</sup> como agentes movilizantes de la sílice

El procedimiento general se ilustra a continuación con la síntesis de zeolita AL-RTH utilizando el catión orgánico TIMP (tri-isopropilmetilfosfonio). En este punto se detallarán los criterios utilizados para fijar la composición del gel, con especial atención en la adición de aluminio y boro.

Se disuelven 0.396 g de isopropóxido de aluminio (IPA) (1.9 mmoles) en 28.09 g (25 mmoles) de disolución 0.89 M de TIMPOH en un vaso de polipropileno con agitación magnética. A continuación se añaden 10 g (48.1 mmoles) de TEOS. La mezcla resultante se mantiene en agitación mecánica (250 rpm) a temperatura ambiente permitiéndose la hidrólisis de los alcóxidos, la posterior evaporación de los alcoholes generados y del agua sobrante necesaria para alcanzar la composición final del gel. Las reacciones que tienen lugar en esta etapa son:

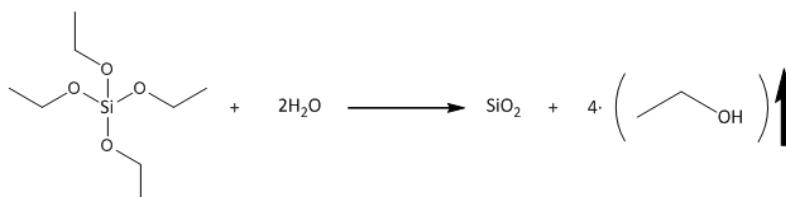
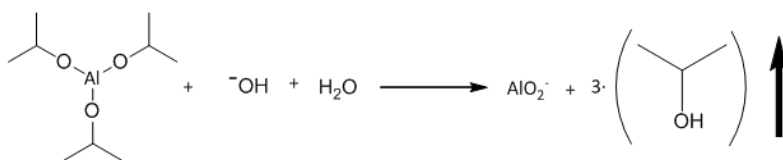


Fig. 6. Reacción de hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS).





**Fig. 7. Reacción de hidrólisis del isopropóxido de aluminio (IPA).**

Se deja en agitación el tiempo necesario para que todo el disolvente orgánico y el agua necesaria se hayan evaporado completamente, lo que se detecta por pesada. En el caso de este ejemplo la masa total evaporada es de 25.64 g, que corresponden a 0.34 g de isopropanol, 8.85 g de etanol y 16.45 g de H<sub>2</sub>O.

Sobre el gel formado se añade, sin detener la agitación, el HF (1.04 g, 25 mmoles) como disolución acuosa al 48%, la mezcla solidifica casi instantáneamente y se homogeneiza manualmente con una espátula.

Es importante considerar que la relación molar (H<sub>2</sub>O/Si) se fija considerando el resultado de las reacciones de hidrólisis, la masa de H<sub>2</sub>O evaporada, el H<sub>2</sub>O presente en las disoluciones de HF y de la disolución de catión orgánico. En este último punto se ha de resaltar que NUNCA se tiene en cuenta el H<sub>2</sub>O producida en la reacción ácido-base del SDA·OH con el HF, que supondría en general un 0.5 adicional en la relación molar (H<sub>2</sub>O/Si).

También se está haciendo la aproximación de que la cantidad de H<sub>2</sub>O presente es la diferencia entre la masa de la disolución añadida y la masa de TIMPOH obtenida de la valoración ácido-base, cuando, en realidad siempre queda algo de haluro del catión también presente debido a que el rendimiento del intercambio aniónico es ligeramente inferior al 100%.

La composición final del gel en este ejemplo expresada en forma de relaciones molares fue:

**0.5 ADE(OH) : 0.96 TEOS : 0.038 IPA : 7 H<sub>2</sub>O : 0.5 HF ; (H<sub>2</sub>O/Si) = 7, (Si/Al) = 25.3**

### Capítulo 3

#### 1.3.2. Síntesis de zeolitas en presencia de aniones hidróxido como agentes mineralizantes de la sílice

Para realizar las síntesis en medio alcalino, el procedimiento a seguir es similar al descrito en las síntesis en medio fluoruro. La única diferencia es la omisión del paso de adición de HF (48 % w/w).

En este caso, los recubrimientos de teflón empleados para las síntesis serán únicamente empleados para síntesis en medio básico, pues en los que se haya realizado síntesis en medio fluoruro podrían quedar retenidos aniones fluoruro que podrán interferir en la reacción de cristalización dando resultados poco reproducibles.

El contenido en H<sub>2</sub>O del gel ha sido estudiado en tesis doctoral, siendo a veces un factor determinante en la fase final que cristaliza. Cuando la relación (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) ha sido inferior a 4, el paso de evaporación de alcoholes y del excedente de agua se realiza en un baño termostático, en los casos estudiados en esta tesis doctoral ha sido de hasta 80°C.

Una vez conseguida la homogeneización del gel, se introduce en recubrimientos de teflón de 60 mL de capacidad, que a su vez se introducen en autoclaves de acero inoxidable. El volumen rellenado no excede 1/3 del volumen total, siendo de esta forma su uso completamente seguro.

La cristalización de los geles se lleva a cabo por calentamiento de los autoclaves. En esta tesis doctoral las temperaturas estudiadas han sido 175, 150, 135 y 125°C, en una estufa provista de una gradilla móvil que permite la rotación de los autoclaves a 60 rpm.

Después de un tiempo, que varía entre unas pocas horas y un mes, se saca el autoclave correspondiente de la estufa y se enfría en un baño de agua a temperatura

ambiente. El resultado de la reacción suele ser un sólido o una suspensión viscosa del sólido en el medio de cristalización.

Los sólidos se recuperan por filtración y se lavan con agua desionizada caliente (75°C-100°C) con una cantidad de 4-5 L de agua por autoclave aproximadamente. Una vez lavados con agua, se lavan nuevamente con acetona para eliminar los restos orgánicos insolubles en agua que puedan quedar en la superficie de los materiales. Los sólidos obtenidos se secan a 100°C durante 12 h en estufa.

Después de cada uno de los experimentos llevados a cabo, las fundas de teflón de los autoclaves se lavan con una disolución de HF ( $\approx 10\%$ ) para eliminar la posibilidad de que restos de zeolita pudieran actuar como siembra accidental en sucesivos experimentos.

## **1.4. ELIMINACIÓN DEL AGENTE ORGÁNICO**

Para llevar a cabo la eliminación del catión orgánico empleado como Agente Director de Estructura en las síntesis de zeolitas y que queda ocluido en el interior de éstas, se han realizado dos procesos diferentes con los materiales obtenidos a lo largo de esta tesis doctoral:

- Calcinación en aire.
- Tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura.

### **1.4.1. Calcinación en aire**

Para la calcinación de las muestras en aire se toman 0.5 g de producto sólido y se colocan en un crisol cerámico. Éste se introduce en una mufla de calcinación y el programa de temperatura y tiempo empleado para todas las muestras estudiadas en esta tesis doctoral es el que se muestra en la fig. 8:

### Capítulo 3

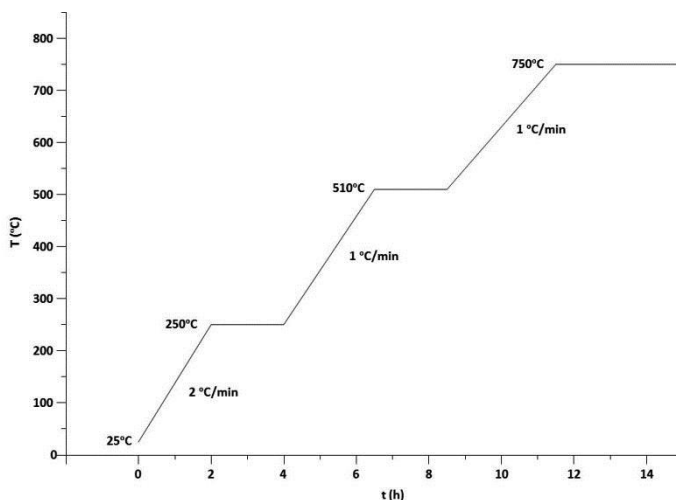


Fig. 8. Programa de temperatura y tiempo para la calcinación de los diferentes sólidos.

#### 1.4.1.1. Lavado con disolución de acetato amónico 3M

Como se detallará en los capítulos experimentales de esta tesis doctoral, la calcinación de los materiales obtenidos no conduce a la eliminación de los agentes directores de estructura ocluidos en el interior de las zeolitas sintetizadas.

En todos los casos estudiados el fósforo de los cationes fosfonio empleados como ADEs para la síntesis de zeolitas permanece ocluido en las cavidades de éstas transformado en especies fosfato con diferente grado de polimerización.

En un intento de eliminar los restos de fósforo del interior de los materiales, una vez calcinados, son sometidos a un lavado con disolución acuosa de acetato amónico 3 M.

Para ello una vez calcinado el material correspondiente, se toman 0.5 g y se introducen en un matraz con 10 g de disolución de acetato amónico 3 M (la relación disolución/zeolita es 20). La mezcla se mantiene en agitación y a 90°C durante 4 h, tras las cuales se filtra lavando el sólido con abundante agua. Una vez lavada la zeolita tratada con acetato se seca durante 12 h a 100°C.

### 1.4.2. Tratamiento en corriente de H<sub>2</sub> a alta temperatura

Para el tratamiento de los sólidos en corriente de hidrógeno a alta temperatura se toman aproximadamente 0.5 g de muestra de zeolita y se disponen en un reactor tubular de cuarzo provisto de una placa filtrante. Éste a su vez se introduce en un horno tubular. A través del reactor se hace pasar durante 1 hora una corriente de 50 mL/min de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente para purgar el reactor de aire y humedad.

Una vez purgado el reactor, se pasa una corriente de 75 mL/min de H<sub>2</sub> puro calentándose la muestra a 10 °C/min hasta alcanzar los 750°C. Una vez alcanzados, esta temperatura se deja durante un mínimo de 3 horas para, a continuación apagar la calefacción y enfriar hasta temperatura ambiente en corriente de N<sub>2</sub>.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas en esta tesis doctoral.

### 2.1. Difracción de Rayos X de polvo

La técnica de difracción de rayos X es la técnica utilizada fundamentalmente para la identificación de las fases cristalinas obtenidas a lo largo de esta tesis doctoral. Esta técnica se basa en que la longitud de onda de los rayos X es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de difracción.

La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina de la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de acuerdo con la ecuación de Bragg:<sup>[3]</sup>

### Capítulo 3

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

donde,  $n$  es un número entero ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ( $h k l$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro Cubix Pro de Panalytical empleando radiación monocromática correspondiente a la línea  $K\alpha$ -Cu. El difractograma se obtuvo en el rango de ángulos  $2\theta = 2.00 - 40^\circ$  empleando un incremento de  $0.02^\circ$  por paso durante el barrido.

#### 2.2. Análisis Térmogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) determina las variaciones en peso que sufre un material por calentamiento a temperatura programada, mientras que el análisis térmico diferencial (ATD) permite estudiar la naturaleza del proceso (si es exotérmico o endotérmico) y calores asociados a estas pérdidas de peso.

Las medidas se han efectuado entre  $25^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ , temperatura a la que normalmente se ha eliminado toda la materia orgánica ocluida en el interior, en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, utilizando entre 5 y 10 mg de muestra.

La velocidad de calentamiento es de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y los experimentos se realizaron en corriente de aire, con un flujo de  $20\text{ mL}/\text{min}$ .

#### 2.3. Análisis Químico

La composición química de los materiales estudiados se ha determinado por diversas técnicas dependiendo del analito a determinar.

### **2.3.1. Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES)**

La Espectroscopía de Emisión Atómica estudia la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. Esta técnica se basa en la generación y análisis de la radiación emitida por parte de los átomos presentes en una disolución que se nebuliza dentro de una cámara de ionización para obtener átomos en estado fundamental y excitación de los mismos.

En esta tesis doctoral la determinación del contenido en P, Si y el resto de heteroátomos incorporados a los materiales sintetizados se realizó usando un equipo Varian 715-ES. Para el análisis de las muestras sólidas en polvo (30-40 mg, aproximadamente), éstas se disgregaron en una mezcla de HF(48%)/HNO<sub>3</sub>(70%)/HCl(33%) de proporciones volumétricas 1/1/3 a aproximadamente 40°C. Una vez disuelto todo el sólido, las disoluciones resultantes se enrasan hasta un volumen de 60 mL con agua de calidad miliQ. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se realizó utilizando disoluciones patrones comerciales.

### **2.3.2. Análisis Elemental**

El método empleado para la determinación de C, H, N y S en una muestra es la técnica de microcombustión. En esta técnica, la muestra pesada previamente, se quema en flujo de oxígeno puro a 1020°C. La determinación de los gases de combustión se realiza mediante cromatografía de gases y esto permite determinar el contenido de S, H, N y C de la muestra. El contenido en carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno de las muestras analizadas se determinó con un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia.

## 2.4. Análisis textural. Adsorción de nitrógeno y argón

Los fenómenos de adsorción y desorción de gases sobre muestras sólidas permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido estudiado mediante el empleo de los modelos adecuados.

El adsorbato más comúnmente empleado es el N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron a esta temperatura en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras (aproximadamente 200 mg) tamizadas a tamaño de partícula de 0,4-0,6 mm, se trataron a 400°C y vacío durante 12 horas antes de realizar las medidas de adsorción.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se ajustaron al modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).<sup>[4]</sup> Este modelo se basa en las hipótesis siguientes:

- a) La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.
- b) Las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones laterales entre moléculas vecinas de adsorbato.

Teniendo en cuenta que la primera de las suposiciones no se cumple en zeolitas, los valores obtenidos mediante el formalismo BET son sólo indicativos. La ecuación matemática que describe el modelo BET es:

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

donde, V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P, P<sub>0</sub> es la presión de saturación, V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa del adsorbato y C es una constante



relacionada con el equilibrio de adsorción. La representación de la ecuación anterior es una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores de  $V_m$  y  $C$ . Conocido  $V_m$  se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato sobre una superficie sólida.

El área y el volumen de microporo se calcularán a partir de los datos de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  utilizando el método de la curva  $t$ . Éste consiste en representar el volumen de  $N_2$  adsorbido frente al parámetro  $t$ , que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa.

El modelo utilizado en esta tesis doctoral para obtener el valor de  $t$  (en Å) es el desarrollado por Harkins y Jura,<sup>[5]</sup> este modelo  $t$  se define mediante la siguiente ecuación:

$$t = \left( \frac{13.99}{0.34 - \text{Log} \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{1/2}$$

donde,  $P$  es la presión de equilibrio y  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de Ar es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe.<sup>[6]</sup> Las isotermas de adsorción de Ar a la temperatura del Argon líquido ( $-188^\circ\text{C}$ ) se han realizado en un equipo Micromeritics ASAP2020 (equipado con 3 transductores de presión de alta resolución) empleando de 150 – 300 mg de muestra calcinada, las muestras fueron desgaseadas de forma similar a la descrita para las isotermas de  $N_2$ .

## 2.5. Desorción termoprogramada de $\text{NH}_3$ (TPD)

Es una técnica que se emplea para caracterizar las propiedades ácidas (número de centros y fuerza ácida) de los materiales. Consiste en la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre muestras previamente desgaseadas hasta su completa saturación y su posterior desorción según una rampa de temperatura.

La desorción de amoníaco se registra mediante un detector de conductividad térmica y con un espectrómetro de masas. De esta forma se determina la temperatura de desorción y la cantidad de amoníaco desorbido. La temperatura de los máximos de desorción sirve como parámetro de comparación de la fuerza ácida de los centros presentes, mientras que la cantidad de amoníaco adsorbido o desorbido proporciona la concentración de sitios ácidos en la superficie de los materiales.

Los experimentos de reducción termoprogramada se llevaron a cabo en un equipo TPD-TPR Autochem 2910. Estos ensayos se llevaron a cabo sobre 30-100 mg de muestra, con una granulometría entre 0,8-1,0 mm se cargaron en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo. Las muestras se trataron en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos y, posteriormente, el gas circulante se sustituye por 10%  $\text{H}_2(\text{vol})/\text{Ar}$  (50mL/min) y la temperatura se incrementa desde temperatura ambiente hasta 900-1100°C a una velocidad de 10°C/min. Tras el reactor se coloca una trampa de 2-propanol/ $\text{N}_2(\text{l})$  a -78 °C para retener el agua formada durante la reducción, y se registra la variación de la conductividad térmica (TCD) de la mezcla gaseosa.

Los experimentos TPD se realizaron en el mismo equipo, pero no se empleó trampa criogénica, por lo que al detector TCD llega tanto el amoníaco desorbido como agua que se puede generar por deshidroxilación de los materiales. Por tanto, el perfil de desorción de amoníaco se obtiene mediante unos espectrómetros de masas

modelo ThermoStar conectado a la salida del equipo TPD/TPR siguiendo la relación  $(m/z) = 15$  característica del amoníaco.

Para los cálculos se ha tenido en cuenta el volumen de  $\text{NH}_3$  adsorbido hasta saturación en condiciones estándar por gramo de zeolita a aproximadamente 1 atm. Esta cantidad se ha identificado con la cantidad desorbida y se ha repartido proporcionalmente a las áreas de cada curva obtenida, así mismo, aproximando las curvas a funciones lorentzianas. El máximo de la desorción en cada pico se ha leído directamente de la curva experimental.

## 2.6. Espectroscopía UV-Visible

La región del UV-Visible comprende el rango de 200 – 800 nm del espectro electromagnético. En ella, se producen transiciones electrónicas entre orbitales. En esta región, suelen producirse las transiciones d-d, que dependen del número de electrones d, de la carga del ión y de la distribución y carga de los aniones contiguos. También aparecen en esta zona del espectro transiciones de transferencia de carga del metal al ligando y viceversa.<sup>[7]</sup> Así, es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido.

Esta técnica se ha empleado en la caracterización de los materiales sintetizados con Ti en la presente tesis doctoral. El Ti(IV) no presenta transiciones d-d, sin embargo, sí se producen transiciones de transferencia de carga ligando-metal que dan lugar a bandas asignadas a Ti en diferentes entornos en las zeolitas.<sup>[8]</sup> Así, las bandas a 205 nm se asignan a Ti aislado en coordinación tetraédrica, las situadas a 212 nm son asignadas a Ti pentacoordinado y las bandas que aparecen a 225 nm se asignan a Ti octaédrico. Cuando las bandas aparecen en torno a 270 nm son asignadas a Ti octaédricamente coordinado y parcialmente polimerizado. Cuando en el espectro aparece una banda en torno a 330 nm, ésta es asignada a  $\text{TiO}_2$  en forma de anatasa.

### Capítulo 3

Las medidas de UV-Visible se han realizado empleando un espectrómetro Cary 5 de Varian equipado con una célula de reflectancia difusa 'Praying Mantis' de Harrick en el rango de 190 – 500 nm.

## 2.7. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en la medida de absorción de radiación infrarroja por la materia. La radiación absorbida origina cambios en los estados de vibración y de rotación de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra sólida.<sup>[9]</sup>

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. En el espectro de infrarrojo se muestran bandas de absorción específicas correspondientes a vibraciones de tensión o flexión, para cada grupo de los átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencia a las que se producen.

En el caso de las zeolitas, la región del espectro se puede dividir en 3 zonas cada una de las cuales aporta un tipo de información diferente:

### 2.7.1. Zona comprendida entre 250 – 1300 cm<sup>-1</sup>

Esta zona se utiliza para obtener información acerca de la estructura y de posibles cambios en la composición, ya que en ella aparecen las bandas asociadas a las vibraciones de la red zeolítica.

Mediante la comparación de los espectros de IR de una serie de zeolitas sintéticas de estructura conocida por técnicas de difracción de Rayos X, se llegó a una correlación empírica conocida como FKS<sup>[10,11,12]</sup> (Flanigen, Khatami y Szymansky) para la interpretación de esta zona. Según esta correlación, se pueden distinguir dos tipos de vibraciones:

- Vibraciones internas de los tetraedros  $TO_4$  insensibles a variaciones de la estructura.
- Vibraciones externas entre los tetraedros, sensibles a la topología de la red.

Según esta aproximación, no se distinguen vibraciones específicas para tetraedros de Si o Al, si no vibraciones de grupos  $TO_4$  y enlaces T-O donde las frecuencias vibracionales corresponden a un promedio de la composición. Además, se asignan bandas a vibraciones de subunidades estructurales concretas.

Estudios posteriores más completos y elaborados con bases más teóricas confirman que existen dos tipos de vibraciones, llamadas localizadas y deslocalizadas y que se relacionan con la clasificación FKS de externas e internas. Lo que no confirman es la asignación de vibraciones a la presencia de subunidades, siendo este un tema en el que todavía no hay acuerdo.<sup>[13,14]</sup>

En esta zona de espectro IR en principio sería posible obtener información estructural, pero hoy en día y dada la complejidad y diversidad de las estructuras zeolíticas sólo es posible obtener información a nivel comparativo y con mucha precaución. Sin embargo, sí que es posible, en algunos casos, extraer información sobre la composición de la zeolita, ya que en general, se producen desplazamientos en la posición de las bandas a sustituir un átomo T por otro, o aparecen bandas que se asignan a la presencia del elemento en la red como en el caso de Ti,<sup>[9]</sup> B<sup>[15]</sup> o Ge.<sup>[16]</sup>

### 2.7.2. Zona comprendida entre 1300 – 2500 $cm^{-1}$

En esta zona del espectro IR no aparecen bandas de absorción en las zeolitas, por lo que esta región es especialmente adecuada para el estudio de moléculas orgánicas adsorbidas que empleadas como moléculas sonda darán información sobre algunas propiedades de la zeolita. Principalmente se ha empleado la técnica de adsorción de moléculas básicas para el estudio de la acidez de las zeolitas.

### Capítulo 3

De este modo, se puede obtener información acerca de la naturaleza, el número y fortaleza de los centros ácidos presentes en la zeolita. Se han utilizado diferentes moléculas sonda para el estudio de los centros ácidos, como amoníaco,<sup>[17]</sup> acetonitrilo,<sup>[18]</sup> piridina,<sup>[19]</sup> CO,<sup>[20]</sup> etc.

En esta tesis doctoral se empleará la piridina, cuya interacción con centros ácidos Brönsted da lugar al ión piridinio (PyH<sup>+</sup>) o con centros Lewis quedando coordinada a ellos (Py:L) apareciendo una serie de bandas muy características en esta zona del espectro IR.<sup>[21,22]</sup>

**Tabla 1. Frecuencias de vibración de las bandas de adsorción de piridina.**

<b>Py</b>	<b>PyH<sup>+</sup></b>	<b>Py:L</b>
1579	1655	1595
1572	1627	1575
1478	1490	1490
1439	1545	1455-1442

En la tabla 1 se indican los números de onda de las bandas de absorción del espectro de IR más características de la piridina adsorbida en un sólido.

Las bandas que se suelen emplear para la identificación son las que aparecen a 1545 cm<sup>-1</sup> en el caso de los centros ácidos Brönsted (B) y la banda que aparece a 1450 cm<sup>-1</sup> en el caso de los centros ácidos Lewis (L). Además, es posible la identificación y cuantificación de los mismos ya que se han determinado los coeficientes absorción molar de las bandas asociadas a Py adsorbida en distintos tipos de centros. Estos valores han sido obtenidos después de evacuar el exceso de piridina adsorbida a 150°C y los autores estiman que el método es útil para cuantificar la concentración de centros ácidos B y L con un error de aproximadamente el 15 %.<sup>[23]</sup>

El empleo de la piridina como molécula sonda para el estudio de la acidez en zeolitas está restringido a estructuras con tamaño de poro suficientemente grande

para permitir la entrada de la molécula y el acceso a todos los centros, es decir, zeolitas con aperturas de canal formadas por 10 MR o más.

### 2.7.3. Zona comprendida entre 3000 – 4000 cm<sup>-1</sup>

En esta región del espectro IR aparecen las bandas debidas a vibraciones de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilo de las zeolitas. En general, el espectro IR típico de una zeolita deshidratada en esta zona consta de las siguientes bandas:

- Una banda a 3740 cm<sup>-1</sup> asignada a hidroxilos pertenecientes a grupos silanol. Pueden ser Si-OH terminales, es decir, en el borde del cristal o situados en el interior de cavidades grandes, y presentan carácter ácido muy débil.<sup>[24,25]</sup>
- Una o varias bandas entre 3660 – 3600 cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones que grupos hidroxilo puente asociados a aluminio<sup>[26]</sup> u otros heteroátomos T(III) de la red. Son grupos ácidos Brönsted de fuerza media-fuerte y constituye los centros activos en numerosas reacciones catalizadas por centros ácidos.
- Una banda ancha a 3200 – 3500 cm<sup>-1</sup> correspondiente a grupos silanoles, formando puente de hidrógeno, es decir, defectos SiOH interaccionando con la red o con otros silanoles por enlaces de hidrógeno. Tienen carácter ácido muy débil.<sup>[27]</sup>
- Bandas correspondientes a grupos OH asociados a diferentes tipos de Al extrarreticular o sílice-alúmina amorfa,<sup>[28]</sup> generados por tratamientos térmicos o hidrotérmicos. La posición de la banda, la intensidad y fuerza ácida dependen del tipo concreto de especie formada.

En ausencia de enlace de hidrógeno, la frecuencia de tensión del enlace O-H depende de la fuerza ácida del grupo hidroxilo. El número de ondas al que aparece es proporcional a la constante de fuerza del enlace, de forma que cuanto más débil es el enlace O-H (centro más ácido) menor será el número de ondas al que aparece la banda. Se puede obtener así información cualitativa de la fortaleza de los centros

### Capítulo 3

ácidos, especialmente cuando se comparan centros ácidos en distintas estructuras o centros ácidos asociados a distintos heteroátomos.<sup>[29]</sup>

Cuando se lleva a cabo la absorción de moléculas básicas como la piridina, las bandas correspondientes a grupos hidroxilos con suficiente fortaleza ácida para ceder el protón a la molécula desaparecen del espectro. Esto permite identificar qué bandas de OH están asociadas con centros capaces de retener piridina a temperaturas crecientes, obteniéndose información acerca de la fortaleza ácida de los centros.

Dependiendo del rango del espectro de IR que se quiera estudiar la preparación de la muestra es diferente.

Así, en el rango del espectro de IR de bajo nº de onda ( $1300 - 250 \text{ cm}^{-1}$ ) donde el coeficiente de intensidad de las bandas de absorción es muy elevado, se requiere diluir la muestra con un compuesto que no absorba en esta región, éstas se mezclan con bromuro potásico (KBr) en relación 1/100 (w/w) y se forma una pastilla de unos 100 mg. Los estudios de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Nicolet 710 FTIR.

Mientras que en las regiones características de los grupos hidroxilo o de moléculas adsorbidas ( $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) se emplean pastillas autoconsistentes de zeolita de unos  $10 \text{ mg/cm}^2$ . Éstas se tratan a  $400^\circ\text{C}$  y vacío de  $10^{-3} \text{ Pa}$  en una célula especial durante toda la noche. La adsorción se realizó introduciendo  $6.5 \times 10^2 \text{ Pa}$  de vapor de piridina a temperatura ambiente y tras alcanzar el equilibrio de adsorción se eliminó la piridina fisisorbida evacuando la muestra a  $250^\circ\text{C}$  y vacío. La determinación de la fuerza ácida de las muestras se realizó mediante posteriores desorciones a temperaturas crecientes ( $250, 350$  y  $400^\circ\text{C}$ ) a vacío. Los espectros IR se midieron a temperatura ambiente.



## 2.8. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares y sólidos, ya que proporciona información sobre el entorno local del átomo que resuena.

El fundamento de esta técnica de caracterización se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con un campo magnético externo intenso, constante y uniforme. Esto produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear, asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético externo aplicado. Por lo tanto, para que un núcleo sea activo en RMN, éste debe poseer un espín nuclear diferente de 0.

En disolución, el rápido movimiento molecular promedia el efecto de las muchas interacciones magnéticas nucleares, por lo que se simplifica la adquisición de los datos. Sin embargo, en el caso de muestras sólidas, se producen una serie de fenómenos que conllevan el ensanchamiento de las líneas con la consiguiente pérdida de resolución y la obtención de unas relaciones (señal/ruido) bajas.

Las principales interacciones que se producen y que provocan esos ensanchamientos de las señales obtenidas son:<sup>[30,31]</sup>

Interacciones dipolares: debida a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.

Interacciones cuadruplares: los núcleos con espín  $I > \frac{1}{2}$  al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente poseen un momento cuadrupolar eléctrico, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.

Anisotropía del desplazamiento químico: la magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con los electrones de alrededor, y puede depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo.

### Capítulo 3

La variación en delta que depende de la orientación se conoce como anisotropía del desplazamiento químico.

Para mejorar la relación señal/ruido y, así obtener espectros de alta resolución, se han desarrollado técnicas que reducen considerablemente los fenómenos descritos anteriormente, éstas son:

- Rotación a ángulo mágico (MAS-NMR, del acrónimo en inglés):<sup>[32,33]</sup> permite eliminar interacciones dipolares e interacciones cuadrupolares de primer orden y reducir la anisotropía del desplazamiento químico. Esta técnica consiste en girar rápidamente la muestra a un ángulo de  $54^{\circ}44'$  con respecto al eje del campo magnético externo.
- Polarización cruzada (CP): la resonancia magnética nuclear de sólidos tiene dos problemas fundamentales, la baja abundancia o sensibilidad de alguno de los núcleos más comúnmente estudiados y los largos tiempos de relajación espín-red. Mediante la técnica de polarización cruzada es posible mejorar la sensibilidad del espectro para núcleos poco abundantes, ya que permite la transferencia de magnetización de una especie abundante, normalmente  $^1\text{H}$ , a otra menos abundante que es objeto de observación.

Los núcleos estudiados en esta tesis doctoral han sido  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{31}\text{P}$ .

La posición de las bandas del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  también proporciona información sobre los ángulos Si-O-Si. Así, en el caso de zeolitas puramente silíceas, se pueden distinguir posiciones cristalográficas no equivalentes, que pueden dar lugar a distintos desplazamientos químicos. Por otra parte, la sustitución isomórfica de Si por otros elementos en la red, da lugar a variaciones en el desplazamiento químico del  $^{29}\text{Si}$ .

Existe una correlación entre el desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$  y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de silicio a través de átomos de oxígeno puente.<sup>[34,35]</sup> Según esta correlación, es posible distinguir especies  $\text{Si}(n\text{Al})$ , donde  $n$ , que representa el número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio considerado, puede variar entre 0 y 4.

A partir de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{11}\text{B}$  es posible determinar la existencia de aluminio o boro en posiciones de red en la zeolita. También a partir de la resonancia de  $^{27}\text{Al}$  se puede determinar la presencia de aluminio coordinado octaédricamente en la zeolita por la aparición de una señal en torno a 0 ppm, que se asigna generalmente a aluminio extrarred. El aluminio en coordinación tetraédrica aparece alrededor de 50-60 ppm de desplazamiento químico. Aunque se suele asociar la presencia de Al en coordinación tetraédrica a Al en red y las especies octaédricas a Al extrarred, sería posible en principio encontrar Al extrarred en coordinación tetraédrica, y se ha postulado la existencia de Al en red en coordinación octaédrica.<sup>[36]</sup>

Las medidas de NMR de  $^{19}\text{F}$  proporcionan información del entorno del anión en la zeolita. Normalmente el anión  $\text{F}^-$  queda ocluido en la red, pudiendo distinguirse en qué tipo de caja se encuentra, en función del desplazamiento químico. Por ejemplo, las señales a  $\delta$  entre 0 y -40 ppm en ITQ-17 se asocian a dobles anillos de cuatro miembros (D4R) con diferentes contenidos en Ge.<sup>[37]</sup>

Las medidas de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  proporcionan información acerca de la integridad de los ADEs incorporados en el interior de las zeolitas sintetizadas. Finalmente, se ha empleado la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  para determinar la integridad de las sales de fosfonio sintetizadas para ser empleadas como ADEs.

Las medidas de RMN de sólidos de esta tesis doctoral se han realizado en un espectrómetro Bruker AV400. Las propiedades de los núcleos estudiados y las condiciones de adquisición de espectros de pulso simple se recogen en las tablas 2 y 3 respectivamente. Se utilizó una sonda Bruker BL-7 mm para registrar los espectros de

### Capítulo 3

$^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ , así como los experimentos de polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$ ; una Bruker BL-4 mm para los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$ ; y una Bruker BL-2.5 mm para el  $^{19}\text{F}$  así como para los experimentos de polarización cruzada  $^{19}\text{F}$  a  $^{29}\text{Si}$ . En todos los casos se emplearon rotores de zirconia.

**Tabla 2. Parámetros de RMN de los núcleos tratados en esta tesis doctoral.**

Núcleo	I	$\nu$ (MHz)	Abundancia natural (%)	Sensibilidad relativa <sup>a</sup>	Sensibilidad absoluta <sup>b</sup>
$^1\text{H}$	1/2	400.0	100	1	1
$^{13}\text{C}$	1/2	100.6	1.108	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$
$^{19}\text{F}$	1/2	376.3	100	0.83	0.83
$^{31}\text{P}$	1/2	165.8	100	1	1
$^{29}\text{Si}$	1/2	79.5	4.7	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$
$^{27}\text{Al}$	5/2	103.8	100	0.21	0.21

<sup>a</sup> A campo constante y para un mismo número de núcleos.

<sup>b</sup> Producto de la sensibilidad relativa y la abundancia natural

Las tablas 2 y 3 muestran las condiciones de adquisición de los experimentos de pulso simple y de polarización cruzada realizados a lo largo de esta tesis doctoral.

**Tabla 3. Condiciones de adquisición de espectros de pulso simple.**

Núcleo	I	Frecuencia a $B_0=9.4\text{T}$ (MHz)	Duración del pulso ( $\mu\text{s}$ )	Ángulo de pulso (rad)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de $\delta$	Velocidad de giro (kHz)
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	400.0	4	$\pi/2$	5	$\text{D}_2\text{O}$	30
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	100.6	6	$\pi/4$	30	Adamantano	5
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	79.5	6	$\pi/3$	$40^{\text{a}}$ , $240^{\text{b}}$	TMS	5
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	376.3	4.5	$\pi/2$	100	$\text{CFCl}_3$	25, 15
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	165.8	5	$\pi/2$	20	$\text{H}_3\text{PO}_4$	10
$^{27}\text{Al}$	5/2	103.8	1	$\pi/18$	1	$\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10

<sup>a</sup> Muestras calcinadas, <sup>b</sup> Muestras sin calcinar

Tabla 4. Condiciones de adquisición de espectros de polarización cruzada.

Exp.	Pulso	Tiempo contacto (ms)	Potencia desacoplamiento (kHz)	Patrón	Velocidad de giro (kHz)
$^1\text{H}$ a $^{29}\text{Si}$	4	0.5, 5	60	Caolín	4
$^1\text{H}$ a $^{13}\text{C}$	4	5	60	Adamantano	5
$^{19}\text{F}$ a $^{29}\text{Si}$	4.5	3	Sin desacoplar	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	3.5

Todos los experimentos de pulso simple de esta tesis doctoral se han realizado en las condiciones necesarias para poder realizar un análisis cuantitativo de los mismos. Las simulaciones de los espectros se han realizado utilizando el programa DMFIT2011.<sup>[38]</sup>

### 2.8.1. Determinación del contenido en flúor a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{19}\text{F}$

El contenido en flúor de las diferentes zeolitas sintetizadas a lo largo de la presente tesis doctoral se determinó a partir de las medidas de resonancia magnética de  $^{19}\text{F}$  de los sólidos por comparación con una muestra de Polimorfo C de la zeolita Beta (BEC) cuyo contenido total de flúor en los D4R es de un 1.27 %.

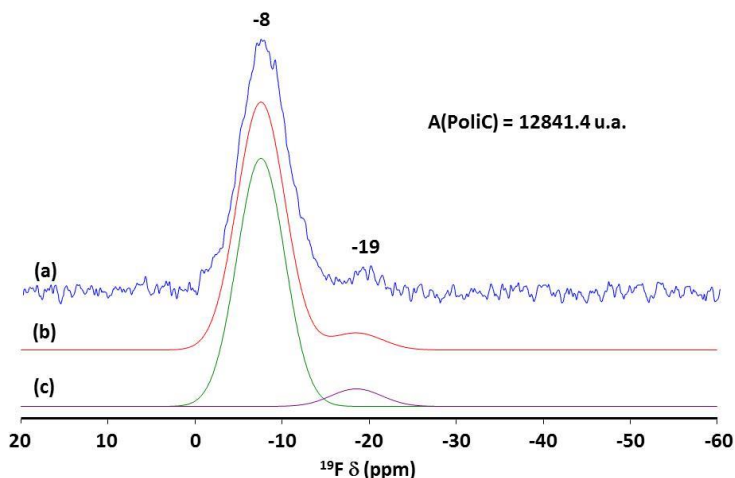


Fig. 9. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del Polimorfo C con un contenido en flúor del 1.27 % en peso. (a) experimental, (b) simulado y (c) deconvolución de las señales.

### Capítulo 3

En la fig. 9 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del Polimorfo C tomado como patrón, mediante la deconvolución de las dos señales observadas (fig. 10c) se obtiene que éstas tienen un área de 12841.4 (u.a.), una vez obtenido el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita problema y se deconvoluciona la señal o señales observadas, el contenido en flúor de la muestra problema se determina mediante la siguiente expresión:

$$\% F(z) = \frac{A(z) \cdot 1.27}{A(\text{PoliC})}$$

siendo,

$A(z)$ : área correspondiente a la deconvolución de las señales de la zeolita problema.

$A(\text{PoliC})$ : área de la deconvolución de las señales del Polimorfo C patrón. En nuestro caso 12841.4 u.a.

#### 2.8.2. Experimentos bidimensionales

##### 2.8.2.1. Experimentos $^{27}\text{Al}$ 3QMAS

Con el giro ángulo mágico (MAS) se consigue eliminar completamente la anisotropía de desplazamiento químico y las interacciones dipolares, pero cuando se trata de efectos cuadrupolares de segundo orden, esta técnica no consigue eliminar estos efectos. Para núcleos como el Al a lo largo de la presente tesis doctoral se han realizado experimentos de multi-cuanto (3QMAS) para intentar minimizar al máximo el ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden y de esta manera poder identificar correctamente las especies de Al existentes en los diferentes aluminosilicatos sintetizados.

En este experimento el ángulo rotor permanece fijo y la magnetización evoluciona en dos coherencias diferentes. En lugar de fijar  $m$  a  $\frac{1}{2}$  y utilizar el ángulo  $\beta$  como grado de libertad, en el experimento MQMAS el ángulo  $\beta$  es fijo (el ángulo

mágico: 54.7°) y la magnetización evoluciona durante los tiempos inicial y final bajo los efectos de dos órdenes de transición  $m_1$  y  $m_2$  diferentes.

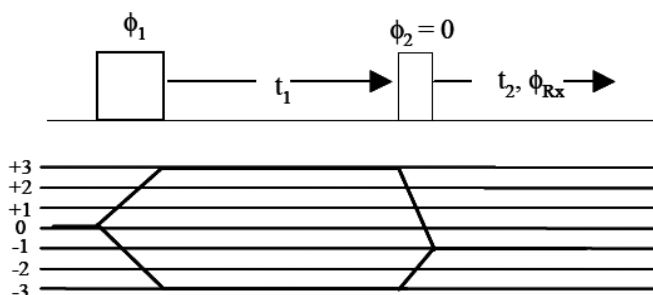


Fig. 10. Secuencia de dos pulsos del experimento MQMAS.

La fig. 10 describe el experimento MQMAS de dos pulsos, que se inicia excitando la transición 3Q (para el Al) y los spines evolucionan durante un tiempo  $t_1$ . A continuación la coherencia 3Q se transfiere a 1Q, y se forma un eco a  $t_2$  cuando el término de rango cuatro se cancela. Debido a que las anisotropías 3Q y 1Q son proporcionales, la componente isótropa aparece a lo largo de la recta  $t_2 = (7/9) \cdot t_1$ . Normalmente se realiza una transformación en el espectro de manera que éste produce unas formas de línea cuya proyección en uno de los ejes espectrales (F1) posee sólo componentes isótropas mientras que las anisótropas se mantienen en la dimensión F2.

La coordinación de los átomos de Al puede ser determinada a través del valor del desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{iso}$ ) obtenido mediante experimentos de triple cuanto de aluminio ( $^{27}\text{Al}$ -3QMAS), éste parámetro junto con el valor de la constante de acoplamiento cuadrupolar ( $P_Q$ ) se determina a partir de las siguientes ecuaciones:<sup>[39]</sup>

$$\delta_{LSO} = \frac{17\delta_{F1} + 10\delta_{F2}}{27}$$

$$P_Q = \left( \frac{17}{162000} v_L^2 (\delta_{F1} - \delta_{F2}) \right)^{1/2}$$

En la fig. 11 se muestra un ejemplo de experimento típico de triple cuanto de <sup>27</sup>Al, en él se muestra el proceso de obtención de los valores  $\delta_{F1}$  y  $\delta_{F2}$  para cada una de las señales observadas. La tabla 5 contiene el valor de los parámetros determinados tras la introducción de los datos obtenidos mediante el experimento en las ecuaciones anteriores.

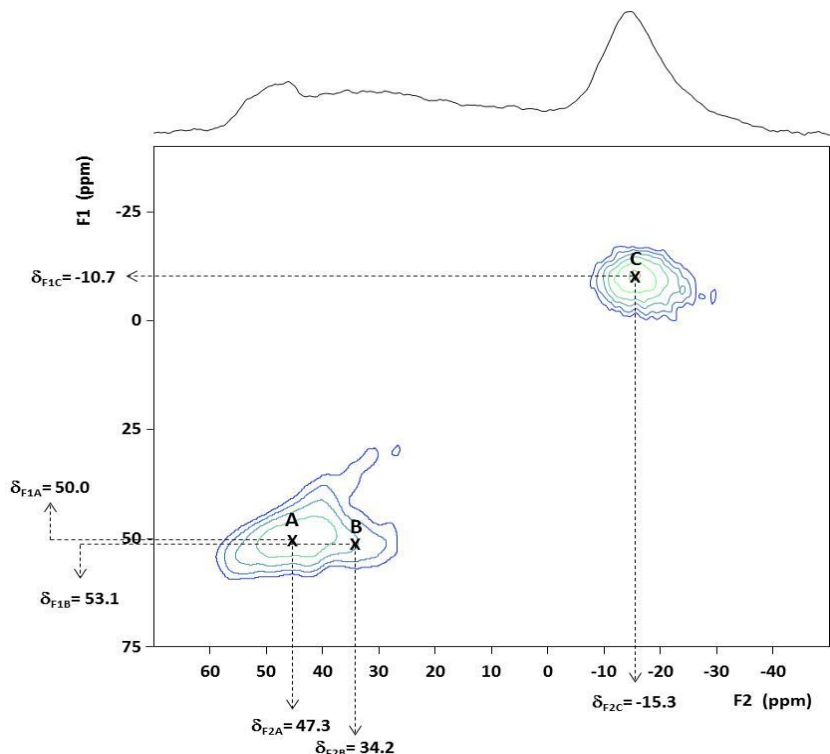


Fig. 11. Experimento de triple cuanto de <sup>27</sup>Al ejemplo.



Tabla 5. Valores de parámetros experimento  $^{27}\text{Al}$ -3QMAS mostrado en la fig.11.

Señal	$\delta_{F1}$	$\delta_{F2}$	$\delta_{ISO}$	$P_Q$
A	50.0	47.3	49.0	1.76
B	53.1	34.2	46.1	4.66
C	-10.7	-15.3	-12.4	2.30

### 2.8.2.2. Experimento $^{29}\text{Si}$ -INADEQUATE

Para establecer una mayor relación entre los datos de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido y la estructura tridimensional de las zeolitas se utilizó el experimento bidimensional  $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE para establecer las conectividades en una de las zeolitas pura sílice obtenidas en esta tesis doctoral.

El pulso empleado para este experimento se muestra en la fig. 11.

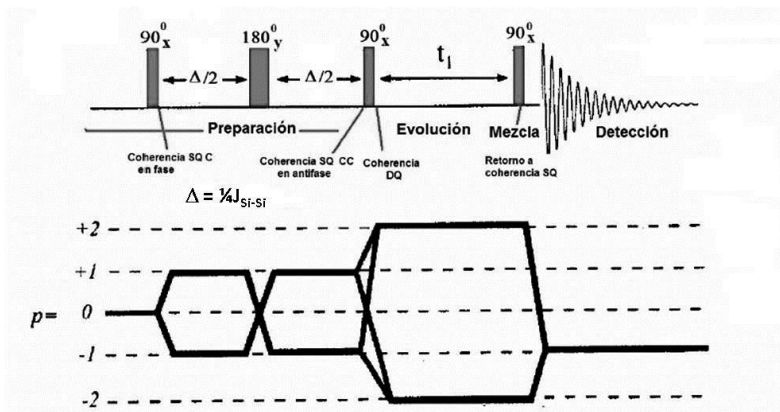


Fig. 12. Pulso empleado en el experimento  $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE.

La interpretación de los espectros 2D- $^{29}\text{Si}$ -INADEQUATE es algo más complicada que la de otros espectros bidimensionales. En la dimensión  $F_1$ , que corresponde a la evolución de las coherencias a doble cuanto (DQ), los picos cruzados aparecen a la suma de las frecuencias relativas de ambos espines en el sistema de coordenadas rotatorio, sin que exista un espectro 1D de referencia. Como a cada coherencia de DQ se corresponden 2 coherencias a simple cuanto, moviéndose a

### Capítulo 3

través de la horizontal se puede leer en  $F_2$  las frecuencias de los espines acoplados y que dan lugar a dicha coherencia a DQ.

En el espectro se observa la dimensión  $F_1$  que corresponde al DQ ( $\nu_A + \nu_B$ ), en esta escala no se obtiene representación espectral. Los picos de cruce aparecen en  $F_2$  a las frecuencias de resonancia de los silicios asociados al DQ. La interpretación se facilita por la existencia de una pseudodiagonal que une los centros de las líneas horizontales que ligan cada par de picos de cruce.

### 3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] *The Chemistry of Organophosphorus Compounds Vol. 3: Phosphonium salts, Ylids and Phosphoranes*, F.R. Hartley, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, **1994**.
- [2] V.P. Balema, J.W. Wiench, M. Pruski, V.K. Pecharski, *Chem. Commun.*, **2002**, 724.
- [3] E. Lifshin, *X-ray characterization of materials*, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- [5] W.D. Harkins, G. Kura, *Chem. Phys.*, **1943**, 11, 431.
- [6] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1983**, 16, 470.
- [7] J.R. Anderson, K.C. Pratt, en *Introduction to characterization and testing of catalyst*, Academic Press, Australia, **1985**, p. 353.
- [8] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofante, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 48, 133.
- [9] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **2002**.
- [10] E. M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymansky, *Adv. Chem. Series*, **1971**, 101, 201.
- [11] E.M. Flanigen, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Vol. 171 (Ed.: J.A. Rabo), ACS Monograph, **1976**, p. 81.
- [12] J.L.G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1990**, 57A, 1.
- [13] A.J.M. de Man, R.A. van Santen, *Zeolites*, **1992**, 12, 269.
- [14] K.A. Iyer, S.J. Singer, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12679.
- [15] H. Kessler, J.M. Chezeau, J.L. Guth, H. Strub, *Zeolites*, **1987**, 7, 360.
- [16] H. Kosslick, V.A. Tuan, R. Fricke, C. Pencker, W. Pilz, W. Sterek, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5678.
- [17] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 1401.
- [18] A. G. Pelmeshnikov, R.A. van Santen, J. Jänchen, E. Meijer, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11071.
- [19] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catal. Today*, **1996**, 27, 353.
- [20] M.S. Holm, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C.H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjorgen, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2009**, 356, 23.
- [21] P.A. Jacobs, C.F. Heylen, *J. Catal.*, **1974**, 34, 267.

- [22] P.K. Dutta, B. del Barco, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 354.
- [23] C.A. Emeis, *J. Catal.*, **1993**, 141, 347.
- [24] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **1971**, 22, 193.
- [25] J.W. Ward, *J. Catal.*, **1970**, 18, 248.
- [26] J. Datka, E. Tuznik, *Zeolites*, **1985**, 5, 230.
- [27] G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau, A.W. Chester, *Zeolites*, **1986**, 6, 14.
- [28] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckner, V. Patzelová, *Zeolites*, **1987**, 7, 11.
- [29] E. Loeffler, U. Lohse, Ch. Penker, G. Oehlman, L.M. Kustov, V.L. Zholobenko, V.B. Kazansky, *Zeolites*, **1990**, 10, 226.
- [30] M. Stöcker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 85, 429.
- [31] A.D.H. Clague, N.C.M. Alma, *Analytical NMR*, Wiley, J. and Sons, Chichester, **1989**.
- [32] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature*, **1958**, 182, 1659.
- [33] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature*, **1959**, 183, 1802.
- [34] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4889.
- [35] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 103, 4992.
- [36] E. Bourget-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, T. Des Courières, *Appl. Catal.*, **1991**, 72, 39.
- [37] G. Sastre, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 4916.
- [38] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2002**, 40, 70.
- [39] J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. von Bekkum, A.P.M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12842.

# Capítulo 4

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO  
DE TRI-ISOPROPILMETILFOSFONIO COMO ADE:**

**Estructura RTH**



## 1. CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO

La síntesis del yoduro de tri-isopropilmetilfosfonio se describe en el apartado 1.1.1.1. del Capítulo 3 de la presente tesis doctoral. A continuación se muestran los resultados del análisis químico (ver tabla 1) así como los correspondientes espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (figs. 1 y 2) del producto obtenido.

Tabla 1. Análisis químico del ADE.

	Experimental	Teórico
<b>C (%)</b>	39.5	39.8
<b>H (%)</b>	7.9	7.9
<b>P (%)</b>	10.2	10.3
<b>(C/P)</b>	10.1	10.0

La relación (C/P) determinada a partir de los resultados de análisis químico es prácticamente igual a la del yoduro de fosfonio que se pretendía sintetizar.

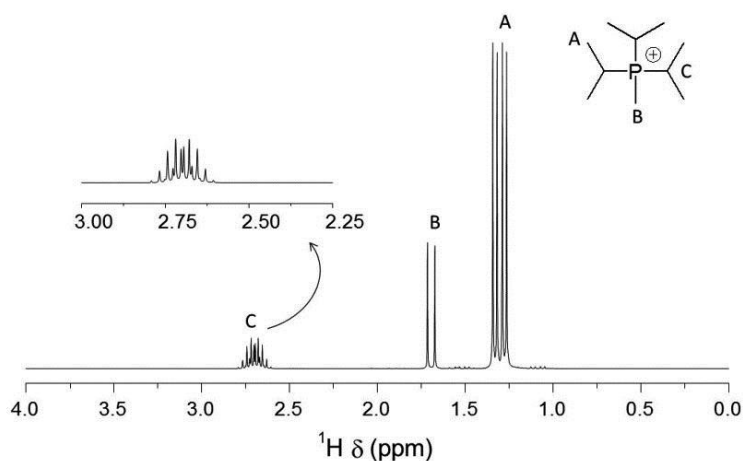


Fig. 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ADE disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (fig. 1) se aprecian 3 señales bien diferenciadas que se corresponden con los tres entornos en los que se hallan los átomos de H en esta sal de fosfonio. Estas señales están desdobladas con respecto a la multiplicidad esperada debido al acoplamiento  $J(\text{H},\text{P})$ , así por ejemplo, para la señal

## Capítulo 4

correspondiente al grupo metilo de los isopropilos (-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) se observa un doblete de dobletes (d-d) en vez de un único doblete que sería lo esperado. Los datos de todos los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y su asignación, así como de los valores del acoplamiento J(H,P) figuran en la tabla 2.

Tabla 2. Asignación de señales de RMN de <sup>1</sup>H.

	$\delta_H$ (ppm)	multiplicidad	J <sub>H-P</sub> (Hz)
H <sub>A</sub>	1.3	d-d	7.3
H <sub>B</sub>	1.7	d-s	12.4
H <sub>C</sub>	2.7	d-m	2.3

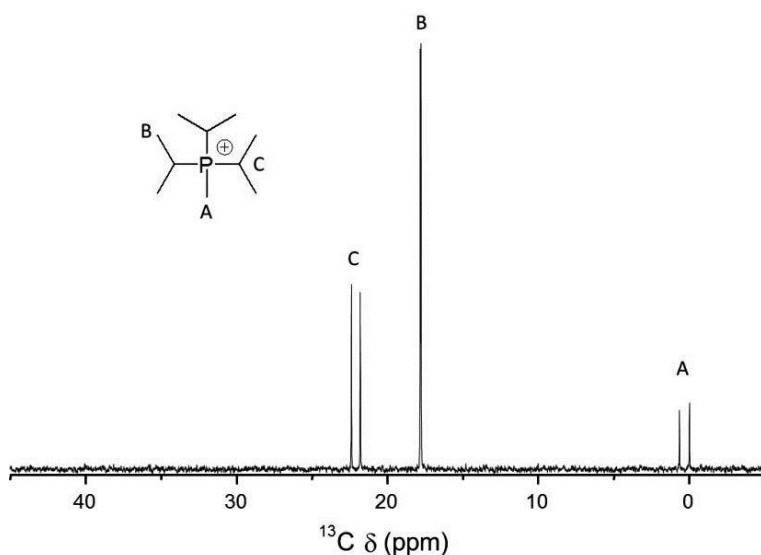


Fig. 2. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del ADE disuelto en D<sub>2</sub>O.

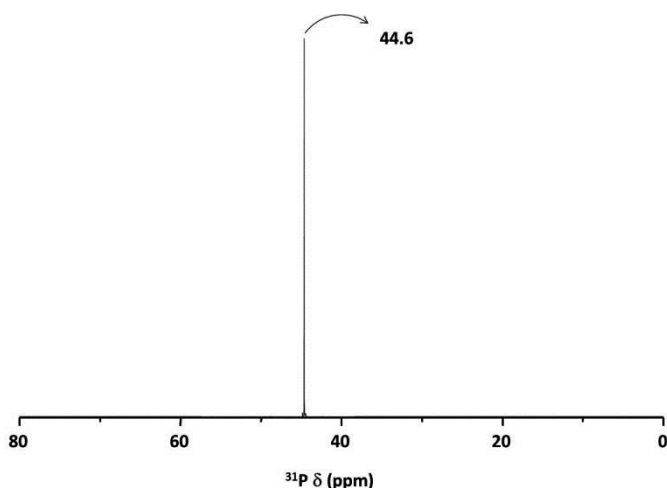
En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C se observan 3 señales, cada una correspondiente con los entornos en los que se encuentran los átomos de C en la molécula. Estas señales están desdobladas debido al acoplamiento J(C,P), el cual al tener un valor muy pequeño para los metilos del grupo isopropilo no se aprecia en la fig. 2 (asignación de señales). Los valores de desplazamientos ( $\delta$ ) y su asignación, así como el valor de los acoplamientos se muestran en la tabla 3.



Tabla 3. Asignación de señales de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	multiplicidad	$J_{\text{C-P}}$ (Hz)
$\text{C}_{\text{A}}$	0.5	d	52.3
$\text{C}_{\text{B}}$	18.0	d	3.4
$\text{C}_{\text{C}}$	22.5	d	44.8

A partir de todos los datos mostrados anteriormente y atendiendo al espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  mostrado en la fig. 3, en el que se observa una única señal de fósforo, se puede concluir que el producto sintetizado es el yoduro de triisopropilmetilfosfonio, el cuál una vez intercambiado a su forma hidróxido será empleado como ADE en la síntesis de zeolitas.

Fig. 3. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del ADE disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES

### 2.1. Zeolita RUB-13 (RTH)

La zeolita RUB-13 (estructura RTH) se sintetizó por primera vez como borosilicato utilizando la 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina como ADE, su estructura fue resuelta a partir de datos de difracción de rayos X sobre una muestra monocristalina<sup>[1]</sup> y pertenece al grupo espacial  $\text{C2/m}$ .

## Capítulo 4

La estructura de la zeolita RUB-13<sup>[2]</sup> se puede considerar que está construida por un apilamiento de cajas  $[4^45^4]$  formando columnas infinitas a lo largo del eje  $c$  (fig. 4a).

Estas columnas están conectadas a través de puentes de O en la dirección  $[001]$ , para así, formar láminas (fig. 4b), y éstas, a su vez, se unen en la dirección  $[010]$  a través de puentes de O adicionales construyéndose la red tridimensional de la zeolita RUB-13 (fig. 4c y 5).

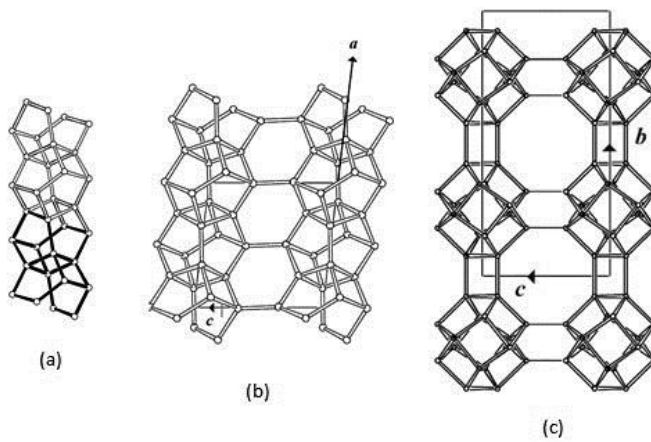


Fig. 4. Proceso de 'construcción' de la estructura RTH.

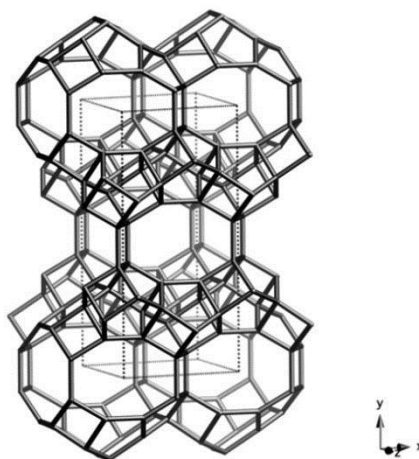


Fig. 5. Estructura tridimensional de la zeolita RTH.

La estructura tridimensional de la zeolita RUB-13 (RTH) está compuesta de canales rectos en las direcciones [100] y [001], que se cruzan y por lo tanto presenta un sistema de canales bidimensional. Dichos canales son accesibles a través de aperturas formadas por anillos de 8MR. El espacio vacío en la intersección de estos canales forma una cavidad  $[4^6 5^8 6^4 8^4]$  relativamente voluminosa (fig. 6).

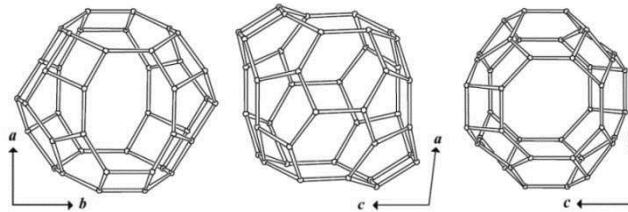


Fig. 6. Vista en las tres proyecciones espaciales de la cavidad presente en la RTH.

El número de posiciones cristalográficas en la estructura RTH así como la multiplicidad y conectividad de las mismas se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Multiplicidad y conectividades de cada uno de los sitios cristalográficos en la zeolita RTH.

$T_y$	Multiplicidad	Conectividad
$T_1$	8	$T_1+T_2+2T_3$
$T_2$	8	$T_1+2T_2+T_4$
$T_3$	8	$2T_1+2T_4$
$T_4$	8	$T_2+2T_3+T_4$

La síntesis de zeolita RTH pura sílice a partir de geles en los que solamente se introduce una fuente de Si sin añadir ningún heteroátomo es algo novedoso, pues hasta ahora, en los geles de síntesis se introducía  $H_3BO_3$  aunque el B no llegara a incorporarse de manera significativa en la red de la zeolita obtenida.<sup>[1]</sup>

## 2.2. Síntesis de RTH puramente sílicea

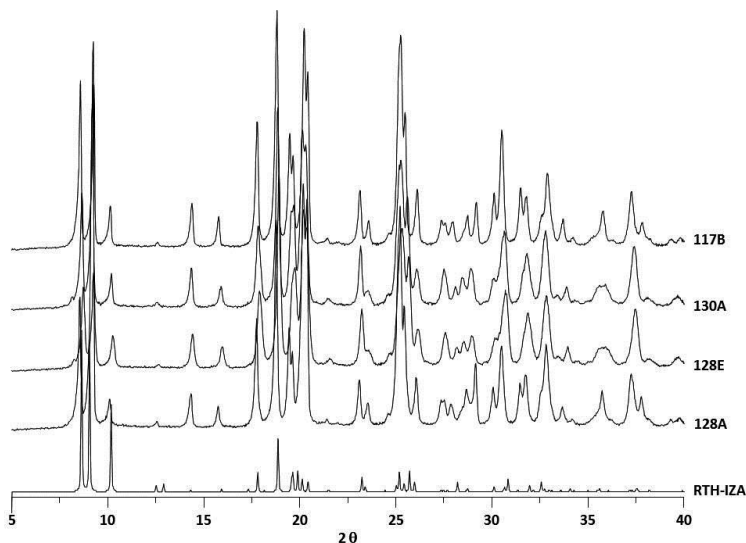
El estudio de condiciones de síntesis de zeolita RTH puramente sílicea empleando el catión tri-isopropilmetilfosfonio como ADE se muestra en la tabla 5. La composición general del gel de síntesis se puede expresar como:

**0.5 SDA(OH) : SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O : 0.5 HF**

Como se puede apreciar a partir de los datos que figuran en la tabla 5, ni la temperatura ni el tiempo de síntesis afectan de manera significativa en el producto cristalino obtenido, que en todos los casos es la estructura RTH.

**Tabla 5. Condiciones de síntesis empleando tri-isopropilmetilfosfonio como ADE.**

Experimento	x (H <sub>2</sub> O/Si)	T (°C)	T (días)	Producto
117B	3.5	175	7	RTH
117F	3.5	135	10	RTH
130A	7	175	5	RTH
128B	7	175	7	RTH
128C	7	150	10	RTH
128E	7	135	21	RTH
118B	10	175	7	Amorfo
118D	10	150	16	Amorfo
119B	15	175	7	Amorfo
119D	15	150	20	Amorfo
129A	15	135	10	Amorfo

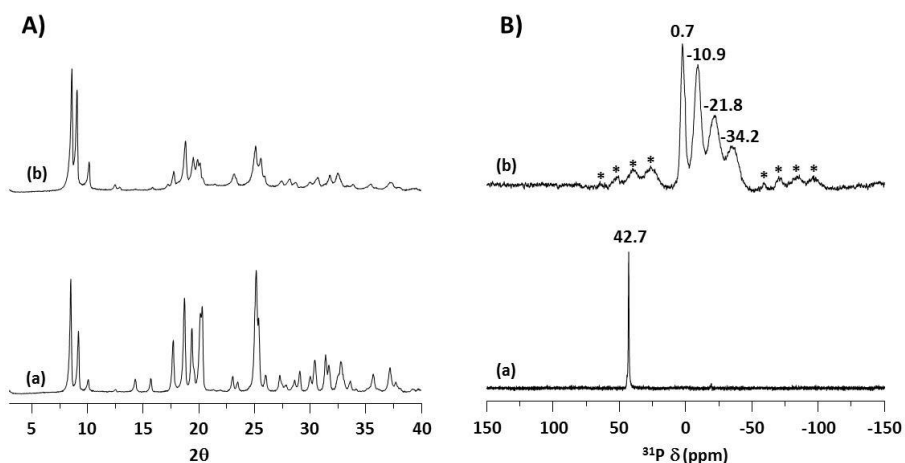


**Fig. 7. Difractogramas de rayos X de algunos de los materiales obtenidos a partir de los geles de síntesis preparados.**

En la fig. 7 se muestran los difractogramas de rayos X de alguna de las muestras obtenidas, así como el difractograma de rayos X calculado para una zeolita con estructura RTH (obtenido de la web de la International Zeolite Association; <http://www.iza-online.org>).

### 2.2.1. Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita

La calcinación del material a 750°C, aparentemente, no produce daño alguno en su estructura cristalina, según se concluye de los difractogramas de rayos X de ambos materiales mostrados en la fig. 8A.



**Fig. 8. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de (a) material SiO<sub>2</sub>-RTH sin calcinar y (b) material calcinado en aire a 750°C.**

Al observar los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de ambas muestras, se puede concluir que durante el proceso de calcinación en aire a 750°C el ADE no ha sido eliminado completamente del interior de la estructura, quedando en su interior especies de P responsables de las señales que aparecen en el espectro de la muestra calcinada (fig. 8B).

## Capítulo 4

Inicialmente, en el sólido sin calcinar aparece una señal a 42.7 ppm correspondiente a la señal del P del tri-isopropilmetilfosfonio empleado como ADE en el gel de síntesis (ver fig. 3 de este capítulo).

Una vez calcinada la muestra, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan cuatro señales bien diferenciadas (la señal a 0.7 ppm se puede asignar a la formación de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y a desplazamientos muy diferentes a los representativos para las sales de fosfonio<sup>[3]</sup> y en el rango característico de las especies de fosfato y polifosfatos.<sup>[4,5,6]</sup>

Los datos de análisis químico de ambas muestras (sin calcinar y calcinada) confirman la presencia de parte del P en el sólido tras el proceso de calcinación mientras que el C e H procedente del orgánico ha sido eliminado completamente de la muestra.

Tabla 6. Análisis químico de las muestras sin calcinar y calcinada de  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$ .

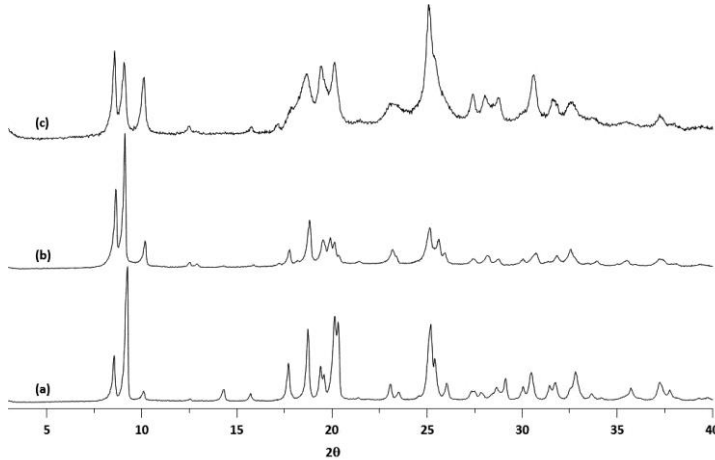
Muestra	C (%)	H (%)	P (%)	Si (%)	(C/P) <sub>AQ</sub>	(C/P) <sub>SDA</sub>	(Si/P)
$\text{SiO}_2\text{-RTH}$	10.31	2.07	2.68	39.99	9.9	10	16.5
$\text{SiO}_2\text{-RTH-cal}$	0	0	1.55	45.86	-	-	32.6

### 2.2.1.1. Lavado con disolución de acetato amónico 3M

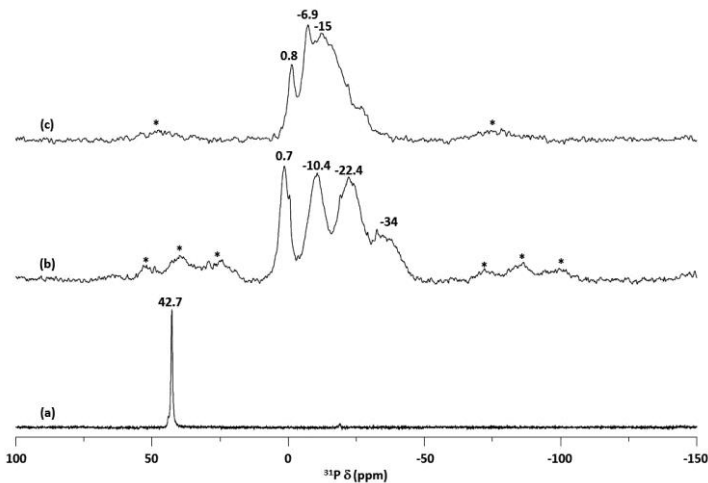
Se intentó eliminar los residuos de P ocluidos en la zeolita RTH mediante lavado del material con una disolución de acetato amónico 3M, el cuál ha sido empleado con éxito en la eliminación de fósforo en zeolitas de poro grande.<sup>[7]</sup> El procedimiento experimental se describe con detalle en el apartado 1.4.1.1. del Capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

Al observar los distintos difractogramas (fig. 9) de los materiales recuperados tras el proceso de calcinación-lavado se puede afirmar que la cristalinidad de la muestra de  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$  lavada disminuía de forma importante.

Así, en la fig. 9c se aprecia que la intensidad de los picos de difracción disminuye de manera importante a la vez que éstos se ensanchan en comparación con los materiales sin calcinar (fig. 9a) y calcinados en aire (fig. 9b).



**Fig. 9.** Difractogramas de rayos X muestras  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$  (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire a 750 °C y (c) lavada con disolución acetato amónico 3M.



**Fig. 10.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de las muestras (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire a 750 °C y (c) lavada con acetato amónico 3M. Los (\*) indican bandas de rotación.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del material lavado (fig. 10c) se puede observar que todavía queda P en la muestra. Al compararlo con el material calcinado (fig. 10b)

## Capítulo 4

se podría afirmar que el lavado produce una despolimerización de las especies de fósforo presentes tras la calcinación como indica el desplazamiento hacia campo más bajo de las señales observadas.

Para determinar exactamente la cantidad de P que quedaba en el material tras el lavado con acetato amónico 3M se realizó el análisis químico de los materiales (tabla 7), observándose una disminución en el contenido de P de en torno a un 63 %, pudiendo concluir que con este procedimiento no se alcanza el objetivo final que es la completa eliminación del ADE del interior del material.

Tabla 7. Contenido en P de los materiales.

Muestra	% P
SiO <sub>2</sub> -RTH	2.68
SiO <sub>2</sub> -RTH-cal	1.55
SiO <sub>2</sub> -RTH-cal-lv	0.99

### 2.2.1.2. Tratamiento térmico con H<sub>2</sub> a alta temperatura

Para intentar solventar el problema de la presencia de P ocluido en el interior del material, se llevó a cabo la eliminación del ADE en condiciones reductoras, empleando para ello una corriente de H<sub>2</sub> puro a alta temperatura (este proceso se describe detalladamente en el apartado 1.4.2 del Capítulo 3 de esta tesis doctoral.

Con ello se pretende conseguir una descomposición del ADE en especies volátiles a través de un proceso de hidrogenolisis como el mostrado en la fig. 11:

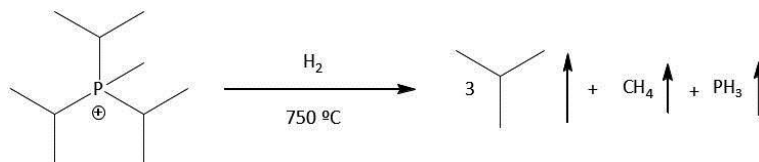
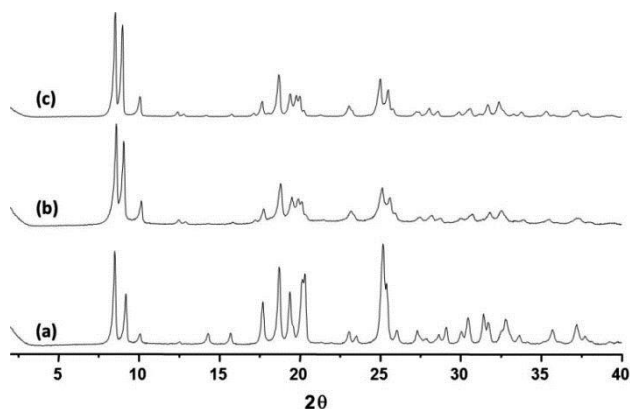


Fig. 11. Esquema de reacción de eliminación del ADE con el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

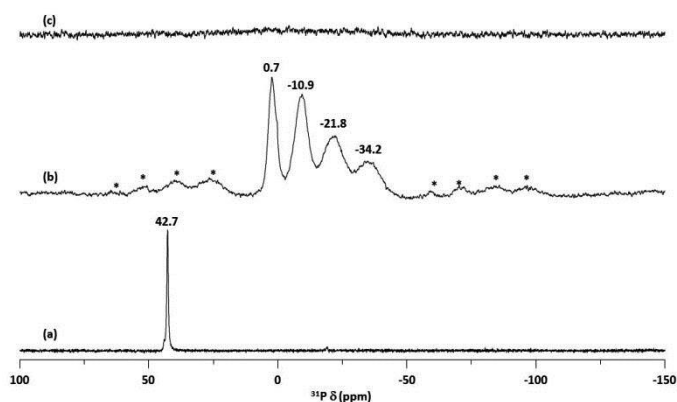




**Fig. 12.** Difractogramas de rayos X de los materiales (a) sin calcinar, (b) calcinado en aire a 750°C y (c) tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

El difractograma de rayos X del material una vez tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 12c) indica que la cristalinidad del material no se ve afectada por dicho tratamiento.

En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P del material tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 13c) no se observa señal de P o, si hubiese, es casi imperceptible en comparación con las de los materiales previos (figs. 13a y 13b). Mediante análisis químico del material (tabla 8) se puede afirmar el P ha sido eliminado en su práctica totalidad.



**Fig. 13.** Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de los materiales (a) sin calcinar, (b) calcinado en aire a 750°C y (c) tratado con H<sub>2</sub> a 750°C.

Tabla 8. Análisis químico de los materiales tratados.

Material	% P	% C
SiO <sub>2</sub> -RTH	2.61	10.12
SiO <sub>2</sub> -RTH-cal	1.49	0.003
SiO <sub>2</sub> -RTH-tH <sub>2</sub>	0.09	0.002

Se puede concluir de los datos mostrados anteriormente que mediante el tratamiento del material en corriente de H<sub>2</sub> a alta temperatura se consigue la deseada eliminación del catión organofosforado empleado como ADE y que queda ocluido en el interior de la zeolita.

### 2.2.2. Propiedades texturales de la SiO<sub>2</sub>-RTH

La presencia de P residual en el material calcinado en aire tiene también influencia en las propiedades texturales de los materiales. Así, en la fig. 14A se muestran las isotermas de adsorción de los materiales obtenidos tras la calcinación en aire como el obtenido tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura; el área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el material calcinado es de 0.009 m<sup>2</sup>/g mientras que para el material tratado en H<sub>2</sub> a alta temperatura tiene un valor de 420 m<sup>2</sup>/g, lo que claramente indica que la presencia de fósforo en el interior de los materiales obstruye el acceso a las cavidades del material.

La adsorción de Ar del material tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 14B) nos da la distribución de diámetro de microporo empleando para ello el formalismo de Hovarth-Kawazoe. Así, se puede observar una estrecha distribución de poro centrada en torno a 5.2 Å, valor acorde con una zeolita con canales de 8 MR como lo es la RTH. El volumen total de microporo es de 0.20 cm<sup>3</sup>/g.

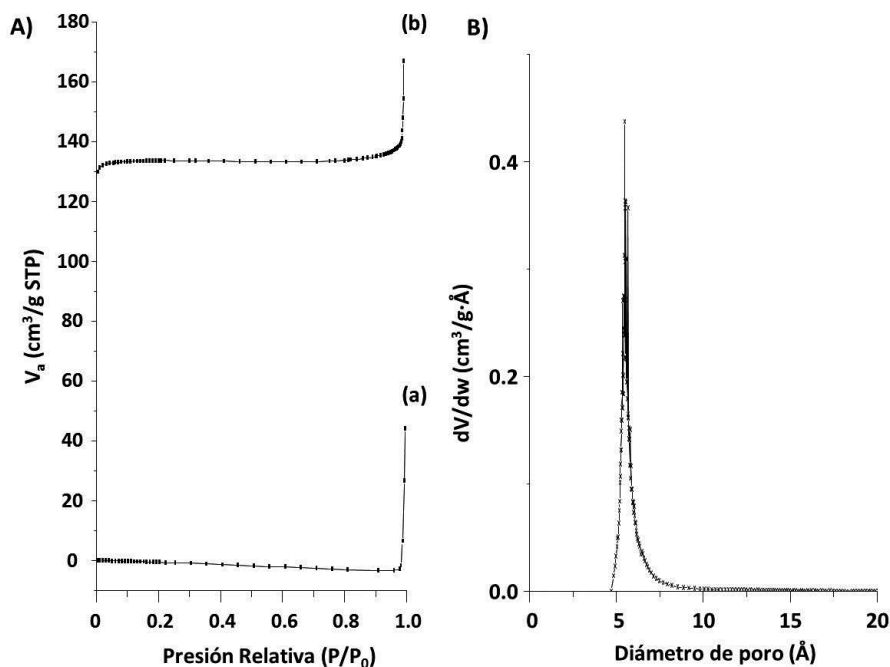


Fig. 14. A) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de (a) SiO<sub>2</sub>-RTH calcinada en aire y (b) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura, y B) distribución de poro de la zeolita tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura determinada por adsorción de Ar.

### 2.3. Estudio de RMN de la muestra RUB-13 pura sílice

#### 2.3.1. Estabilidad del Agente Director de Estructura

En primer lugar se comprobó que el hidróxido de tri-isopropilmetilfosfonio no había sufrido ningún tipo de transformación durante el proceso de cristalización.

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C de la fig. 15A se pueden apreciar 3 señales cuyos desplazamientos químicos son muy parecidos a los del ADE en disolución. En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P (fig. 15B) se aprecia una única señal al igual que para el ADE en disolución; esto, junto con los datos de análisis químico mostrados en la tabla 6, que confirman que la relación (C/P) en el sólido sin calcinar es la misma que existe en el ADE, nos lleva a afirmar que el catión tri-isopropilmetilfosfonio no sufre alteración alguna durante el proceso de cristalización de los materiales.

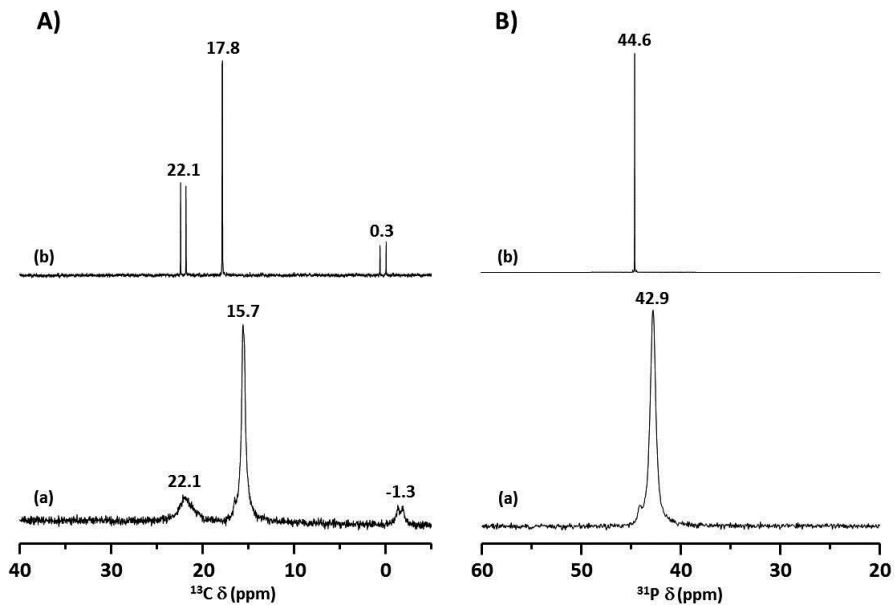


Fig. 15. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita  $\text{SiO}_2$ -RTH sin calcinar y (b) ADE en disolución.

En la fig. 16 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la muestra sin calcinar de  $\text{SiO}_2$ -RTH. En él, se puede apreciar una única señal a -71.8 ppm, lo cual indica que todos los aniones  $\text{F}^-$  se encuentran en el mismo entorno, y que muy probablemente, como se ha demostrado para otras zeolitas,<sup>[8,9,10]</sup> ha de ser en el interior de las cajas más pequeñas que existen en la estructura, que en el caso de la RTH son las unidades  $[4^45^4]$ .

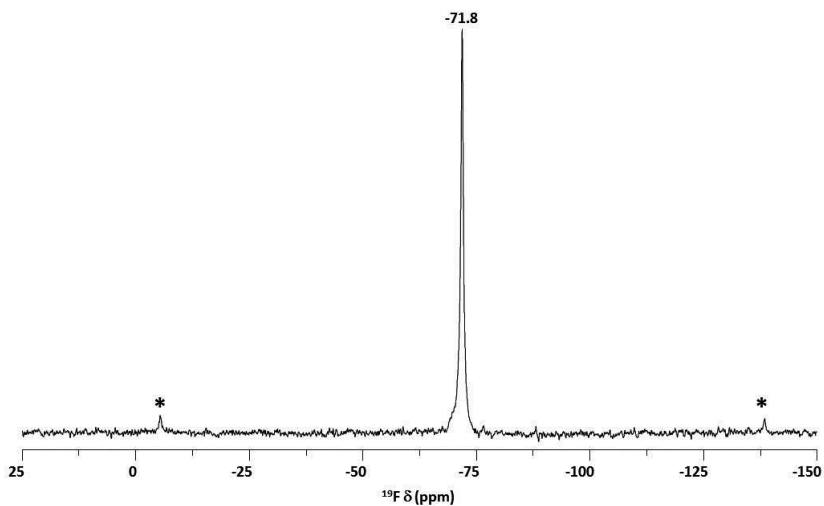


Fig. 16. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la muestra de  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$  sin calcinar. (\*) bandas de rotación.

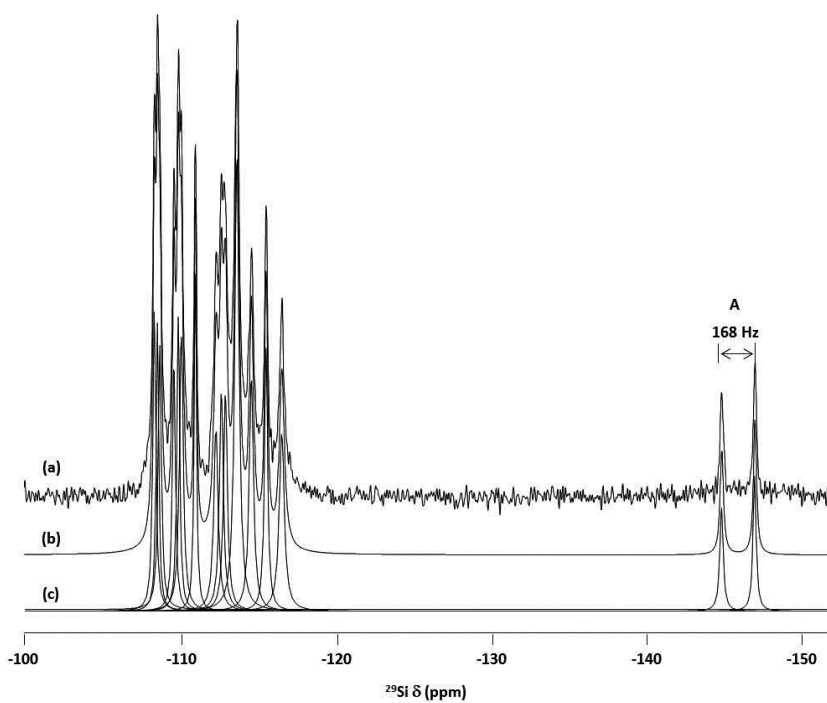


Fig. 17. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$  sin calcinar (a) experimental (b) simulado y (c) deconvolución de las señales.

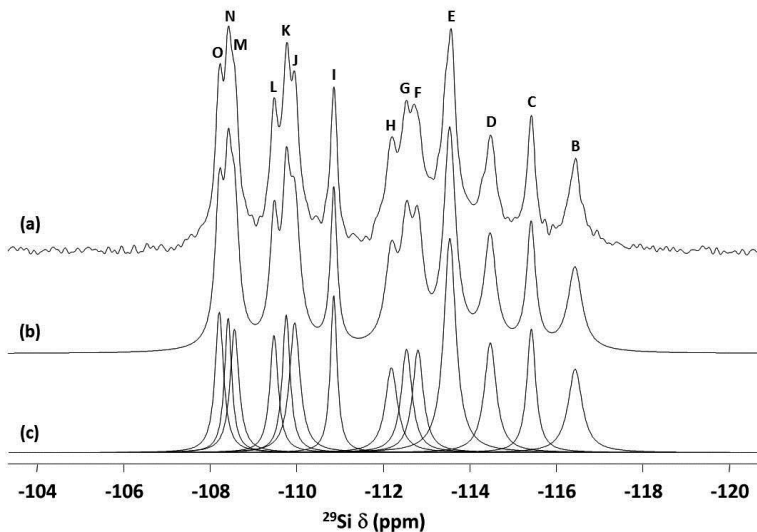


Fig. 18. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$  ampliado en la zona de especies Q<sup>4</sup>.

Tabla 9. Resultados de la deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-RTH}$ .

Señal	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	Int. Rel.
A	-145.8	1
B	-116.4	1
C	-115.4	1
D	-114.5	1
E	-113.5	2
F	-112.8	1
G	-112.5	1
H	-112.2	1
I	-110.8	1
J	-110.0	1
K	-109.8	1
L	-109.5	1
M	-108.6	1
N	-108.4	1
O	-108.2	1

Teniendo en cuenta la estructura de la RTH<sup>[2]</sup> cabría esperar que en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  apareciesen solamente 4 señales correspondientes a cada uno de los sitios cristalográficos ( $T_\gamma$ ) existentes en la estructura (ver tabla 4). Sin

embargo, como se puede apreciar en las figs. 17 y 18 esto no es así, y se pueden identificar con claridad hasta 15 señales diferentes (que tras la deconvolución de las mismas integrarían para 16 silicios diferentes) en la región comprendida entre -108 y -150 ppm, correspondiente a la zona en la que aparecen las especies  $Q^4, Si(4Si)^{[11]}$  y la señal del silicio pentacoordinado,<sup>[12,13]</sup> la cual, aparece como un doblete debido al acoplamiento  $J(F-Si)$  centrado en torno a -146 ppm y con una constante de acoplamiento de 165 Hz.

La existencia del cuádruple de señales de las esperadas en el espectro de RMN de  $^{29}Si$  indica que la simetría de la estructura RTH en la muestra sin calcinar es menor que la esperada para dicha estructura.

Este elevado número de señales se atribuye a que los aniones  $F^-$ , en este caso, se encuentran localizados en sitios determinados de Si en la estructura,<sup>[14]</sup> ocupando  $\frac{1}{4}$  de una posición cristalográfica (distinguiéndose entre unos átomos de silicio y otros en la estructura) disminuyendo por tanto la simetría real del material.

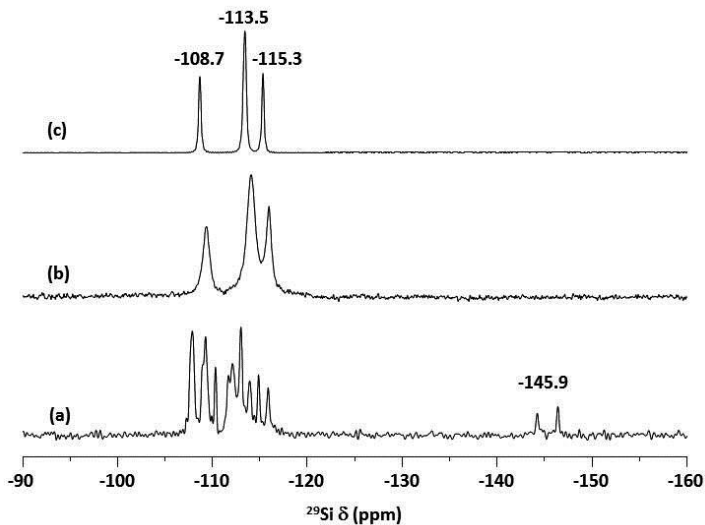


Fig. 19. Espectros de RMN de  $^{29}Si$  de (a) zeolita  $SiO_2$ -RTH sin calcinar, (b) zeolita calcinada en aire a 750 °C y (c) zeolita tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

## Capítulo 4

La fig. 19 muestra los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras sin calcinar y muestras calcinadas en aire y tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura. Como se puede apreciar, una vez tratada la zeolita e independientemente del método empleado para la eliminación del ADE, se observan únicamente 3 señales con intensidades relativas 1:2(1+1):1, tal y como cabría esperar para una zeolita con estructura RTH.

Esto es debido a que el anión fluoruro es eliminado de la estructura durante el tratamiento térmico, y como consecuencia de su desaparición la estructura vuelve a recuperar la simetría  $c2/m$  esperada para esta zeolita.

### 3. INCORPORACIÓN DE HETEROÁTOMOS EN EL GEL DE SÍNTESIS

#### 3.1. Adición de Germanio (Ge)

Se adicionó  $\text{GeO}_2$  como fuente de Ge a los geles de síntesis ya que es conocido que el Ge favorece la formación de unidades con anillos muy tensionados como 3 MR, D3R o D4R y, frecuentemente, su incorporación ha dado lugar a la formación de nuevas zeolitas.<sup>15</sup> Se prepararon geles de síntesis cuya composición molar final fue:

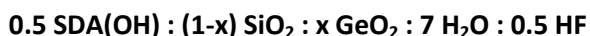


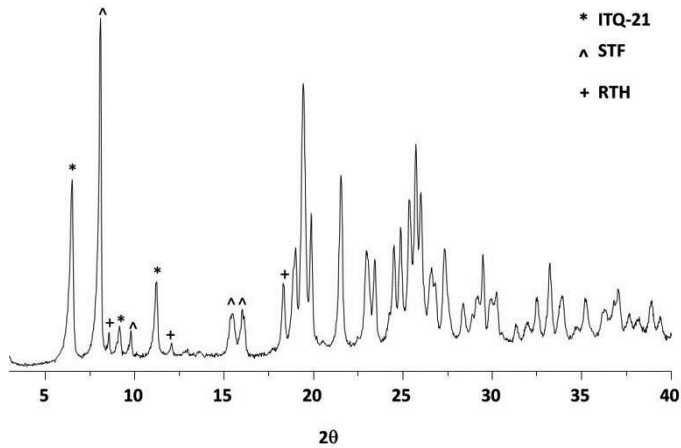
Tabla 10. Síntesis llevadas a cabo con Ge.

Muestra	x	R (Si/Ge) <sub>GEL</sub>
174	0.5	1
131	0.222	3.5
138	0.167	5
231	0.118	7.5

Para todos los geles preparados se estudiaron 3 temperaturas diferentes de cristalización. Una vez recuperados los materiales obtenidos a partir de los geles de síntesis preparados, se puede concluir que al añadir Ge a éstos se obtienen mezclas de tres fases cristalinas diferentes (ITQ-21, STF y RTH).

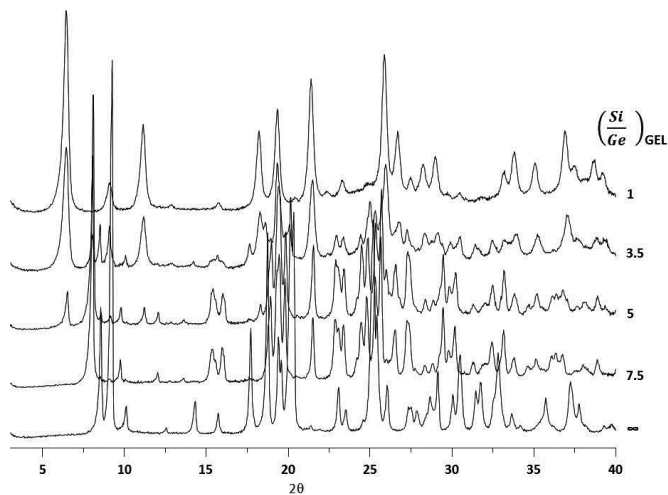


En la fig. 20 se muestra el difractograma de rayos X de uno de los materiales obtenidos a partir del gel con relación  $(Si/Ge) = 5$ , en el cual coexisten las tres fases cristalinas de las que se ha hablado anteriormente.

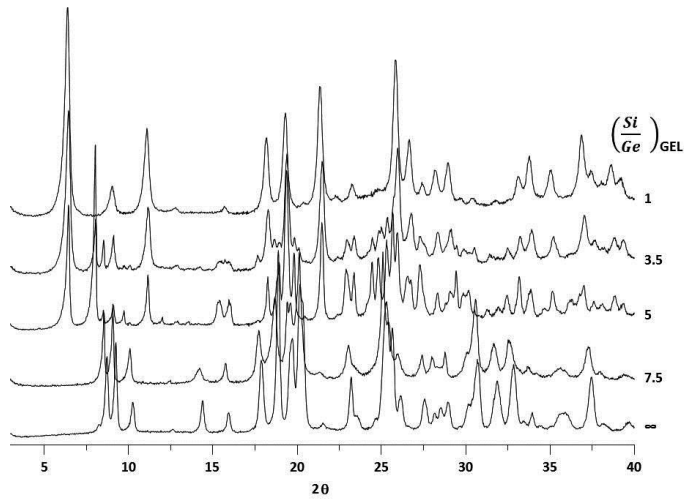


**Fig. 20.** Difractograma de rayos X del material obtenido a partir del gel de relación  $(Si/Ge) = 5$  en el que se indican los picos correspondientes a las diferentes fases cristalinas que aparecen.

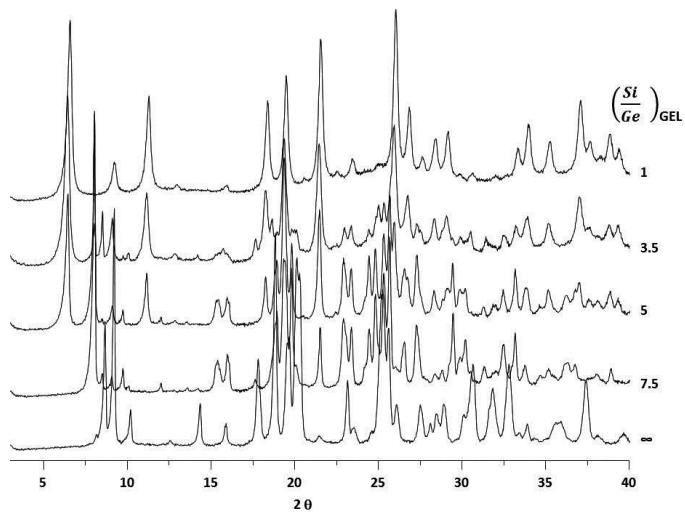
Los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos para cada temperatura a partir de los geles preparados se muestran en las figs. 21, 22 y 23.



**Fig. 21.** Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a 175°C a partir de cada uno de los geles preparados.



**Fig. 22.** Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a 150°C a partir de cada uno de los geles preparados.



**Fig. 23.** Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a 135°C a partir de cada uno de los geles preparados.

Como se puede observar en las figuras anteriores, a medida que aumenta la cantidad de germanio en los geles, la fase predominante es la ITQ-21, para acabar siendo la única fase cristalina existente para las síntesis con  $(Si/Ge)_{GEL} = 1$ .

Para las síntesis con bajo contenido en Ge, se obtienen mezclas de zeolitas RTH y STF principalmente. A temperaturas altas (fig. 21) la proporción de ITQ-21 con respecto a las otras dos estructuras, es menor en las mezclas con igual contenido en Ge.

### 3.2. Adición de Aluminio (Al)

Una vez estudiado el efecto director de estructura del hidróxido de triisopropilmetilfosfonio en la obtención de materiales con estructura RTH en geles puramente silíceos, se estudió la incorporación isomórfica de Al en la red de esta zeolita, algo que ya se había conseguido con anterioridad, para concentraciones no muy altas de aluminio, en el material denominado SSZ-50.<sup>[16,17]</sup>

Para ello se adicionó Al en forma de isopropóxido de aluminio a los geles de síntesis. En la tabla 11 se muestran las composiciones molares de los diferentes geles preparados:

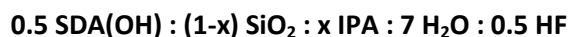


Tabla 11. Composición en aluminio de los geles estudiados.

Síntesis	x (IPA)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>
Al-RTH-7.5	0.118	7.5
Al-RTH-15	0.0625	15
Al-RTH-25	0.038	25
Al-RTH-35	0.028	35
Al-RTH-50	0.02	50
Al-RTH-100	0.01	100

Las condiciones de síntesis fueron idénticas a las empleadas para la síntesis de RTH puramente silícea, y la cristalización de las muestras seguía el mismo patrón que para los materiales anteriores. La estructura RTH se ha obtenido en todo el rango de temperaturas estudiadas, observándose que el tiempo necesario para su cristalización se alarga al disminuir la temperatura y aumentar la cantidad de aluminio

#### Capítulo 4

adicionado a los geles. La relación (Si/Al) máxima empleada en los geles y de la que se obtuvo zeolita RTH fue de 15, para mayores concentraciones de aluminio solo se obtuvo sólidos amorfos.

Tabla 12. Geles preparados y materiales obtenidos.

Experimento	H <sub>2</sub> O/(Si+Al)	T (°C)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	t (días)	Producto
149a	7	175	25.3	9	RUB-13
149f	7	135	25.3	13	RUB-13
167c	7	150	35	10	RUB-13
167e	7	135	35	12	RUB-13
169c	7	150	15	15	RUB-13
169e	7	135	15	20	RUB-13
182a	7	175	7.5	15	Amorfo
182c	7	150	7.5	23	Amorfo
182f	7	135	7.5	40	Amorfo

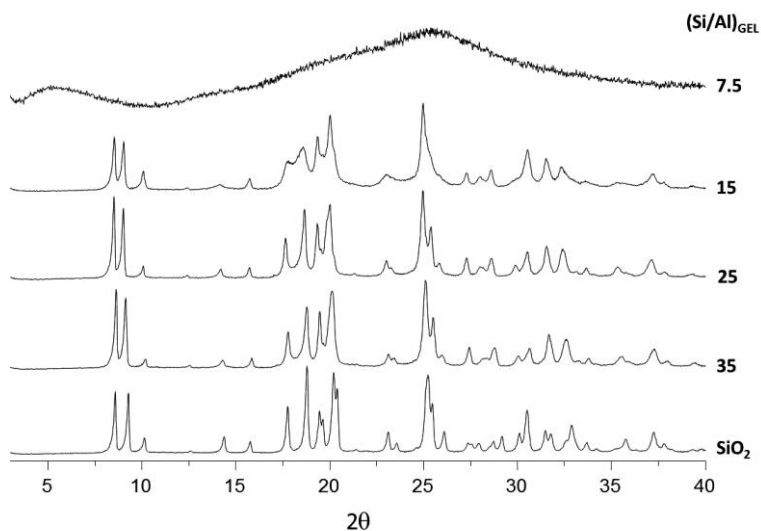


Fig. 24. Difractogramas de rayos X de alguno de los sólidos obtenidos a partir de los geles estudiados.

En la fig. 24 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras representativas obtenidas a partir de geles con distinta relación Si/Al. Se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de aluminio en el gel se produce un

ensanchamiento de los picos de difracción y desplazamientos de éstos hacia  $2\theta$  menores. El gel de relación (Si/Al) = 7.5 sólo dio lugar a la formación de sólidos amorfos en todo el rango de temperaturas y tiempos de cristalización estudiados.

### 3.2.1. Estudio por Resonancia Magnética Nuclear de la zeolita Al-RTH

Al igual que para los materiales RTH obtenidos como pura sílice, se determinó la estabilidad del ADE ocluido en el interior de la zeolita obtenida. Para ello, se compararon los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$  de una de las zeolitas Al-RTH sintetizadas con los del ADE en disolución (fig. 25), en todos los casos el número de señales era coincidente y los desplazamientos químicos de éstas eran muy parecidos entre los materiales y el catión en disolución.

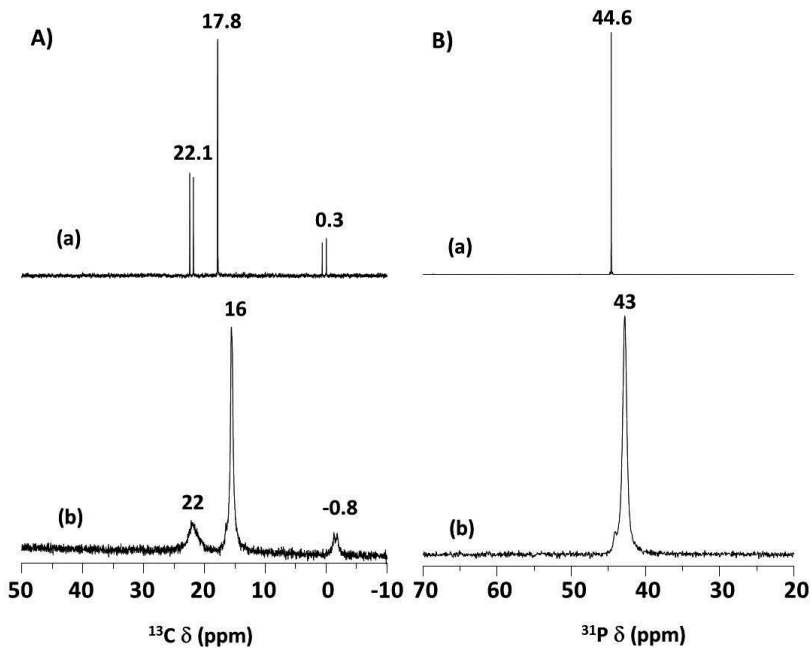


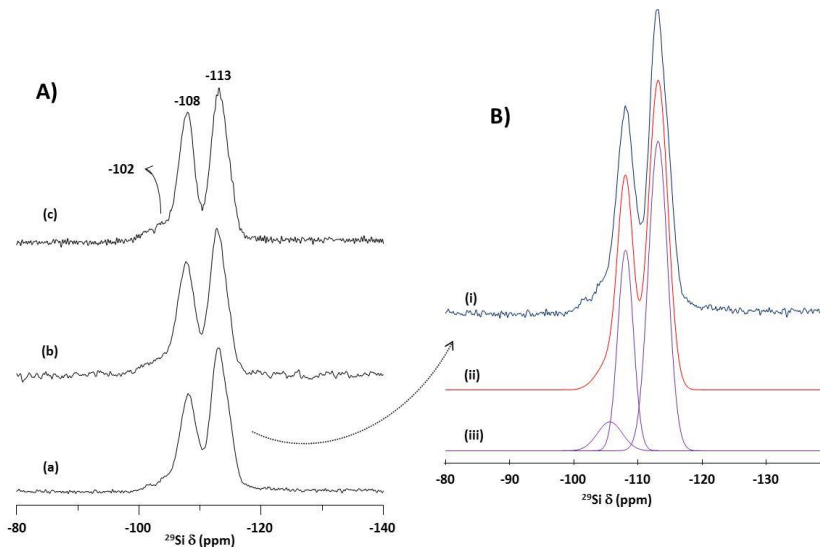
Fig. 25. Espectros de RMN de A)  $^{13}\text{C}$  y B)  $^{31}\text{P}$  de (a) ADE en disolución y (b) material Al-RTH-35.

## Capítulo 4

En la fig. 26A se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de tres de las muestras sin calcinar de Al-RTH con diferente contenido en Al. En ella, se aprecian señales claramente definidas a -108 y -113 ppm.

La señal a campo más alto (-113 ppm) se asigna a especies de silicio rodeadas de 4 átomos de Si en la 2ª esfera de coordinación  $\text{Q}_4(0\text{Al})$ , mientras que la señal a -108 ppm se podría asignar a átomos de Si rodeados en su segunda esfera de coordinación por 3 Si y 1 Al  $\text{Q}_3(1\text{Al})$ . Es importante señalar que la intensidad de esta última señal (-108 ppm) disminuye a medida que la relación (Si/Al) aumenta como cabría esperar. Por último, la señal a -102 ppm se asigna a átomos de Si con dos átomos de Al en la 2ª esfera de coordinación ( $\text{Q}_2(2\text{Al})$ ).

Si la anterior asignación es correcta, podría determinarse la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$  para cada uno de los materiales representados a partir de las intensidades relativas de las señales que aparecen en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .



**Fig. 26. A) Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas (a) Al-RTH-35, (b) Al-RTH-25 y (c) Al-RTH-15. B) Deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del material Al-RTH-35 donde, (i) espectro experimental, (ii) espectro simulado y (iii) deconvolución de las diferentes señales.**

En la fig. 26B se muestra la deconvolución realizada para el material Al-RTH-35. La determinación de la relación  $(Si/Al)_{RMN}$  se realiza utilizando la siguiente expresión:<sup>[18]</sup>

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{RMN} = \frac{\sum_0^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_0^4 0.25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)}}$$

En la tabla 13 se muestran los valores de desplazamiento químico e intensidades obtenidos mediante la deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}Si$  de la zeolita Al-RTH-35 junto con el valor calculado para la relación  $(Si/Al)_{RMN}$ .

**Tabla 13. Datos de la simulación del espectro de RMN de  $^{29}Si$  para la muestra Al-RTH-35.**

Señal	Área (%)
-105.6	7.4
-108.1	31.7
-113.2	60.9
$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{RMN}$	8.61

**Tabla 14. Relaciones  $(Si/Al)$  determinadas mediante RMN de  $^{29}Si$  y análisis químico para los materiales estudiados.**

Material	$(Si/Al)_{RMN}$	$(Si/Al)_{AQ}$
Al-RTH-35	8.6	22.9
Al-RTH-25	7.0	18.5
Al-RTH-15	6.9	12.9

Como se observa en la tabla 14 hay una clara disparidad entre los valores de las relaciones  $(Si/Al)_{RMN}$  calculadas a partir de los diferentes espectros de RMN de  $^{29}Si$  y los valores reales obtenidos a partir de los datos de análisis químico. La explicación a esta diferencia está en la naturaleza de las diferentes señales de los espectros; anteriormente se supuso que las dos resonancias a campo más bajo (-102 y -108 ppm) se correspondían con entornos de Si con Al en la 2ª esfera de coordinación, esta suposición es errónea ya que las relaciones  $(Si/Al)$  determinadas para los 3 materiales son mucho más bajas que las reales, teniendo que asumir que en las diferentes resonancias hay una componente debida a especies  $Q_4(Si(OAl))$  y  $Q_3(Si(OH))$ .

En la fig. 27 se representan los espectros de RMN de  $^{19}F$  de las muestras de Al-RTH sintetizadas junto con el de la muestra  $SiO_2$ -RTH; se observa un ensanchamiento del desplazamiento de la señal con respecto a la obtenida para la

## Capítulo 4

muestra de  $\text{SiO}_2$ -RTH, esto puede ser debido a la progresiva deslocalización del anión  $\text{F}^-$  en la estructura debida a la incorporación de Al.

Es de destacar, que la intensidad de la señal de flúor disminuye a medida que aumenta el contenido en Al en la muestra. Este resultado se puede entender ya que según aumenta la cantidad de Al en la red menos aniones  $\text{F}^-$  son necesarios para compensar las cargas positivas del ADE que se compensan con la deficiencia de carga generada por la presencia del Al en red. Como se refleja en las tablas 15 y 16, toda la carga positiva del catión fosfonio es compensada por Al para una relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ICP}} = 12.9$  momento en el que no es necesario el anión  $\text{F}^-$  como anión compensador de carga al alcanzar una relación  $(\text{Al}/\text{P})$  igual a 1.

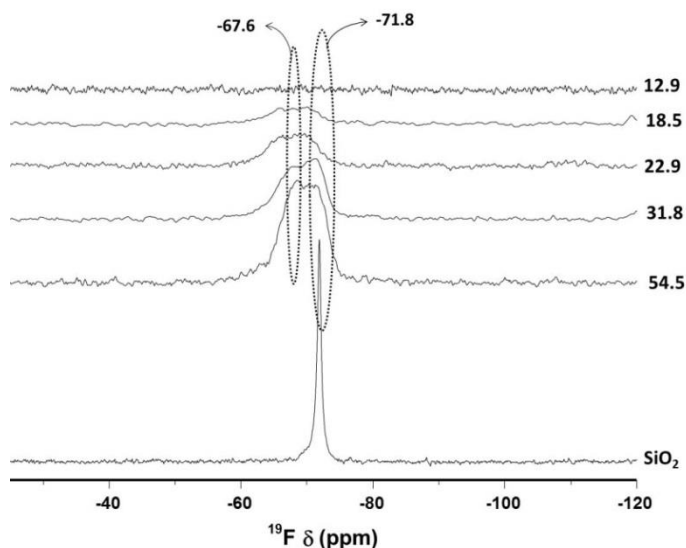


Fig. 27. Resonancia de  $^{19}\text{F}$  de las diferentes Al-RTH sintetizadas.

Tabla 15. Contenido en Al, P y F de las zeolitas Al-RTH sintetizadas.

Muestra	Si (%)	Al (%)	P (%)	F(%)	Rel (Al/P)
Al-RTH-100	37.58	0.66	2.51	1.29	0.30
Al-RTH-50	38.59	1.16	2.85	1.17	0.47
Al-RTH-35	38.14	1.56	2.71	0.70	0.66
Al-RTH-25	37.32	1.98	2.76	0.33	0.82
Al-RTH-15	37.15	2.43	2.71	0	1.01



En la fig. 28 se representa la variación de la cantidad de flúor con el contenido de aluminio en la red de las zeolitas Al-RTH sintetizadas (ver datos en tabla 16). Se observa que a medida que variamos la relación (Si/Al) en los materiales, los puntos extremos de la gráfica representada se corresponden con la muestra puramente silíceas en la que se halla la cantidad máxima de aniones fluoruro y la muestra con mayor contenido en Al, en la cual no está presente el flúor.

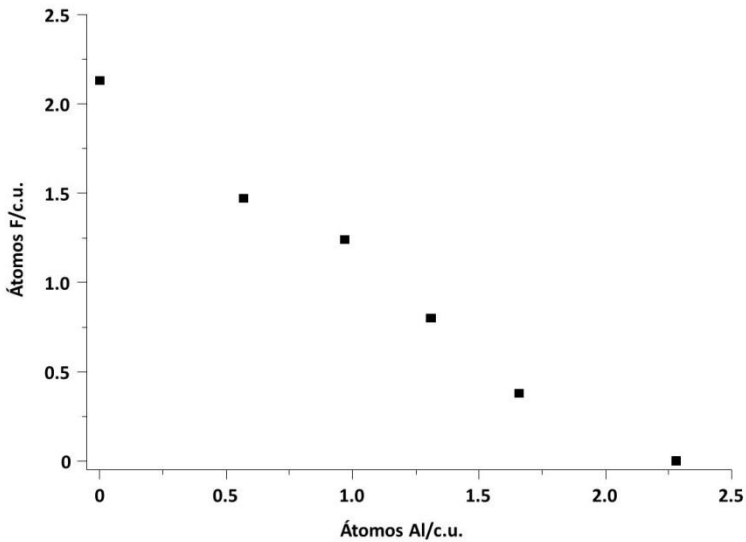


Fig. 28. Variación de los átomos de flúor (F) y aluminio (Al) por celda unidad (c.u.) en las Al-RUB-13 sintetizadas.

Tabla 16. Cantidades de Al y F en para cada una de las muestras de Al-RTH estudiadas.

Material	(Si/Al) <sub>ICP</sub>	Al/c.u.	F/c.u. <sup>(b)</sup>
Al-RTH-15	12.9	2.28	0
Al-RTH-25	18.5	1.66	0.38
Al-RTH-35	22.9	1.31	0.8
Al-RTH-50	31.8	0.97	1.24
Al-RTH-100	54.5	0.57	1.47
SiO <sub>2</sub> -RTH	∞	0	2.13

(b) calculados a partir de una muestra de Polimorfo C patrón con un contenido de F del 1.27% como se indica en el Procedimiento Experimental.

## Capítulo 4

### 3.2.2. Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita

Al igual que para los materiales SiO<sub>2</sub>-RTH, para la eliminación del ADE ocluido en el interior de los materiales Al-RTH, éstos fueron sometidos a dos tratamientos diferentes:

- a) Calcinación en aire a 750°C y posterior lavado con disolución de acetato amónico 3M.
- b) Tratamiento del material con H<sub>2</sub> a alta temperatura (750°C).

Las muestras se calcinaron a 750°C en aire; el análisis del contenido en P de las zeolitas calcinadas (tabla 19) muestra que prácticamente todo el P quedaba en el interior de éstas en comparación con las muestras sin calcinar.

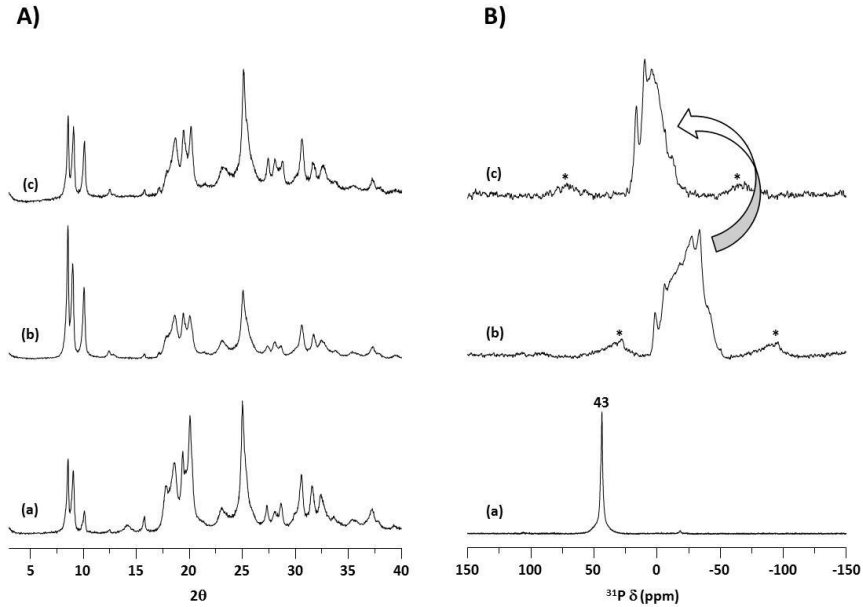
Las muestras calcinadas en aire, fueron posteriormente lavadas con una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>Ac 3M, tal y como se ha descrito para las muestras puramente síliceas, comprobándose nuevamente que la mayor parte del P no era eliminado de su interior (tabla 19).

Para eliminar el P del ADE empleado se llevaron a cabo tratamientos a 750°C en atmósfera de H<sub>2</sub> para favorecer la hidrogenolisis del catión y evitar la oxidación del mismo, la cual daría lugar a especies fosfato. Se comprobó que este tratamiento permite eliminar casi todo el P de la muestra de Al-RTH (ver tabla 19).

La fig. 29A muestra los difractogramas de rayos X de los materiales sin calcinar, calcinados y posteriormente lavados con acetato amónico 3M, mientras que en la fig. 29B se representan los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de estos materiales.

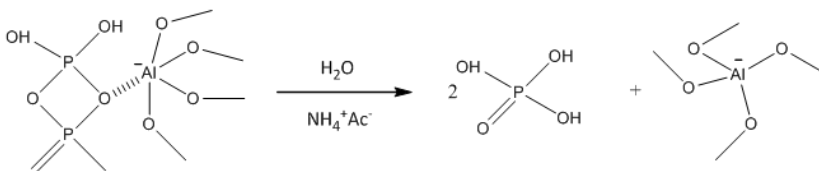
En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la muestra calcinada y de la muestra lavada se aprecia con claridad la existencia de especies de fósforo residual en ambos materiales, aunque se observa un claro desplazamiento de las señales de resonancia hacia campo más bajo, lo que indicaría que si bien el fósforo no ha sido eliminado

completamente mediante el lavado del material calcinado, sí que se ha producido un proceso de despolimerización de las especies de fósforo ocluidas en el interior de las cavidades de las zeolitas Al-RTH calcinadas.

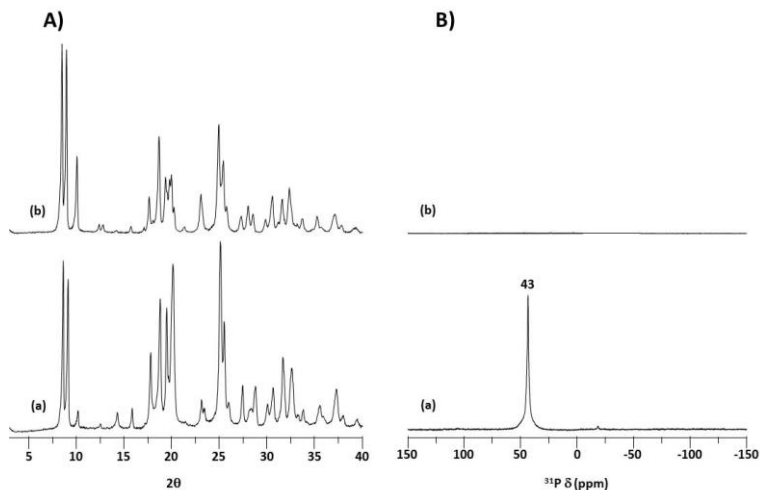


**Fig. 29. A) Difractogramas de rayos X materiales Al-RTH-25 y B) Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita Al-RTH-25- (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire y (c) lavada con disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.**

La formación de estas especies despolimerizadas de polifosfatos va acompañada por una pérdida de cristalinidad que se atribuye a la reacción del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con la sílice de la zeolita, ya que el ácido fosfórico es empleado como disgregante en el análisis químico de silicatos.<sup>[19]</sup>



**Fig. 30. Esquema del posible proceso de despolimerización de las especies de P con el lavado con acetato amónico 3M.**



**Fig. 31. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de la zeolita Al-RTH-35 (a) sin calcinar, (b) tratada en H<sub>2</sub> a alta temperatura.**

El tratamiento del material con H<sub>2</sub> a alta temperatura no afecta a la cristalinidad de la muestra según se aprecia en los difractogramas de rayos X de los sólidos con distintos contenidos en Al, incluso parece que en las muestras tratadas con hidrógeno mejoran la resolución de algunas de las difracciones del material según se puede observar en la fig. 31A.

Los materiales han sido estudiados por resonancia de <sup>31</sup>P, cuyos datos se presentan en la fig. 31B. Allí se muestra con claridad la eliminación en la práctica totalidad del P contenido en el interior de la zeolita tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Por tanto, se puede concluir de los resultados anteriores, que la reducción del agente orgánico ocluido con H<sub>2</sub> a elevada temperatura es el método más indicado para eliminar completamente el P proveniente del ADE, tal y como ocurre con la muestra de SiO<sub>2</sub>-RTH.

### 3.2.3. Localización del Al en la estructura RTH

Los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras sin calcinar y calcinadas en aire de las zeolitas RTH con relaciones  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{GEL}} = 35, 25, 15$  se muestran en la fig. 32:

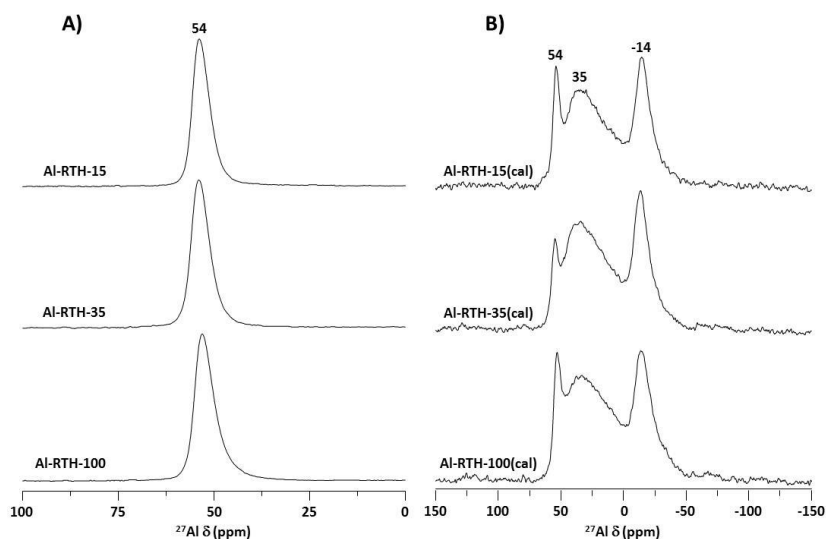


Fig. 32. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de A) zeolitas Al-RTH sin calcinar y B) zeolitas calcinadas en aire.

Como se aprecia en la figura 32A, en los materiales sin calcinar se observa una única señal en torno a 54 ppm correspondiente a aluminio en coordinación tetraédrica  $\text{Al}(\text{OSi})_4$  y por tanto, a átomos de Al ocupando posiciones de la red zeolítica.

En la fig. 32B, los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras calcinadas en aire, presentan junto a la señal a 54 ppm dos nuevas señales, una en torno a -14 ppm, que se asigna a aluminio coordinado octaédricamente,<sup>[20]</sup> y otra banda ancha comprendida entre estas dos, centrada en torno a 35 ppm generalmente asociada a entornos de Al tetraédrico distorsionado en red<sup>[21]</sup> o extrarred,<sup>[22,23]</sup> sin descartar la presencia de especies de Al pentacoordinado,<sup>[16,24]</sup> e incluso la presencia de aluminofosfatos.<sup>[25]</sup>

### 3.2.4. Resonancia magnética de triple cuanto de $^{27}\text{Al}$

La coordinación de los átomos de Al en la zeolita puede ser determinada a través del valor del desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{\text{iso}}$ ) obtenido mediante experimentos bidimensionales de aluminio ( $^{27}\text{Al}$  3QMAS), este parámetro junto con el valor del producto de acoplamiento cuadrupolar ( $P_Q$ ) se determina a partir de las siguientes ecuaciones:<sup>[20]</sup>

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{17\delta_{F1} + 10\delta_{F2}}{27}$$

$$P_Q = \left( \frac{17}{162000} v_L^2 (\delta_{F1} - \delta_{F2}) \right)^{1/2}$$

En la fig. 33 se muestra el espectro bidimensional de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (3QMAS) de la zeolita Al-RTH-15 calcinada, siendo los parámetros  $\delta_{F1}$ ,  $\delta_{F2}$ , y los calculados  $\delta_{\text{iso}}$  y  $P_Q$  de las distintas señales de Al los que figuran en la tabla 17.

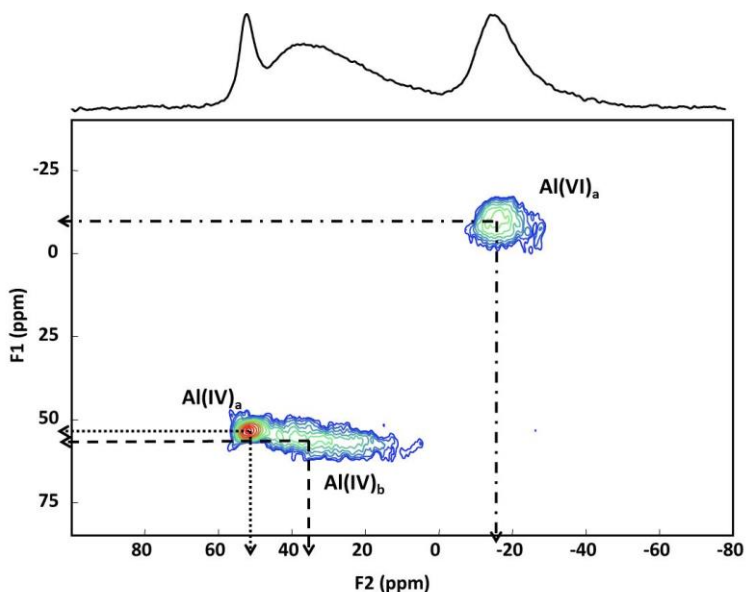


Fig. 33. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS de la zeolita Al-RTH-15 calcinada.

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS.

Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{ISO}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
<b>Al(IV)<sub>a</sub></b>	53,9	53,3	53,7	0,83
<b>Al(IV)<sub>b</sub></b>	58,6	33	49,1	5,42
<b>Al(VI)<sub>a</sub></b>	-7,9	-14	-10,5	2,85

Teniendo en cuenta que valores de  $\delta_{ISO}$  cercanos a 50 ppm son característicos de Al en coordinación tetraédrica, y por tanto, en posiciones de red, se puede afirmar que la señal Al(IV)<sub>a</sub> se corresponde con aluminio en coordinación tetraédrica en la red de la zeolita mientras que la señal Al(IV)<sub>b</sub> se corresponde con aluminio en red muy distorsionado.<sup>[26,27]</sup>

La señal que aparece a -14 ppm (en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  1D) se atribuye a especies de Al octaédrico (Al(VI)<sub>a</sub>), que pueden encontrarse tanto en posiciones reticulares como en posiciones extrarred, probablemente interactuando con especies de fosfato o polifosfato como parece indicar el desplazamiento  $\delta_{ISO} = -10.5$  ppm, que es muy bajo para especies de aluminio extrarred en zeolitas convencionales (generalmente aparecen a 0 ppm).

Finalmente, los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  mostrados en la fig. 34B, indican que en los materiales tratados con  $\text{H}_2$  a alta temperatura, la práctica totalidad del aluminio presente en el material, permanece en posiciones tetraédricas, y por tanto ocupando posiciones de red.

La presencia de la inmensa mayoría del Al en coordinación tetraédrica en los materiales tratados con  $\text{H}_2$  a alta temperatura sugiere que son las especies de fósforo extrarreticulares las responsables de la aparición de especies de Al en coordinación octaédrica.<sup>[28]</sup>

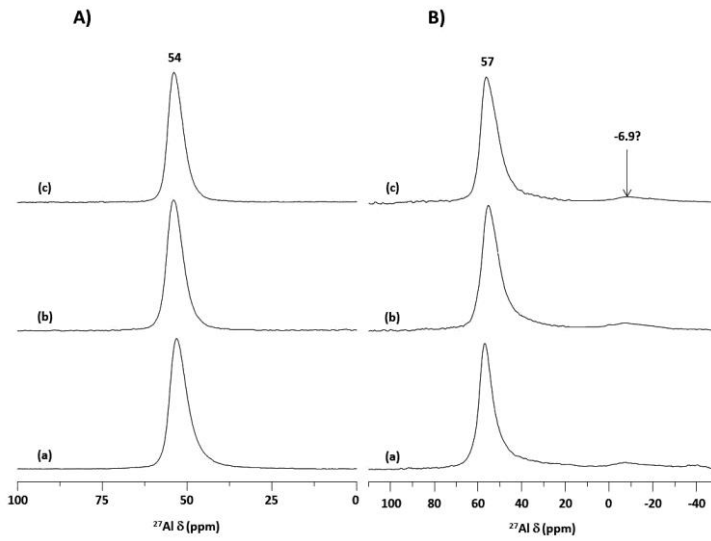


Fig. 34. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas A) sin calcinar y B) tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura. (a) Al-RTH-35, (b) Al-RTH-25 y (c) Al-RTH-15.

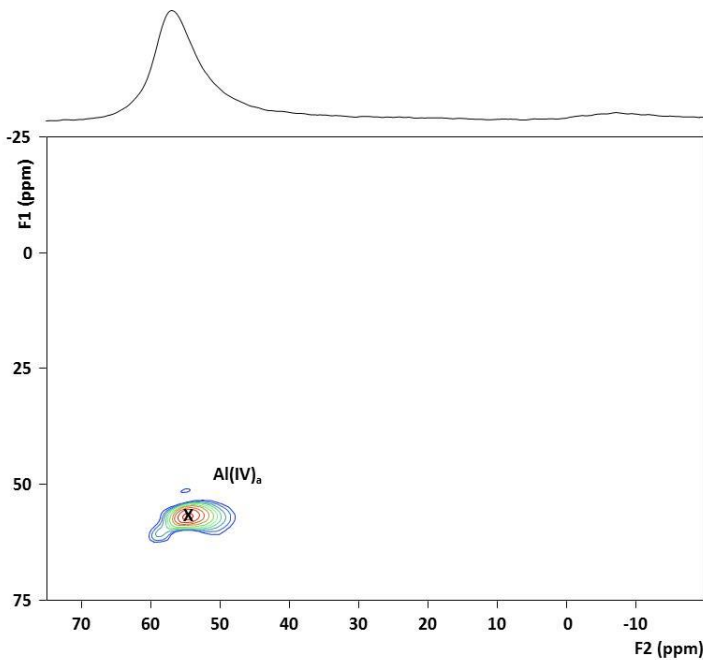


Fig. 35. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS de la zeolita Al-RTH-15 tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.



Mediante el experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  (fig. 35) se estudió los entornos en los que se encontraba el Al en los materiales tratados con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

Del valor de los parámetros calculados a partir del experimento de triple cuanto (tabla 18) se concluye que todo el Al se encuentra en coordinación tetraédrica en posiciones de red tras el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura de los materiales.

Tabla 18. Parámetros calculados a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS.

Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{ISO}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
$\text{Al(IV)}_a$	56,61	54,2	55,7	1,66

Tabla 19. Análisis químico de las zeolitas Al-RTH-15 tratada.

Muestra	Si (%)	Al (%)	P (%)	(Si/Al) <sub>ICP</sub>
Al-RTH-15	36.15	2.68	2.83	12.9
Al-RTH-15(cal)	38.58	3.01	3.17	12.3
Al-RTH-15(c-iv)	36.35	2.86	2.02	12.9
Al-RTH-15(tH <sub>2</sub> )	36.44	2.72	0.11	12.9

### 3.2.5. Evaluación de la acidez la zeolita Al-RTH mediante TPD de $\text{NH}_3$

Para la caracterización de las propiedades ácidas de las muestras de Al-RTH sintetizadas en esta tesis doctoral, se empleó la adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ) tal y como se describe en el apartado 2.5 del Capítulo 3 de esta tesis doctoral. Se seleccionó esta técnica ya que el amoníaco puede difundir a través de los canales zeolíticos de 8 miembros (8 MR), y por tanto, acceder a los centros ácidos localizados en el interior de estructura RTH.

Se estudiaron tanto las muestras de Al-RTH calcinadas en aire como aquellas tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura. En la tabla 20 se muestran los valores de adsorción de  $\text{NH}_3$  obtenidos para cada una de las muestras estudiadas así como el contenido de Al por celda unidad de cada una de ellas.

## Capítulo 4

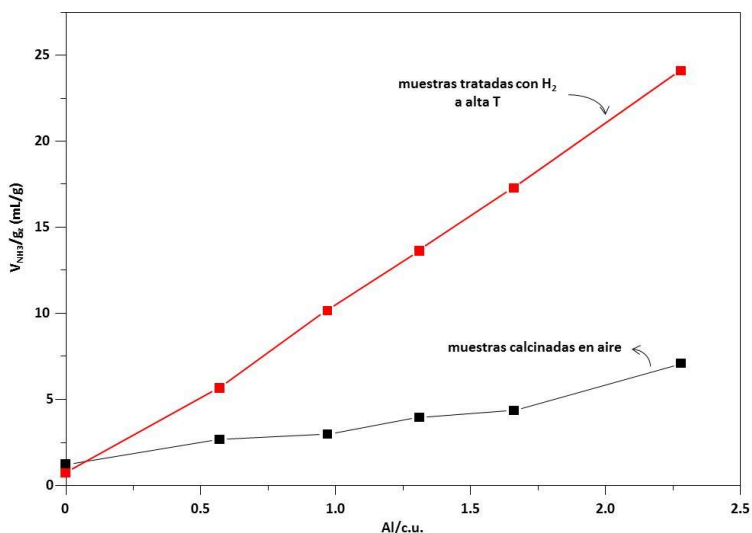
Tabla 20. Adsorción de  $\text{NH}_3$  a  $100^\circ\text{C}$  obtenida para cada una de las muestras de zeolita Al-RTH estudiadas.

Muestra	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ICP}}$	Al/c.u.	$V_{\text{NH}_3} (\text{cm}^3/\text{g}_{\text{zeo}})$		$(\text{NH}_3)_{\text{ad}}/\text{Al}$	
			cal.	t- $\text{H}_2$	cal.	t- $\text{H}_2$
<b>SiO<sub>2</sub>-RTH</b>	$\infty$	0	1.22	0.71	-	-
<b>Al-RTH-100</b>	54.5	0.57	2.87	5.65	0,38	0,75
<b>Al-RTH-50</b>	31.8	0.97	2.96	10.15	0,22	0,77
<b>Al-RTH-35</b>	22.9	1.31	3.96	13.61	0,22	0,77
<b>Al-RTH-25</b>	18.5	1.66	4.34	17.29	0,19	0,77
<b>Al-RTH-15</b>	12.9	2.28	7.10	24.09	0,26	0,88

En la fig. 36 se representa la variación de la cantidad de amoníaco adsorbida en función del contenido en Al de cada una de las muestras de Al-RTH estudiadas. Se observa un aumento en la cantidad de  $\text{NH}_3$  adsorbido a medida que aumenta la cantidad de Al en red, que es lineal en el caso de las zeolitas Al-RTH tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura. La gran diferencia entre el volumen de  $\text{NH}_3$  adsorbido por las muestras calcinadas en aire y las tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura se atribuye a que las especies de fósforo existentes en las primeras pueden:

1. Bloquear el canal de la zeolita e impedir de esta manera el acceso a las moléculas de  $\text{NH}_3$  al mismo.
2. Interaccionar con los Al de red e impedir la interacción de éstos con las moléculas de amoníaco.<sup>[29,30,31]</sup>

Para las muestras tratadas con  $\text{H}_2$  no ocurre esto debido a la casi inexistencia de P tras el tratamiento, lo cual permite que la zeolita ‘desarrolle’ toda su capacidad ácida al tener todos los centros ácidos libres accesibles.

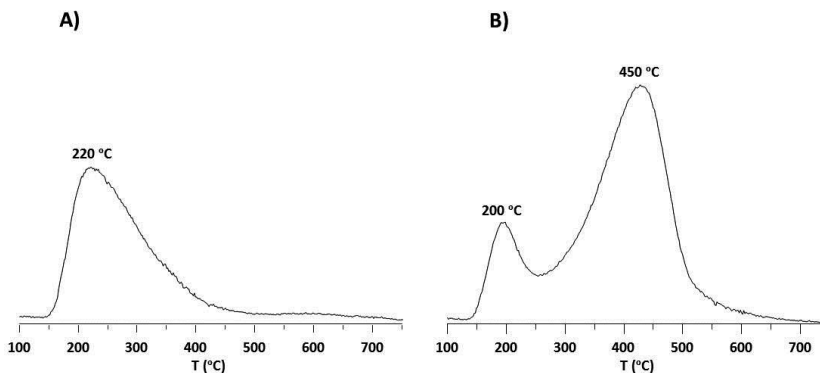


**Fig. 36. Adsorción de NH<sub>3</sub> de las muestras de Al-RTH tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y calcinadas en aire.**

En la fig. 37 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco (obtenidos a partir de la  $m/z = 15$  del espectro de masas según se describe en el apartado 2.5 del Capítulo 3 de esta tesis doctoral) típico para una muestra de Al-RTH calcinada en aire y otra tratada en H<sub>2</sub> a alta temperatura.

La muestra calcinada presenta una única desorción asimétrica alrededor de 220°C que es asignada a NH<sub>3</sub> débilmente retenido sobre centros muy poco ácidos. La muestra tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura presenta dos máximos de desorción, uno a 200°C y otro mucho más intenso a 450°C, lo que indica que la mayor parte de los centros ácidos en esta muestra son sitios ácidos de acidez fuerte.

La comparación entre ambos perfiles de desorción evidencia que las especies de P ocluido en el interior de la zeolita Al-RTH tiene un efecto moderador de la acidez muy importante de forma similar al descrito en la zeolita Al-ZSM-5 tratada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>[28]</sup>



**Fig. 37. Perfil de la masa  $m/z = 15$  del  $\text{NH}_3$  en el espectrómetro del material Al-RTH-15 A) calcinado en aire y B) tratado con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.**

A continuación se muestra la evolución en función del contenido en Al de los máximos de desorción de amoníaco para las muestras de Al-RTH calcinadas en aire y tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura (fig. 38). La temperatura máxima de desorción de  $\text{NH}_3$  en las muestras Al-RTH calcinadas en aire (fig. 38A) parece no variar independientemente del contenido en Al, lo que indicaría que los centros ácidos débiles formados tienen una fuerza ácida similar, este hecho pueden atribuirse a la presencia de especies tipo  $\text{P}_2\text{O}_5$  en el interior de los materiales.

Por el contrario en las muestras tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura las temperaturas máximas de desorción de  $\text{NH}_3$  asociadas a centros ácidos fuertes (fig. 38B) se desplazan claramente a mayores temperaturas (de 350°C a 425°C) a medida que aumenta el contenido en Al de las muestras, indicando que los materiales Al-RTH aumentan no sólo el número de centros ácidos sino también la fuerza ácida de los mismos al aumentar el contenido en Al

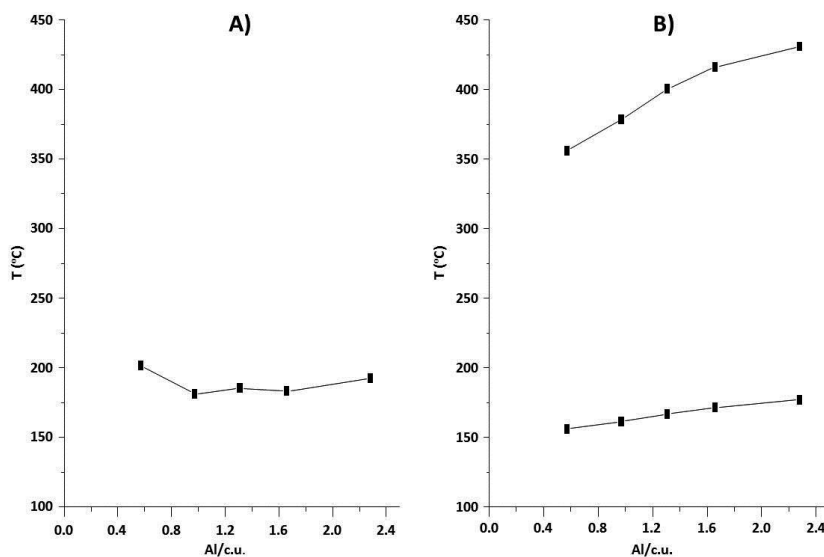


Fig. 38. Temperaturas de los máximos de desorción de las zeolitas Al-RTH A) calcinadas en aire y B) tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el empleo del hidróxido de tri-isopropilmetilfosfonio como ADE en la síntesis de zeolitas se ha conseguido sintetizar la zeolita RTH en su forma puramente silíceo de elevada cristalinidad.

Se han obtenido zeolitas RTH con contenidos en Al controlados desde el material puramente silíceo al máximo permitido por la incorporación de ADE.

Con la adición de distintos heteroátomos (Al, Ge) a los geles de síntesis se ha conseguido:

1. Con la incorporación de aluminio a los geles de síntesis se han sintetizado materiales con estructura RTH, alcanzando la mayor incorporación de Al en la estructura que se conozca hasta ahora.

#### Capítulo 4

2. Los materiales Al-RTH obtenidos poseen una acidez considerable, siendo posibles candidatos para su empleo en reacciones industriales en las que se requiera el empleo de catalizadores ácidos.
3. La adición de Ge conduce a mezclas entre las zeolitas RTH, STF e ITQ-21, obteniéndose para concentraciones altas de este heteroátomo únicamente la zeolita ITQ-21 como producto de cristalización. Convirtiéndose el tri-isopropilmetilfosfonio en otro más de los ADEs con los que obtener dicha zeolita.

Se ha comprobado que el tri-isopropilmetilfosfonio es estable químicamente para las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos de síntesis, manteniéndose químicamente inalterado para un amplio rango de temperaturas y diluciones de los geles de síntesis.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **1987**, 5, 283.
- [2] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.*, **1995**, 4, 111.
- [3] J. H. Letcher, J. R. van Wazer, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 815.
- [4] A.K. Ghosh, U.S. Patent 7507685, **2009**.
- [5] J. Caro, M. Bülow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.*, **1990**, 124, 367.
- [6] G. Oehlmann, H.G. Jerschke, G. Lischke, R. Eckelt, B. Parltitz, E. Schreier, B. Zibrowius, E. Loeffler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 65, 1.
- [7] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, A. Cantín, J.L. Jordá, G. Sastre, F. Rey, A. Corma, *Science*, **2010**, 330, 6008.
- [8] M.P. Attfeld, S.J. Weigel, F. Taulelle, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2109.
- [9] G. van de Goor, C.C. Freyherdt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 311.
- [10] P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 345.
- [11] C. A. Fyfe, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1459.
- [12] H. Koller, A. Wolker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368.
- [13] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7770.
- [14] C. A. Fyfe, D. H. Brouwer, A.R. Lewis, J-M Chézeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6882.
- [15] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D.L. Dorset, S.L. Soled, K.G. Strohmaier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, 3997.
- [16] G.S. Lee, S.I. Zones, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 167, 289.
- [17] G.S. Lee, S.I. Zones, U.S. Patent 6,605,257, **2003**.
- [18] E. Lipmaa, M. Mai, A. Samoson, A.R. Grimmer, G.J. Engelhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4889.
- [19] B. Middendorf, J.J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, I. Papayianni, *Mater. Struct.*, **2005**, 38, 771.
- [20] J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A.P.M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12842.

- [21] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, 194, 153.
- [22] S.M.C. Menezes, V.L. Camorin, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, *Appl. Catal. A*, **2001**, 207, 367.
- [23] T.H. Chen, B.H. Wouters, P.J. Grobert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2, 281.
- [24] Yu Z, Zheng A, Wang A, Wang Q, Chen L, Xu J, Amoureux, J-P, Deng F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8657.
- [25] J. Sanz, V. Fornés, A. Corma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, 84, 3113.
- [26] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6743.
- [27] M. Hunger, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Microporous Mater.*, **1995**, 3, 497.
- [28] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, **1993**, 96, 175.
- [29] H. Vinek, G. Rimplmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.*, **1989**, 115, 291.
- [30] J.C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Durarne, H. Hoser, S.B. Zhou, *J. Catal.*, **1982**, 73, 147.
- [31] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.*, **2006**, 237, 267.



# Capítulo 5

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO  
DE TRI-TERTBUTILMETILFOSFONIO COMO ADE:**

**Estructuras ITE, SAS e ITQ-53**



## 1. CARACTERIZACIÓN DEL CATION ORGÁNICO

La síntesis del yoduro de metiltri-tertbutilfosfonio se describe en el apartado 1.1.1.2. del Capítulo 3 de la presente tesis doctoral. A continuación se muestran los resultados del análisis químico (ver tabla 1) así como los correspondientes espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  (figs. 1 y 2) del producto obtenido.

Tabla 1. Análisis químico del ADE.

	Experimental	Teórico
<b>C (%)</b>	45.2	45.4
<b>H (%)</b>	8.5	8.7
<b>P (%)</b>	9.0	9.0

La relación (C/P) determinada a partir de los resultados de análisis químico (12.99) es prácticamente la misma que la esperada (13) para el yoduro de fosfonio que se pretendía sintetizar.

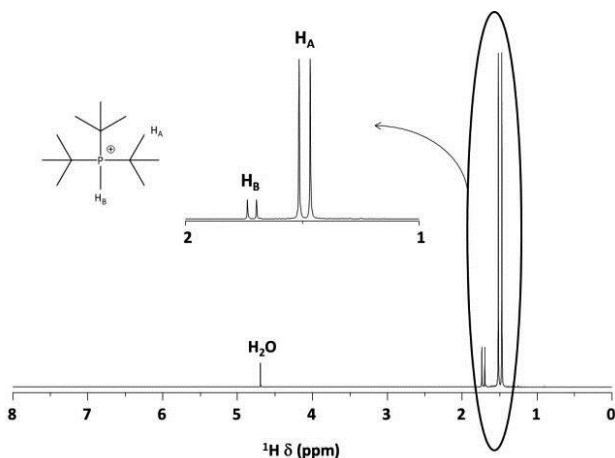


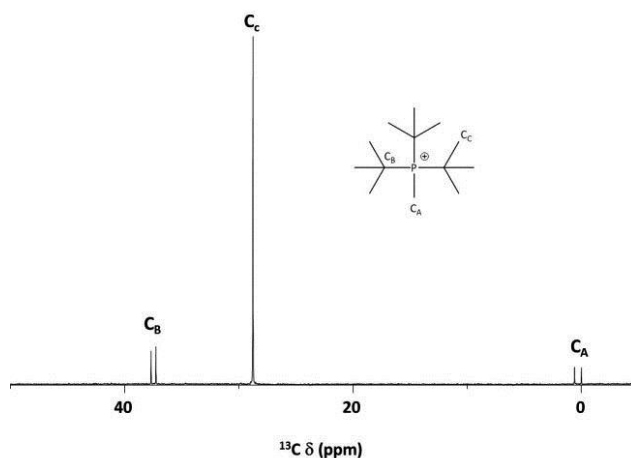
Fig. 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ADE en  $\text{D}_2\text{O}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (fig. 1) se aprecian dos señales bien diferenciadas que se corresponden con los dos tipos de H presentes en la sal de fosfonio objeto de esta síntesis.

Estas señales están desdobladas con respecto a la multiplicidad esperada debido al acoplamiento  $J(H,P)$ . Por ejemplo, para la señal correspondiente al grupo metilo de los tert-butilo ( $-C(CH_3)_3$ ) se observa un doblete (d) en vez de un singlete. Los datos de todos los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) así como de los valores del acoplamiento  $J(H,P)$  figuran en la tabla 2.

**Tabla 2. Asignación de señales de RMN de  $^1H$ .**

	$\delta_H$ (ppm)	Multiplicidad	$J_{H-P}$ (Hz)
$H_A$	1.49	d	14.3
$H_B$	1.71	d	11.7



**Fig. 2. Espectro de RMN de  $^{13}C$  del ADE en  $D_2O$ .**

En el espectro de RMN de  $^{13}C$  (fig. 2) se observan tres señales, cada una correspondiente con los entornos en los que se encuentran los átomos de C en el catión.

Estas señales están desdobladas debido al acoplamiento  $J(C,P)$ , excepto para el C correspondiente a los grupos metilos del grupo tert-butilo, el cual presenta un único singlete. Los valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y de los acoplamientos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Asignación de señales de  $^{13}\text{C}$ .

	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{C-P}}$ (Hz)
$\text{C}_{\text{A}}$	0.3	d	45.3
$\text{C}_{\text{B}}$	37.5	d	32
$\text{C}_{\text{C}}$	28.8	s	-

A partir de todos los datos mostrados anteriormente y atendiendo al espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  mostrado en la fig. 3, en el que se observa una única señal de fósforo, se puede concluir que el producto sintetizado es el yoduro de tri-tertbutilmetilfosfonio, el cuál una vez intercambiado a su forma hidróxido será empleado como ADE en la síntesis de zeolitas.

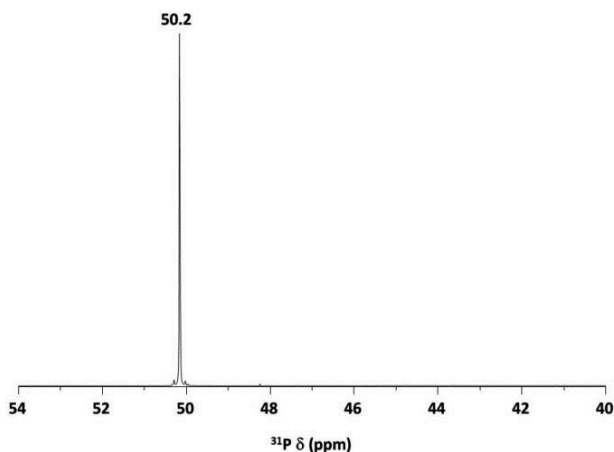


Fig. 3. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del TTMP en  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS. ESTUDIO DE CONDICIONES

### 2.1. Estructura de la zeolita ITQ-3 (ITE)

La zeolita ITQ-3<sup>[1]</sup> es un polimorfo microporoso de la sílice que cristaliza en el sistema ortorrómbico y las dimensiones de su celda unidad son  $a = 20.322 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.7242 \text{ \AA}$  y  $c = 19.623 \text{ \AA}$  con un volumen de  $3935.0 \text{ \AA}^3$ . El código asignado por la comisión de estructuras de la IZA para esta topología es ITE.

El sistema microporoso de la estructura ITE está formado por canales rectos que se extienden a lo largo de las direcciones  $[010]$  y  $[001]$ , cuyo acceso se hace a través de dos tipos de anillos de 8 MR, uno casi circular y otro elíptico, de diámetros  $4.3 \times 3.8 \text{ \AA}$  y  $5.8 \times 2.7 \text{ \AA}$  respectivamente.

La zeolita ITQ-3 está muy relacionada con la zeolita RUB-13,<sup>[2]</sup> estudiada en el capítulo anterior de esta tesis doctoral, al estar compuesta por el mismo tipo cajas  $[4^4 5^4]$ , que se apilan de distinta manera. En modo paralelo (AAA) en el caso de la RTH y con un giro de  $90^\circ$  (ABA) en el caso de la ITE (ver fig. 4).

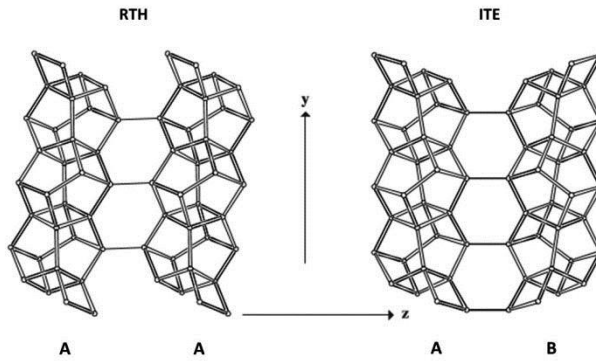


Fig. 4. Relación entre la zeolita RUB-13 y la zeolita ITQ-3.

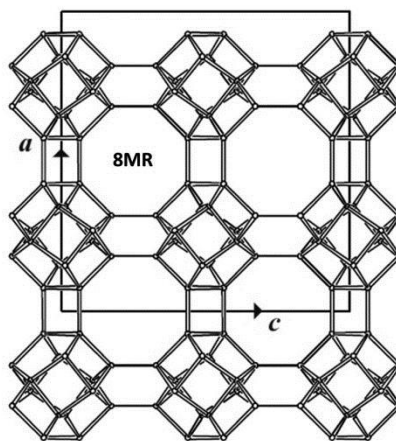


Fig. 5. Sistema de canales de la estructura ITE.

## Capítulo 5

En la intersección de los canales de la zeolita ITQ-3 (fig. 5) se forma una cavidad que se muestra en la fig. 6 y en la que probablemente se alojarán los ADEs con los que se obtiene este polimorfo de la sílice.

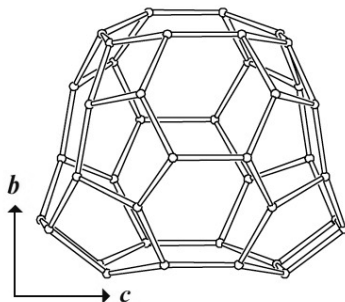


Fig. 6. Cavidad de la estructura ITE.

### 2.2. Estructura de la zeolita SSZ-73 (SAS)

El primer material con estructura SAS descrito fue un magnesioaluminofosfato denominado STA-6,<sup>[3]</sup> posteriormente se sintetizó la zeolita SSZ-73 como silicato.<sup>[4]</sup>

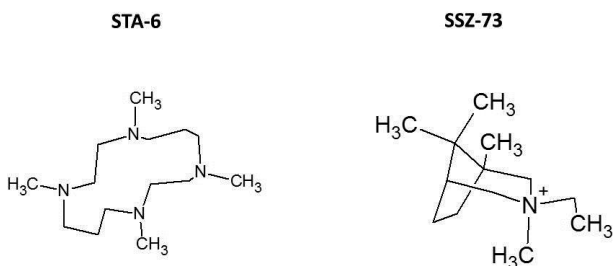
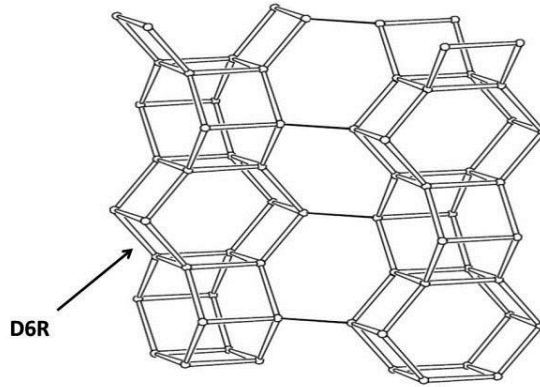


Fig. 7. ADEs empleados en la síntesis de STA-6<sup>[3]</sup> y de SSZ-73.<sup>[4]</sup>

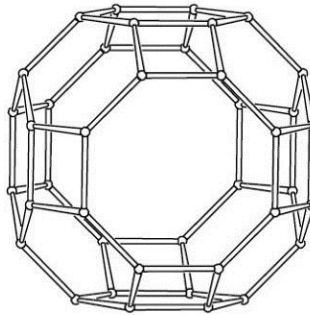
La estructura SAS se puede describir como un material compuesto por cadenas de dobles anillos de 6 (D6Rs) donde cada doble anillo comparte con el siguiente un anillo de 4 miembros (4 MR) y que está rotado 90° con respecto al siguiente en la dirección de crecimiento de la cadena (ver fig. 8).



**Fig. 8. Estructura SAS descrita en función de los D6Rs.**

Cada una de estas cadenas se une a las adyacentes mediante puentes Si-O-Si a lo largo de los ejes  $a$  y  $b$  de tal forma que la unión de 4 cadenas da lugar a la formación de supercavidades  $[4^8 6^{12} 8^2]$  como la mostrada en la fig. 9.

Así, la estructura SAS se puede considerar que está formada por cajas  $[4^8 6^{12} 8^2]$  que comparten D6R y que dan lugar a canales de 8 miembros a lo largo de la dirección  $[001]$ , estos anillos de 8 tienen forma circular con un diámetro efectivo de 4.2 Å.



**Fig. 9. Cavidad formada en la estructura SAS.**



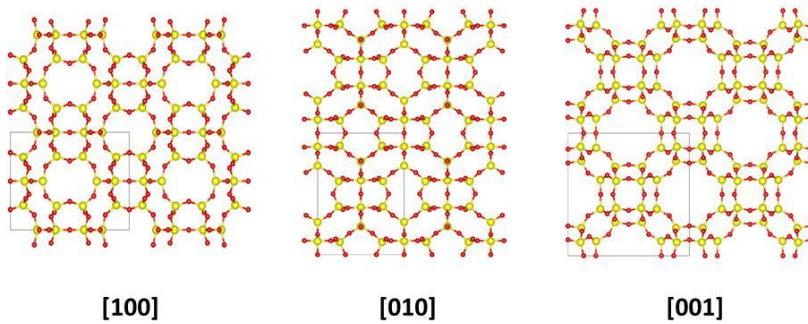


Fig. 10. Estructura SAS vista a través de los diferentes ejes cristalográficos.

El número de posiciones cristalográficas de la zeolita SAS junto a la conectividad de las mismas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Conectividades de cada uno de los sitios cristalográficos en la estructura SAS.

$T_y$	Conectividad
$T_1$	$T_1+3T_2$
$T_2$	$3T_1+T_2$

### 2.3. Síntesis de zeolitas pura sílice

Para la síntesis de zeolitas a partir de geles puramente síliceos y utilizando el anión fluoruro como agente mineralizante, inicialmente, la relación molar final en el gel de síntesis fue:



La síntesis se llevó a cabo a tres temperaturas de cristalización diferentes, variando los tiempos de cristalización, los dos parámetros estudiados en esta síntesis se muestran en la tabla 5. Los difractogramas de rayos X de todos los materiales obtenidos se muestran en la fig. 11.

Tabla 5. Condiciones de síntesis y materiales obtenidos.

Experimento	T (°C)	t (días)	Producto
135a	175	4	SAS + <<ITE
135b	175	5	SAS + ITE
135c	150	5	ITE
135d	150	10	ITE + <<SAS
135e	135	10	ITE
135f	135	12	ITE + <<SAS

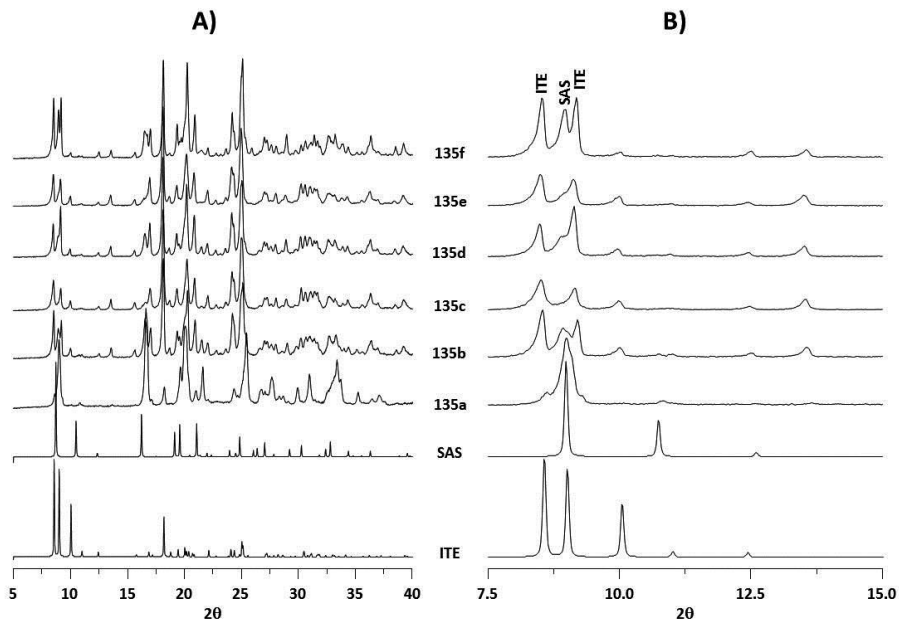


Fig. 11. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos junto a los patrones de difracción de las estructuras ITE y SAS. B) Ampliación del difractograma de rayos X en la zona  $2\theta = 7.5^\circ - 15^\circ$ .

Los difractogramas de rayos X de todos los materiales obtenidos indican que éstos están formados por una mezcla de dos fases: estructura SAS (SSZ-73) y estructura ITE (ITQ-3) en distintas proporciones en función de la temperatura y tiempo de cristalización de cada uno de los materiales.

De los resultados presentados en la tabla 5 se puede intuir que a bajas temperaturas (150°C y 135°C) se obtiene como fase muy mayoritaria la zeolita ITQ-3

## Capítulo 5

(ITE), mientras que a 175°C hay una fuerte competencia entre las zeolitas SAS e ITE con predominancia de la estructura SAS sobre la estructura ITE.

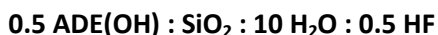
Otro aspecto que se tuvo en cuenta fue la densidad de cada una de las dos fases que presentaban competencia en el gel de síntesis ( $16.3T/1000\text{\AA}^3$  para la estructura ITE y  $14.9T/1000\text{\AA}^3$  para la estructura SAS).

Atendiendo a la evidencia experimental que establece que en la síntesis de zeolitas puramente silíceas en los que se obtiene una mezcla de estructuras, la de menor densidad de red se favorece en geles concentrados mientras que la dilución dirige a estructuras más densas,<sup>5</sup> se varió la dilución de los geles de síntesis para, intentar de este modo, obtener las dos fases puras.

Como se muestra a continuación los resultados experimentales indican que en este caso no se cumple la regla de la dilución del gel, indicando que el catión fosfonio tiene un efecto director distinto a los análogos amonios cuaternarios.

### 2.4. Síntesis de zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS

La zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS cristalizó a 175°C y empleando geles con mayor dilución ( $H_2O/SiO_2 = 10$ ) con la siguiente composición molar final:



A partir de este gel diluido se obtuvo, a partir de la semana de cristalización la estructura SAS como única fase, con una elevada cristalinidad como se observa en el difractograma de rayos X mostrado en la fig. 12.

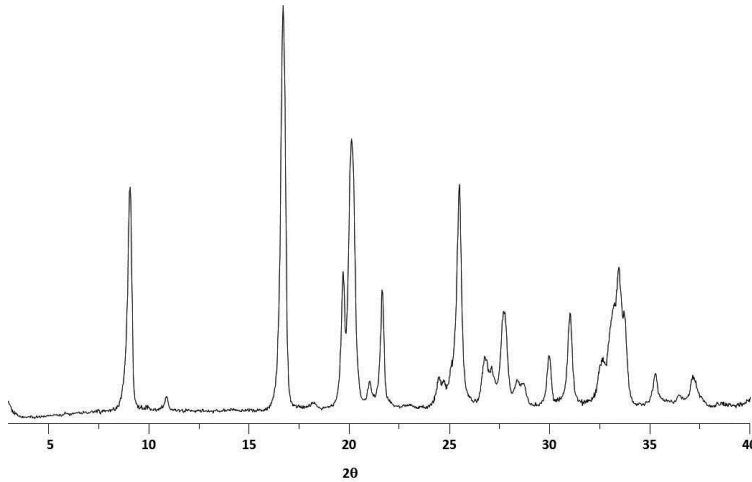
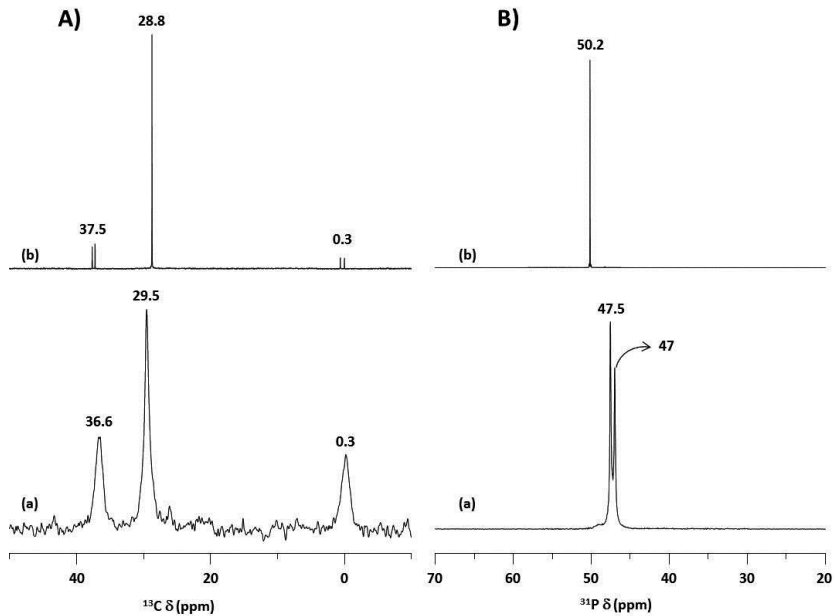


Fig. 12. Difractograma de rayos X de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS obtenida a partir del gel con relación (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) = 10.

#### 2.4.1. Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS

El primer paso es confirmar que el ADE permanece intacto ocluido en el interior de la zeolita. El espectro de RMN de <sup>13</sup>C (mostrado en la fig. 13A) de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS comparado con el obtenido para el ADE en disolución presenta el mismo número de señales y a desplazamientos químicos muy similares para todas las señales de carbono observadas.

En cambio, al comparar el espectro de RMN de <sup>31</sup>P (mostrado en la fig. 13B) de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS con el del ADE en disolución, se observa que existen dos señales de fósforo en vez una única señal como cabría esperar, este hecho podría atribuirse a que existen dos disposiciones diferentes del ADE en el interior de las cavidades de la estructura SAS.

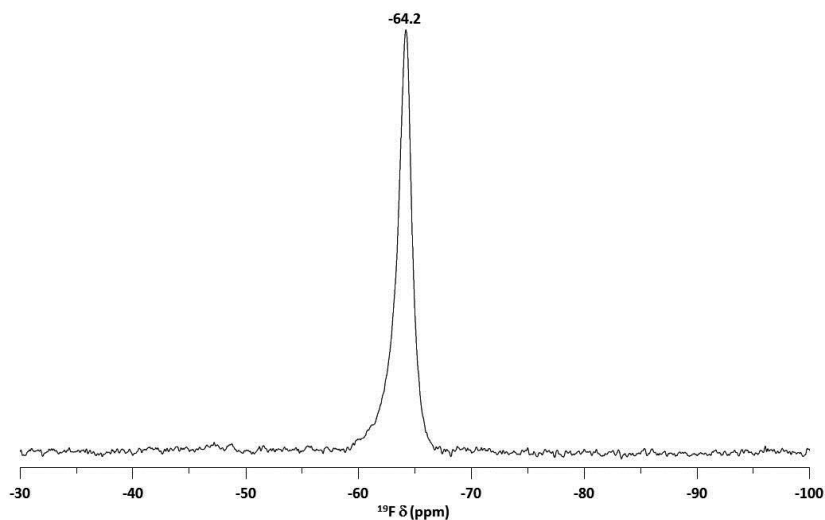


**Fig. 13.** Espectro de RMN de A)  $^{13}\text{C}$  y B)  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$  sin calcinar y (b) ADE en disolución.

De los datos anteriores y teniendo en cuenta los valores del análisis químico mostrados en la tabla 6 que confirman que existe la misma relación (C/P) en la zeolita que en el ADE, se puede concluir que el catión fosfonio empleado como ADE permanece intacto ocluido en el interior de las cavidades de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$ .

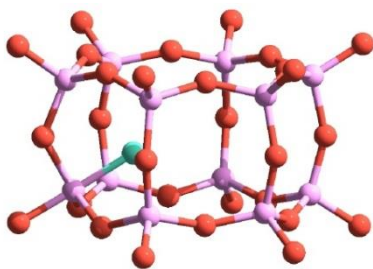
**Tabla 6.** Análisis Químico muestras SAS pura sílice.

Muestra	Si (%)	P (%)	C (%)	H (%)	N (%)	(C/P) <sub>AQ</sub>	(C/P) <sub>ADE</sub>
$\text{SiO}_2\text{-SAS}$	36.47	2.60	12.03	2.41	0.0	13.1	13



**Fig. 14.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -SAS.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  mostrado en la fig. 14 correspondiente a la zeolita  $\text{SiO}_2$ -SAS sin calcinar se observa solamente una señal, indicativa de la existencia de un único entorno para los aniones fluoruro presentes en la estructura. Teniendo en cuenta la tendencia de los aniones fluoruro a situarse en las unidades más pequeñas que componen las estructuras de las zeolitas, se puede asumir que, al igual que en la chabazita,<sup>[6]</sup> éstos estarán localizados en el interior de los dobles anillos de 6 (D6R) como se muestra en la fig. 15.



**Fig. 15.** Localización del anión  $\text{F}^-$  en los dobles anillos de 6 (D6R) de la SAS.

## Capítulo 5

En la fig. 16 se muestra el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$  sin calcinar. En él se observan 12 señales diferentes, que una vez deconvolucionadas (ver fig. 16c y tabla 7) integrarían para un total de 16 señales de la misma intensidad.

El número de posiciones cristalográficas independientes en la zeolita SAS es de 2, la aparición de tantas señales nos indica, por un lado, que la simetría real del material obtenido es inferior a la determinada por cristalografía para el material calcinado a partir del cual se refinó la estructura SAS, y por otro nos indica que los aniones fluoruro presentes en la estructura poseen una movilidad muy reducida, estando éstos fijados a átomos de Si concretos, como lo demuestra la presencia del doblete de señales centrado a  $-143.9$  ppm y que es asignado a átomos de Si pentacoordinados.<sup>[7,8,9]</sup>

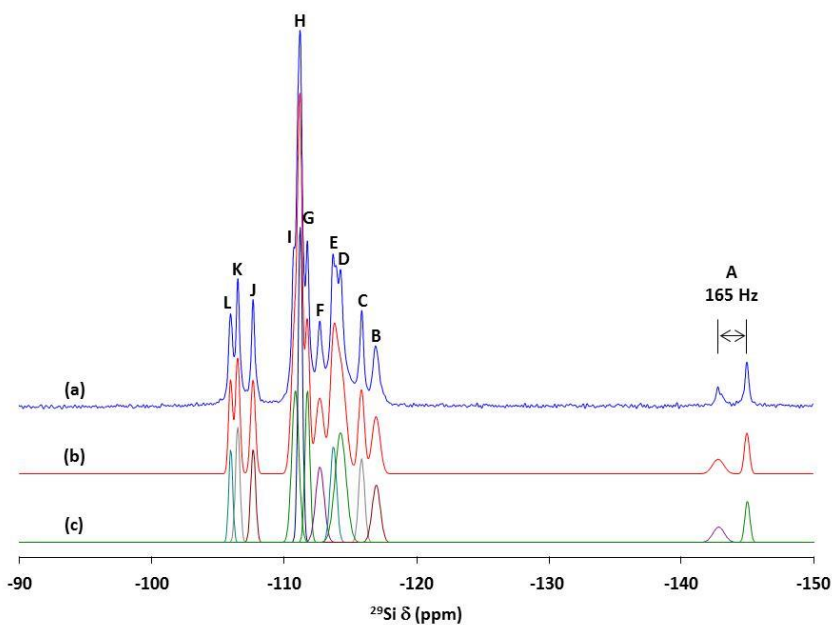


Fig. 16. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$  sin calcinar (a) experimental, (b) simulado y (c) deconvolución de las señales.

**Tabla 7. Desplazamiento químico ( $\delta_t$ ) e intensidad relativa de las señales obtenidas mediante la deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$ .**

Señal	$\delta_t$ (ppm)	Int. Rel.
A	-143.9	1
B	-117.0	1
C	-115.9	1
D	-114.3	1
E	-113.7	1
F	-112.7	1
G	-111.8	2
H	-111.2	3
I	-110.9	2
J	-107.7	1
K	-106.5	1
L	-106.0	1

La muestra de  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$  fue tanto calcinada en aire como tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura con el fin de eliminar el ADE ocluido en su interior.

De los difractogramas de rayos X de ambas muestras representados en la fig. 17 se puede concluir que el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura no afecta a la cristalinidad de la zeolita.

La calcinación en aire provoca una pequeña disminución de la cristalinidad de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$  debida, probablemente, a la formación en el interior de las cavidades de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) proveniente de la hidratación de las especies fosfato generadas por transformación del ADE mediante la calcinación, las cuales, en una zeolita de poro pequeño y monodireccional como la SAS, tendría problemas para difundir al exterior y podrían provocar la ruptura de parte de la estructura silíceas de la misma.



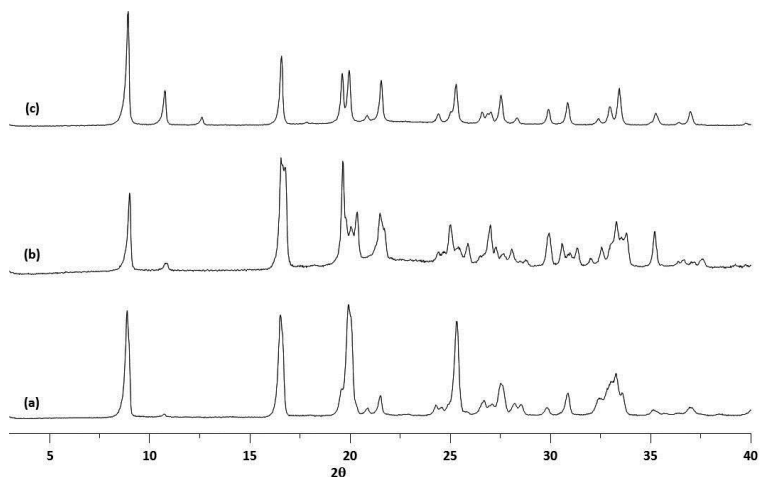


Fig. 17. Difractogramas de rayos X de (a) SiO<sub>2</sub>-SAS sin calcinar, (b) calcinada en aire y (c) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

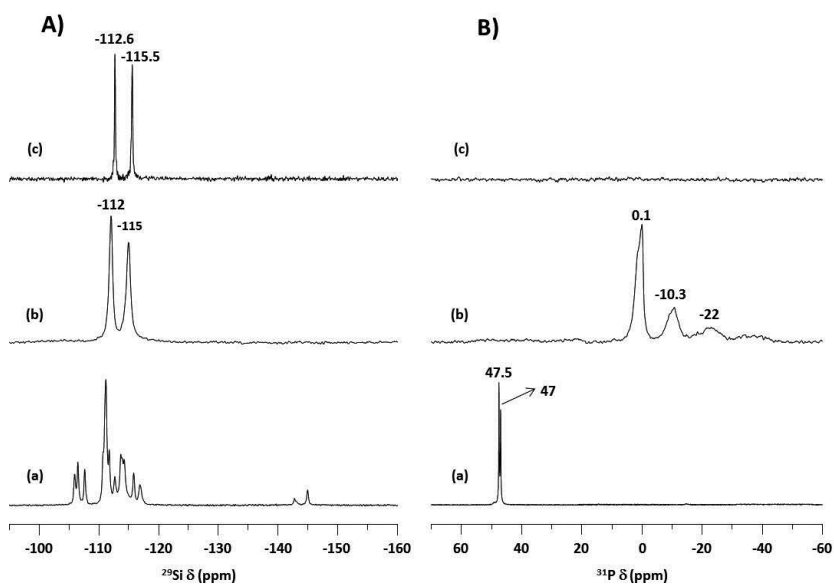


Fig. 18. A) Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si y B) Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de (a) zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS sin calcinar, (b) zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS calcinada en aire y (c) zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Como se observa en la fig. 18A una vez calcinada la muestra de zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS en el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si únicamente se observan dos señales, situadas en la

zona correspondiente a las especies  $Q^4 Si(SiO)_4$ , asignables a cada una de las dos posiciones cristalográficas diferentes que tiene esta estructura.

La modificación del espectro de RMN de  $^{29}Si$  tras la calcinación se debe a la salida de los aniones  $F^-$  ‘fijados’ en la zeolita sin calcinar. Este proceso provocaría un aumento de la simetría de la misma.

El espectro de RMN de  $^{31}P$  de la fig. 18B indica que durante la calcinación en aire no se elimina el fósforo proveniente del ADE del interior de la zeolita correspondiéndose las señales presentes mayoritariamente a  $H_3PO_4$  (0.1 ppm) y a especies  $(PO_4^{3-})_x$  en mayor o menor grado de condensación.<sup>[10,11]</sup>

El hecho de observarse una señal tan intensa asignada al ácido fosfórico en comparación del resto de señales sugiere que éste, podría estar involucrado en la disminución de cristalinidad observada en el difractograma de rayos X de la muestra de  $SiO_2$ -SAS calcinada (mostrado en la fig. 17b) como ya se ha indicado anteriormente.

El tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura permite la eliminación completa de todo el ADE ocluido en el interior de la zeolita, a la vista del espectro de RMN de  $^{31}P$  de la fig. 18B y de los datos de análisis químico de la tabla 8, que confirman todo lo observado a través de las medidas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

**Tabla 8. Análisis químico muestras  $SiO_2$ -SAS tratadas térmicamente.**

<b>Muestra</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<b><math>SiO_2</math>-SAS-cal</b>	44.95	2.41	0	0	0
<b><math>SiO_2</math>-SAS-tH<sub>2</sub></b>	47.56	0.05	0	0	0

Para esta zeolita no se intentó el lavado de las muestras con disolución de acetato de amonio 3M debido a que, al ser monodireccional y con anillos de 8 MR (el mismo tipo que en la zeolita RTH) se espera que tenga el mismo comportamiento que

## Capítulo 5

ésta: las especies de P sufrirían, probablemente, algún proceso de despolimerización pero seguirían ocluidas en el interior del material calcinado.

### 2.4.2. Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS

En la fig. 19A se representan las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS calcinada en aire (a) y tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura (b); el área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el material calcinado es de 39 m<sup>2</sup>/g mientras que para el material tratado en H<sub>2</sub> a alta temperatura tiene un valor de 392 m<sup>2</sup>/g, dato que corroboraría nuevamente la presencia de fósforo en el interior de los materiales calcinados en aire y que está obstruyendo el acceso a las cavidades de la zeolita.

En la fig. 19B se muestra la distribución de microporo calculado a partir de la isoterma de adsorción de Ar a -186 °C de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura, siendo el diámetro de microporo medio de 5.9 Å (según el formalismo de Howarth-Kawazoe). Este valor es mayor que el esperado a partir de datos cristalográficos (4.2 Å) considerando que la zeolita SAS es de poro pequeño con aperturas de 8MR.

Esta discrepancia se puede explicar por la presencia en la estructura de grandes cavidades (ver fig. 9) a las que se accede a través de ventanas formadas por anillos de 8 MR, produciendo de este modo una sobreestimación en el diámetro medio de microporo de la zeolita.

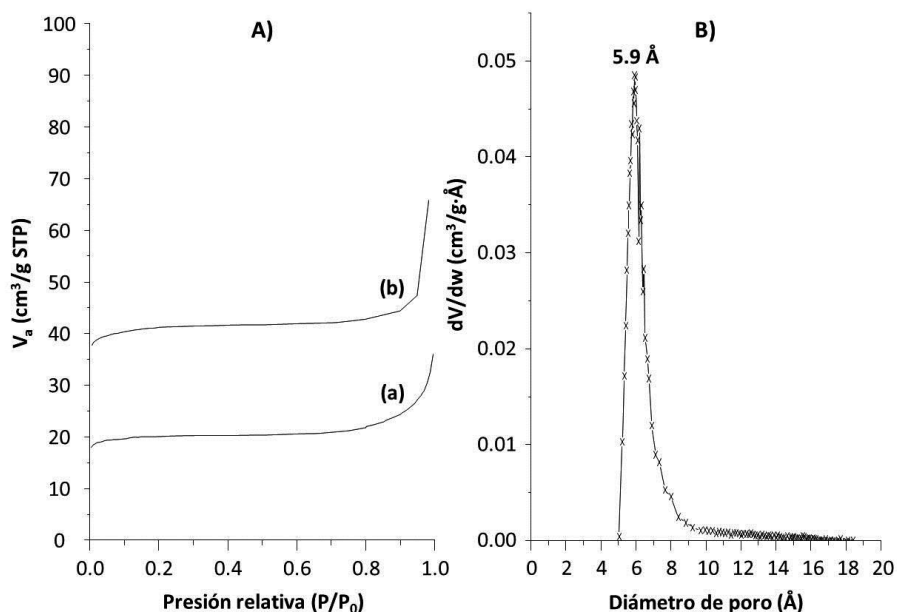
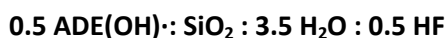


Fig. 19. A) Isothermas de adsorción de  $N_2$  de (a) zeolita SAS calcinada en aire y (b) tratada con  $H_2$  a alta temperatura. B) Distribución de diámetro de microporo para la zeolita SAS tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

## 2.5. Síntesis zeolita $SiO_2$ -ITE

Una vez estudiado el rango de composiciones en los que se obtenía la zeolita  $SiO_2$ -SAS pura, el objetivo fue la obtención de zeolita ITE sin competencia con ninguna otra fase cristalina. Para ello, a partir de los datos de la tabla 4 se observa que a temperaturas bajas la fase única o muy mayoritaria es la ITQ-3. Por ello, para intentar obtener la ITE en su forma puramente silíceica se estudió un gel de síntesis de relación  $(H_2O/SiO_2) = 3.5$  manteniendo la temperatura de cristalización fija ( $150^\circ C$ ) y variando únicamente los tiempos de cristalización. La composición molar final del gel de síntesis fue:



En la tabla 9 se muestran tanto los tiempos de cristalización como los productos obtenidos a partir del gel de síntesis preparado, en ninguno de los

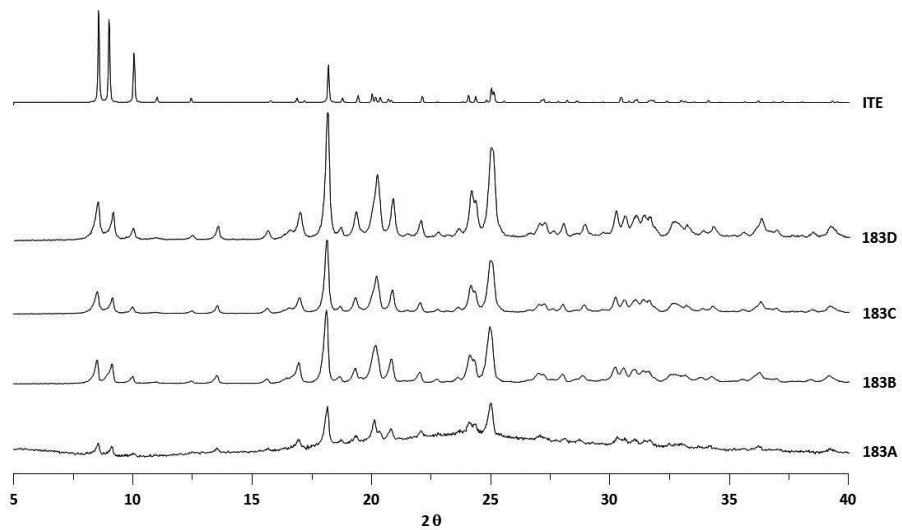
## Capítulo 5

materiales recuperados aparece competencia con la zeolita SAS y se puede afirmar que la zeolita ITE se obtiene en su forma pura y con elevada cristalinidad a partir de los 4 días de cristalización.

Los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a partir de este gel de síntesis se muestran en la fig. 20 junto con el difractograma calculado para el polimorfo de la sílice con estructura ITE que se encuentra en la web de la IZA.<sup>[12]</sup>

**Tabla 9. Condiciones experimentales de cristalización para la síntesis de zeolita ITE pura sílice.**

Exp.	t (días)	Producto
183A	3	Amorfo + ITE
183B	4	ITE
183C	5	ITE
183D	6	ITE

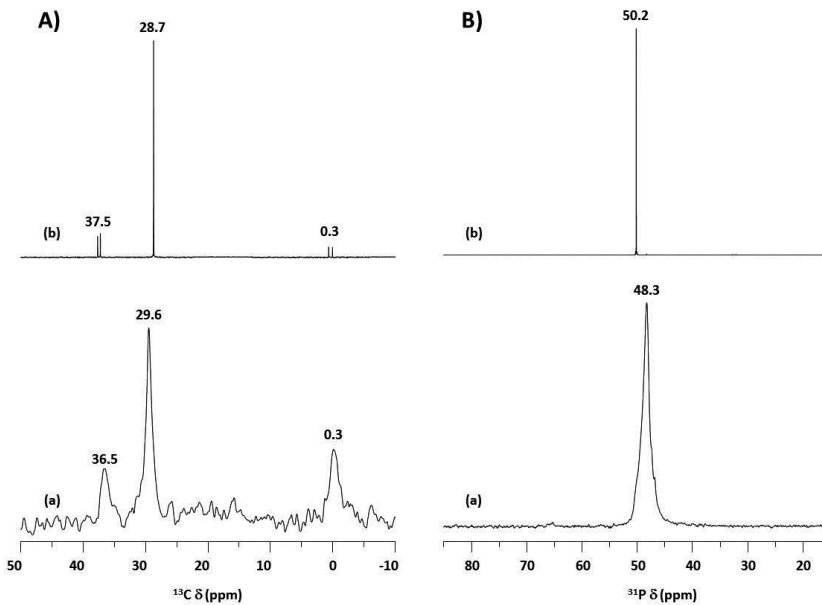


**Fig. 20. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a partir del gel 183.**

**2.5.1. Estudio por RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE**

Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C (fig. 21A) y de <sup>31</sup>P (fig. 21B) de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE muestran el mismo número de señales y a desplazamientos químicos muy similares para el C y el P que los del ADE en disolución.

Esto, junto a los datos de análisis químico mostrados en la tabla 10 nos permite concluir que el ADE permanece intacto ocluido en el interior de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE tras el proceso de cristalización.



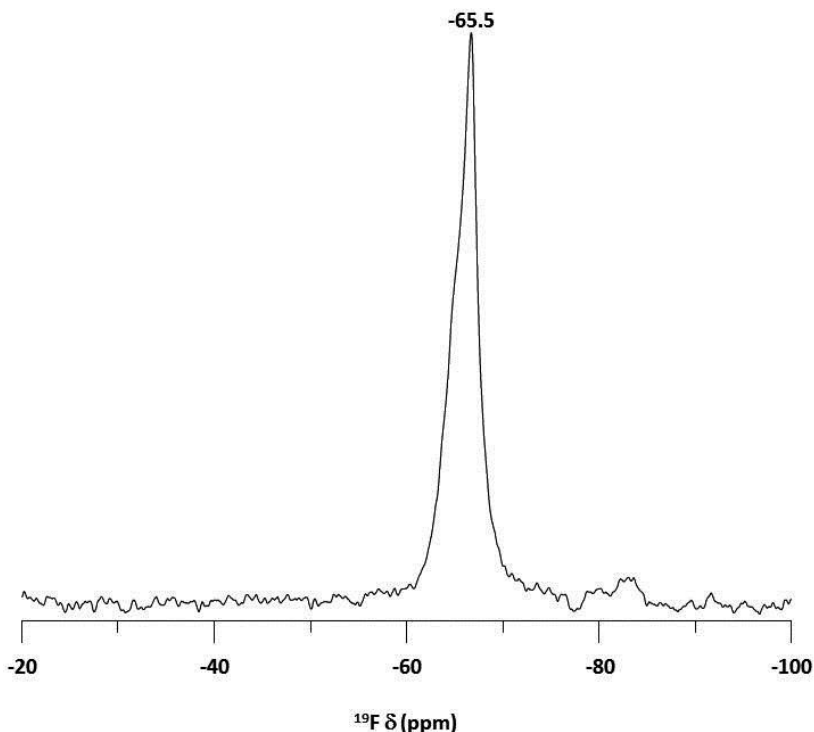
**Fig. 21. A) Espectro de RMN de <sup>13</sup>C y B) Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de (a) zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE sin calcinar y (b) ADE en disolución.**

**Tabla 10. Análisis químico muestra de zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE.**

Muestra	Si (%)	P (%)	C (%)	H (%)	N (%)	(C/P) <sub>AQ</sub>	(C/P) <sub>ADE</sub>
SiO <sub>2</sub> -ITE	38.58	2.77	14.09	2.73	0	13.1	13

## Capítulo 5

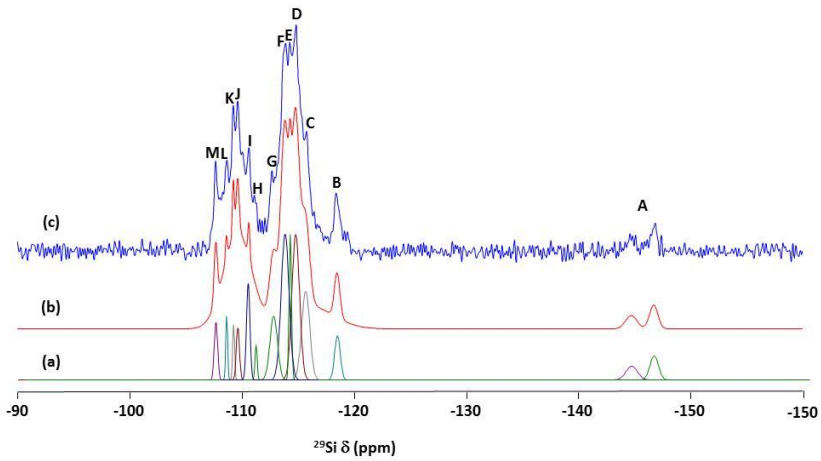
En la fig. 22 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  sin calcinar, se observa una señal a  $-65.5$  ppm correspondiente a aniones  $\text{F}^-$  ocluidos en el interior de las cajas  $[4^4\text{S}^4]$  que son las unidades más pequeñas de las que se compone esta estructura cristalina.



**Fig. 22.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  sin calcinar.

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  mostrado en la fig. 23 se vuelve a observar la aparición de un número muy superior de señales a las esperadas para esta estructura, que en el caso de la zeolita ITE serían 4 señales correspondientes a las 4 posiciones cristalográficas independientes de esta estructura cristalina.

Se ha de destacar, centrado a  $-145.7$  ppm, el doblete característico correspondiente a los átomos de Si pentacoordinados con los aniones fluoruro ocluidos en la estructura.<sup>[13]</sup>



**Fig. 23.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  sin calcinar (a) experimental, (b) simulado y (c) deconvolución de las señales.

La deconvolución de las señales del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  (ver tabla 11) nos indica que las intensidades de todas las señales se correspondería con un total de 16 señales de Si, deduciendo de este resultado que los átomos de flúor ocupan  $\frac{1}{4}$  de una posición cristalográfica determinada

**Tabla 11.** Desplazamiento químico ( $\delta_t$ ) e intensidad relativa de las señales obtenidas mediante la deconvolución del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$ .

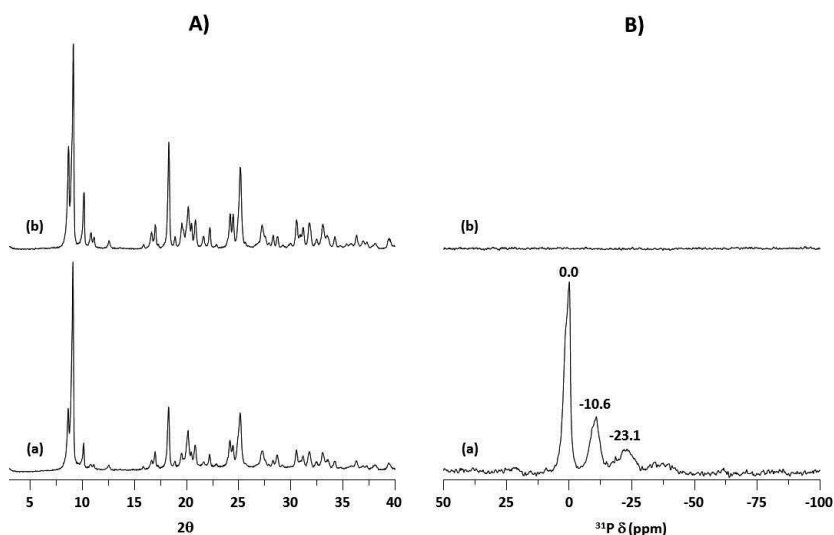
Señal	$\delta_t$ (ppm)	Int.Rel.
A	-145.7	1
B	-118.5	1
C	-115.7	1
D	-114.8	2
E	-114.3	2
F	-113.8	2
G	-112.8	1
H	-110.6	1
I	-110.2	1
J	-109.8	1
K	-109.2	1
L	-108.6	1
M	-107.7	1



## Capítulo 5

Tanto la calcinación en aire como el tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura de la zeolita  $SiO_2$ -ITE mantienen la cristalinidad del material final según indican los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 24A.

La única diferencia entre ambos tratamientos está en el contenido en fósforo del material tratado, así, según se observa en el espectro de RMN de  $^{31}P$  de ambos materiales, la zeolita  $SiO_2$ -ITE calcinada, presenta señales correspondientes a  $H_3PO_4$  (0.0 ppm) y a especies fosfato con diferente grado de polimerización (señales a -10.6 y -23.1 ppm), mientras que en la zeolita tratada con  $H_2$  a alta temperatura no se observa ninguna señal, indicando que en el material no existen restos de P provenientes del fosfonio empleado como ADE (fig. 24B).



**Fig. 24. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectros de RMN de  $^{31}P$  de (a) zeolita  $SiO_2$ -ITE calcinada y (b) zeolita  $SiO_2$ -ITE tratada en  $H_2$  a alta temperatura.**

Los datos de análisis químico que figuran en la tabla 12 confirman la eliminación completa de todo el orgánico presente en el interior del material mediante el proceso de tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura.

Tabla 12. Análisis químico zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE sin calcinar y tratada.

Muestra	Si (%)	P (%)	C (%)	H (%)	N (%)	(C/P) <sub>AQ</sub>	(C/P) <sub>ADE</sub>
SiO <sub>2</sub> -ITE	38.58	2.77	13.79	2.98	0	12.9	13
SiO <sub>2</sub> -ITE(cal)	41.82	2.37	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> -ITE(tH <sub>2</sub> )	42.05	0.09	-	-	-	-	-

En los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si de las zeolitas SiO<sub>2</sub>-ITE calcinada (fig. 25a) y tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 25b) se observan 3 señales en la zona correspondiente a especies de silicio totalmente condensadas (Q<sup>4</sup>, Si(OSi)<sub>4</sub>) con una intensidad relativa de 1:2:1, correspondientes a los 4 sitios independientes a partir de los que se construye la estructura ITE.

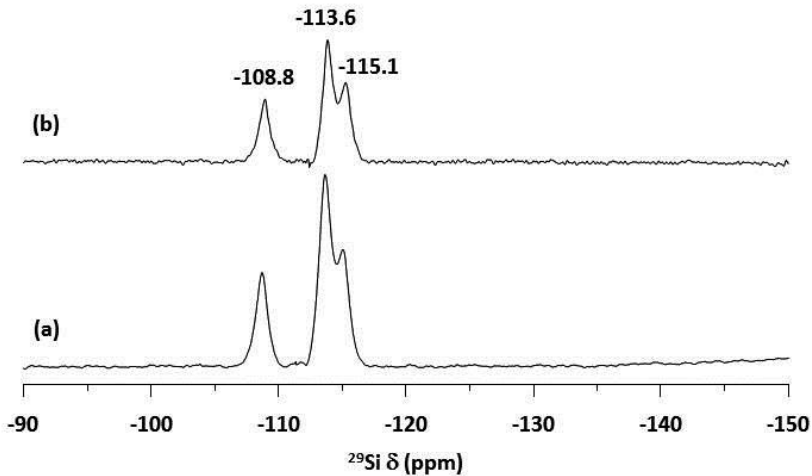


Fig. 25. Espectros de RMN de <sup>29</sup>Si de (a) zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE calcinada y (b) zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE tratada en H<sub>2</sub> a alta temperatura.

### 2.5.2. Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE

En la fig. 26A se representan las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE calcinada en aire (a) y la isoterma del material obtenido tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura (b). El área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el material calcinado es de 15 m<sup>2</sup>/g mientras que para el material tratado en H<sub>2</sub> tiene un valor de 392 m<sup>2</sup>/g, confirmando nuevamente que la presencia de fósforo en el interior

## Capítulo 5

de los materiales obstruye el acceso a las cavidades en el material calcinado en aire. El volumen de microporo en el material tratado con  $H_2$  es de  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La isoterma de adsorción de Ar a  $-186^\circ\text{C}$  del material tratado con  $H_2$  a alta temperatura permite calcular la distribución de microporo empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe (fig. 26B). Así, se puede observar que existe una estrecha distribución de poro centrada en torno a  $5.5 \text{ \AA}$ , valor acorde con una zeolita con canales de 8 MR que dan acceso a cavidades moderadamente grandes como lo es la estructura ITE.

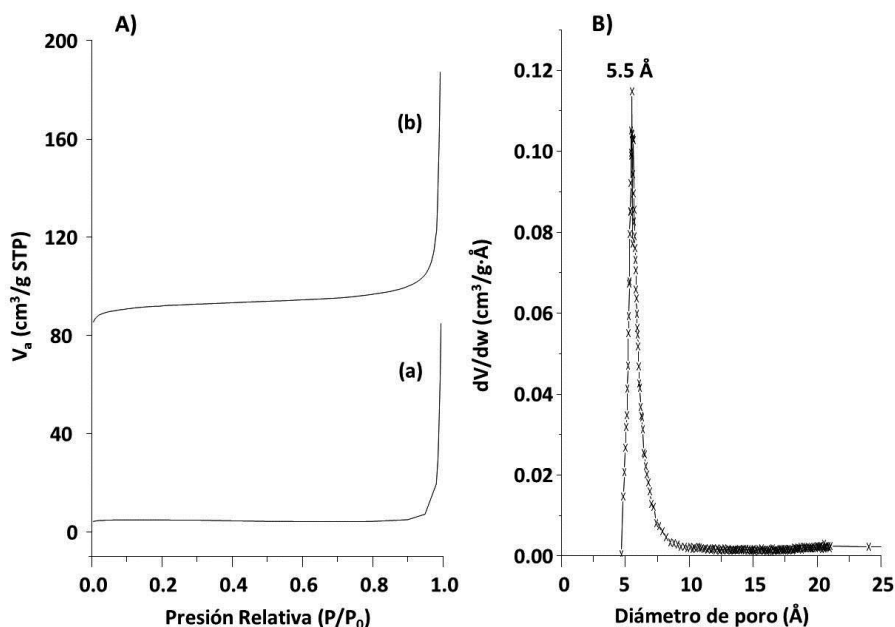
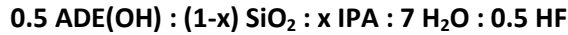


Fig. 26. A) Isothermas de adsorción de  $N_2$  de (a)  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  calcinada en aire a  $750^\circ\text{C}$  y (b)  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  tratada con  $H_2$  a alta temperatura. B) Isotherma de adsorción de Ar de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-ITE}$  tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

### 3. INCORPORACION DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS

#### 3.1. Adición de aluminio

Una vez estudiado el efecto director de estructura del tri-tertbutilmetilfosfonio en la síntesis de zeolitas puramente silíceas, se estudió el efecto de la adición de Al a los geles de síntesis. En la tabla 13 se muestran las relaciones molares (Si/Al) en los geles preparados, los cuales tenían una composición molar final de:



donde x se varió para obtener relaciones (Si/Al) comprendidas entre 25 y 50 (ver tabla 13).

**Tabla 13. Composiciones de los geles de síntesis estudiados inicialmente.**

Experimento	x	Rel (Si/Al) <sub>GEL</sub>
158	0.038	25.3
225	0.028	35
218	0.02	50

La tabla 14 muestra algunas de las condiciones de síntesis estudiadas en las que se ha variado la composición de Al en el gel, la temperatura, el tiempo de cristalización de los mismos, así mismo se incluyen las fases identificadas en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes ( ver fig. 27).

**Tabla 14. Productos obtenidos en los geles de síntesis con Al.**

Exp.	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	T (°C)	t (días)	Producto
158A	25.3	175	6	ITE + <SAS
158C	25.3	150	8	ITE
158F	25.3	135	12	ITE
225B	35	175	3	SAS + ITE
225D	35	150	5	ITE
225F	35	135	7	ITE

Continuación Tabla 14.

Exp.	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	T (°C)	t (días)	Producto
218A	50	175	6	SAS
218E	50	135	12	ITE + <SAS

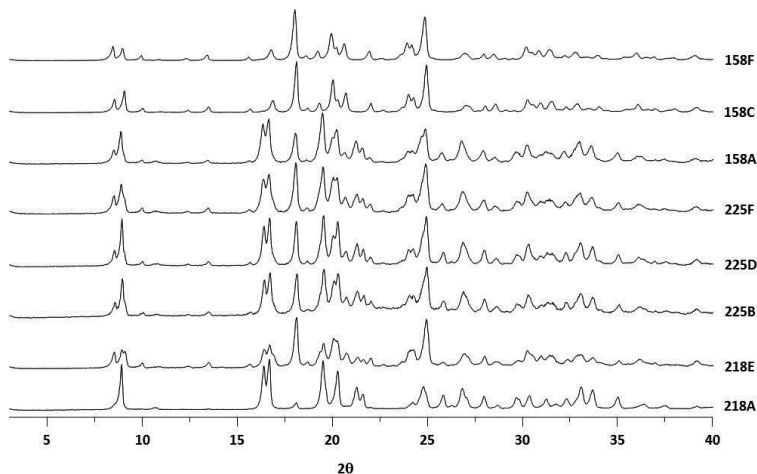


Fig. 27. Difractogramas de rayos X de alguno de los materiales de la tabla 13.

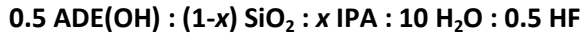
De forma análoga a la síntesis de zeolitas pura sílice, se obtienen mezclas de ambas estructuras (SAS e ITE). Por tanto para intentar obtener ambas zeolitas puras en forma de aluminosilicatos se siguió la misma estrategia que en el caso de los materiales puramente silíceos.

### 3.2. Síntesis zeolita Al-SAS

En el caso de la zeolita Al-SAS se diluyeron los geles lo suficiente como para evitar la competencia de la zeolita ITE sin alcanzar la dilución a partir de la cual solamente se obtiene tridimita o fases amorfas como únicos productos sólidos.

La única temperatura de síntesis estudiada fue 175°C, ya que como se ha explicado anteriormente, cuando la temperatura disminuye la competencia con la zeolita ITE se acrecienta, apareciendo a temperaturas bajas esta fase como único

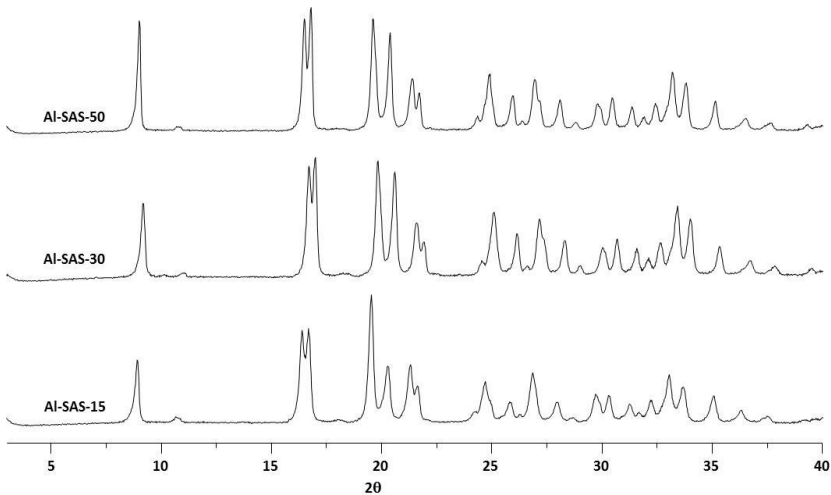
producto sólido de cristalización. Las composiciones molares finales de los geles preparados fueron:



**Tabla 15. Composición de los geles estudiados en la obtención de la zeolita Al-SAS.**

Síntesis	x	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	Producto
Al-SAS-15	0.0625	15	SAS
Al-SAS-30	0.032	30	SAS
Al-SAS-50	0.028	50	SAS

En la fig. 28 se muestran los difractogramas de rayos X de las zeolitas Al-SAS, como se puede observar se obtuvieron materiales altamente cristalinos y sin ninguna contaminación debida a otra fase cristalina diferente a la zeolita SAS. En la tabla 16 se muestran los análisis químicos de los materiales obtenidos, siendo en todos los casos muy similares a la empleada en los geles de síntesis.



**Fig. 28. Difractogramas de rayos X de cada una de las zeolitas Al-SAS obtenidas.**

Tabla 16. Análisis químico de las zeolitas Al-SAS sintetizadas.

Material	Si (%)	Al (%)	P (%)	(Si/Al)	C (%)	H (%)	(C/P)
Al-SAS-15	35.81	2.00	2.78	17.2	14.01	2.58	13.01
Al-SAS-30	36.93	1.08	2.80	32.9	13.99	2.81	12.85
Al-SAS-50	37.33	0.76	2.81	47.1	14.11	2.79	13.05

### 3.2.1. Estudio por RMN de las zeolitas Al-SAS

La comparación de las señales observadas en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  tanto de las zeolitas Al-SAS (Si/Al = 30) como del ADE en disolución, ambos mostrados en la fig. 29 y los análisis químicos de los materiales Al-SAS (relación (C/P)) mostrados en la tabla 16 confirman que en la zeolita sin calcinar el catión fosfonio, empleado como ADE en la síntesis, permanece íntegro ocluido en el interior de los materiales sintetizados.

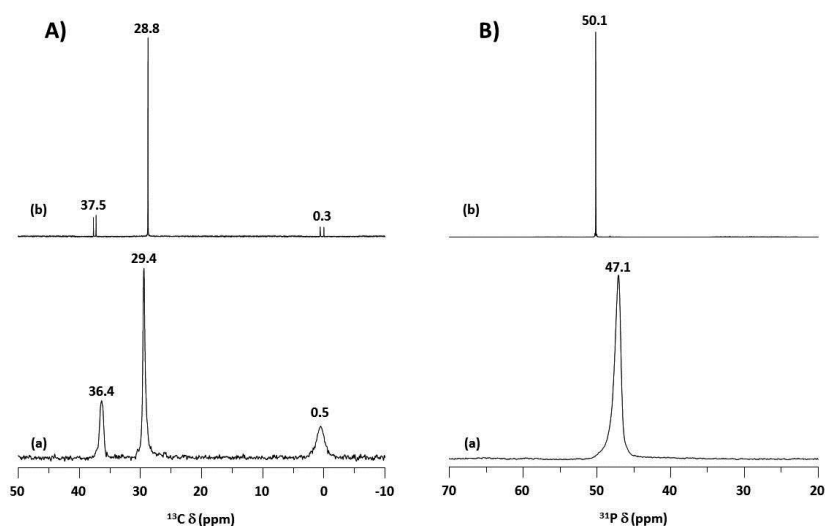


Fig. 29. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-SAS-30 sin calcinar y (b) ADE en disolución.

Los procesos de calcinación o de tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$  para la eliminación del interior de los materiales zeolíticos del agente director de

estructura no afectan a la cristalinidad e integridad de los sólidos según se concluye a la vista de los difractogramas de rayos X representados en la fig. 30A.

El proceso de calcinación en aire mantiene la práctica totalidad del fósforo en el interior de la zeolita como se puede observar en los datos de análisis químicos mostrados en la tabla 17.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la fig. 30B(b) se observan diversas señales a campo alto asignados a especies fosfato en distinto grado de condensación (entre -50.1 y -30.1 ppm).

Por el contrario, el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura elimina prácticamente todo el fósforo presente en el interior de la zeolita como indica el análisis químico de los materiales tratados, no observándose ninguna señal en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la fig. 30B(c).

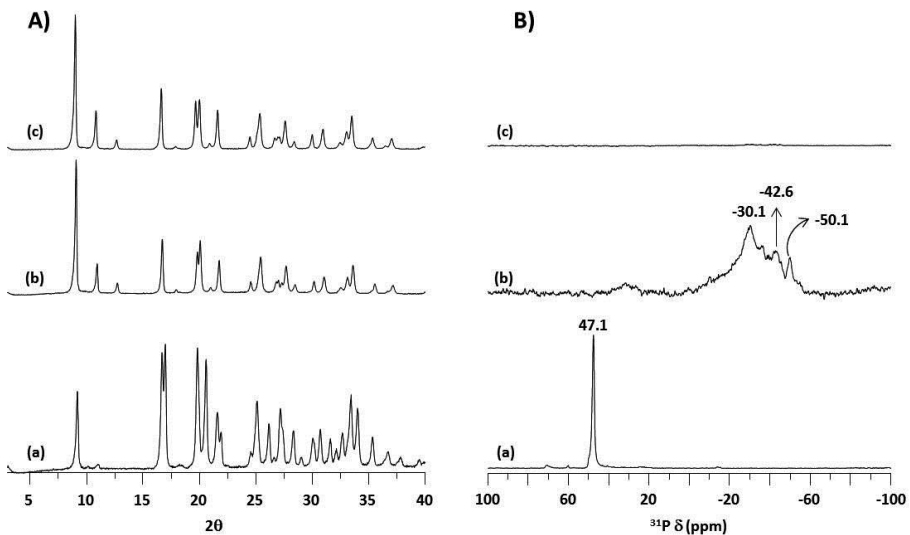


Fig. 30. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-SAS-15 sin calcinar, (b) calcinada en aire y (c) tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

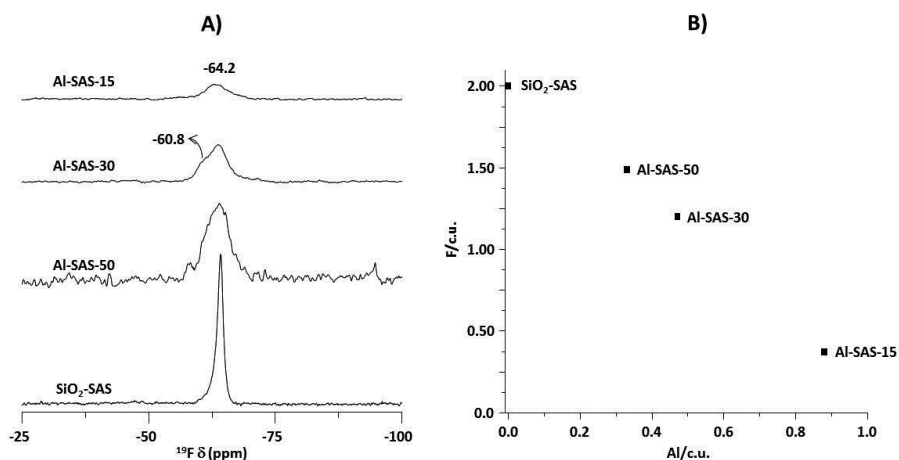


**Tabla 17. Resultados de análisis químicos de las distintas muestras de zeolita Al-SAS tras la eliminación del ADE.**

<b>Material</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>(Si/Al)</b>
<b>Al-SAS-50</b>	Calcinación	41.62	2.77	0.88	45.5
	H <sub>2</sub> a alta T	42.75	0.15	0.89	46.2
<b>Al-SAS-30</b>	Calcinación	40.69	2.98	1.21	32.3
	H <sub>2</sub> a alta T	41.85	0.11	1.23	32.7
<b>Al-SAS-15</b>	Calcinación	39.10	2.91	2.30	16.3
	H <sub>2</sub> a alta T	40.94	0.12	2.29	17.1

Los espectros de RMN de <sup>19</sup>F de las diferentes zeolitas SAS sintetizadas con contenidos en aluminio crecientes mostrados en la fig. 31A muestran que:

- La intensidad de la señal en los espectros de RMN de <sup>19</sup>F debida a los aniones fluoruro ocluidos en el material disminuye a medida que aumenta el contenido en Al en los sólidos. Esto es debido a que parte de la carga negativa introducida por la incorporación de Al es compensada por el catión fosfonio empleado como ADE, necesitando de este modo una menor cantidad de aniones fluoruro para conseguir la electroneutralidad del sólido a medida que aumenta el contenido en Al.
- Como se puede observar en el espectro de RMN de <sup>19</sup>F de la fig. 31A, la señal debida al fluoruro en la zeolita puramente silíceica ( $\delta = -64.2$  ppm) es estrecha y relativamente simétrica, mientras que para los materiales con aluminio, ésta se vuelve ancha y asimétrica. Este efecto se explica por la distribución aleatoria de los átomos de Al incorporados a la estructura del material, los cuales no crean un entorno uniforme en torno a los anillos D6R donde están contenidos los aniones fluoruro.



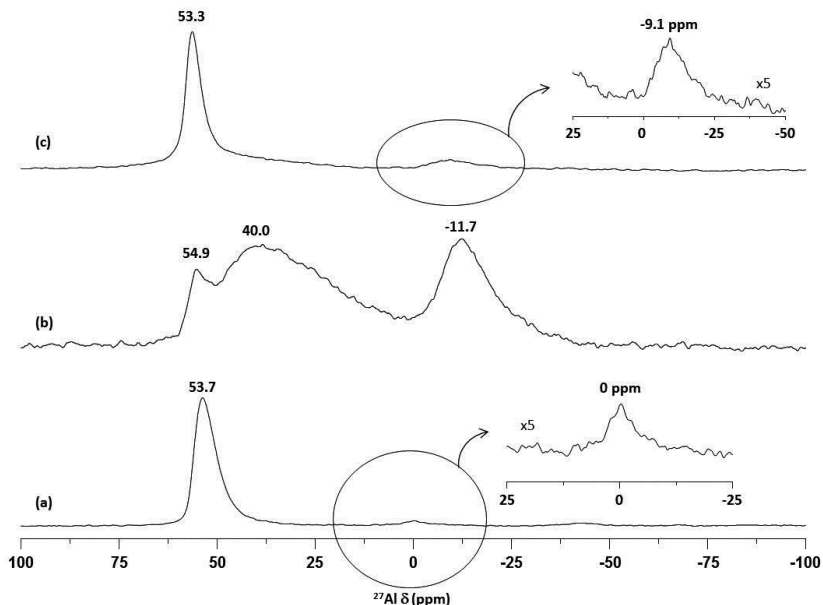
**Fig. 31. A) Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las diferentes zeolitas SAS sintetizadas y B) Variación del contenido en F en cada material en función del contenido en Al.**

En la fig. 31B se representa la variación del contenido en F en los materiales en función del contenido en Al de los mismos (ver tabla 18), como se puede observar se ha alcanzado una incorporación de Al cercana a la necesaria para compensar todo el ADE presente en la estructura. Este máximo de incorporación de Al impediría la incorporación de aniones fluoruro. Este máximo de aluminio incorporado en red se obtiene para una relación (Si/Al) igual a 15.

**Tabla 18. Composición en Al y F de cada uno de los materiales estudiados.**

Material	Al/c.u.	F <sup>(a)</sup> (%)	F/c.u.
$\text{SiO}_2$ -SAS	0	1.60	2.00
Al-SAS-50	0.66	1.19	1.39
Al-SAS-30	0.94	0.96	1.10
Al-SAS-15	1.76	0.30	0.27

<sup>(a)</sup>Determinado a partir de las intensidades de las señales del espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de cada material.



**Fig. 32. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-SAS-30 (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire y (c) tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.**

En la fig. 32 se muestran los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-SAS sin calcinar (a), así como los de la zeolita calcinada en aire (b) y tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura (c). El aluminio en la zeolita sin calcinar se encuentra en coordinación tetraédrica ocupando posiciones de red en su gran mayoría según se deduce de la señal intensa a 53.7 ppm. No obstante, cabe resaltar que una pequeña cantidad de aluminio está en posiciones extrarred observándose una señal a 0 ppm.

Una vez que la zeolita es tratada térmicamente para eliminar el ADE se encuentran dos situaciones diferentes dependiendo del tratamiento:

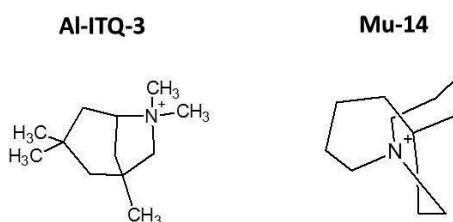
- Cuando la zeolita es calcinada en aire, una parte del aluminio queda en coordinación tetraédrica (señal a 54.9 ppm), pero las dos señales observadas a 40 y -11.7 ppm indican que una parte muy importante del aluminio inicial se encuentra coordinado octaédricamente con los aniones fosfato formados en

la calcinación del material (señal a -11.7 pm) y otra parte está como aluminio pentacoordinado o tetraédrico altamente distorsionado (señal a 40 ppm).

- Si el material es tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura la gran mayoría del aluminio permanece en coordinación tetraédrica en posiciones de red según se deduce de la señal intensa observada a 53.3 ppm, mientras que una pequeña cantidad se encuentra como aluminio octaédrico asociado posiblemente a los pequeños restos de P que quedan en el material (señal a -9.1 ppm).

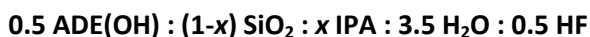
### 3.3. Síntesis zeolita Al-ITE

La síntesis de zeolitas con estructura ITE en forma de aluminosilicato se ha sido descrita para las zeolitas Al-ITQ-3<sup>[1]</sup> y Mu-14,<sup>[14]</sup> empleándose en los dos casos hidróxidos de amonio cuaternarios como ADEs.



**Fig. 33. ADEs empleados en la síntesis de Al-ITQ-3 y Mu-14.**

En esta parte del trabajo se ha estudiado la formación de Al-ITE, para ello se adicionó isopropóxido de aluminio a los geles de síntesis empleando el hidróxido de metil-tri-tertbutilfosfonio como ADE. Las composiciones molares finales de los geles preparados fueron:

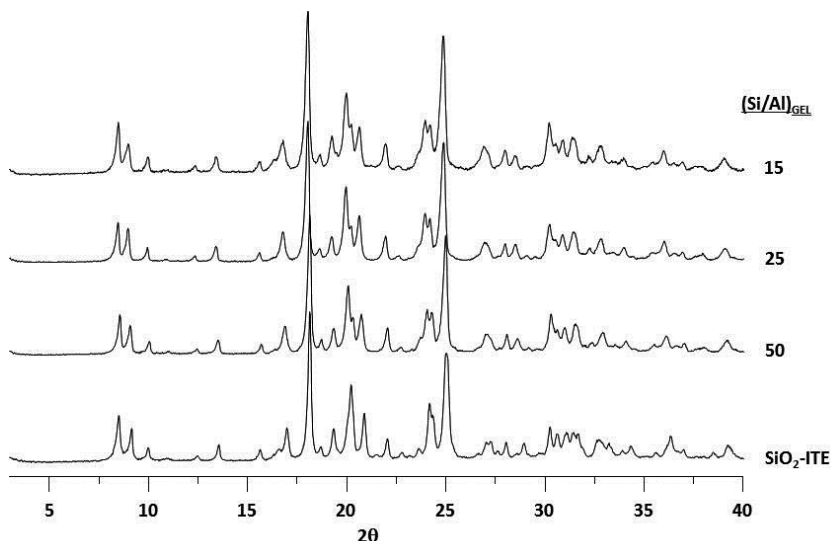


La única temperatura de cristalización estudiada fue 135°C para intentar evitar la competencia con la zeolita SAS.

**Tabla 19. Composición de los geles estudiados en la obtención de la zeolita Al-ITE.**

Síntesis	$x$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{GEL}}$	Producto
<b>Al-ITE-15</b>	0.0625	15	ITE
<b>Al-ITE-25</b>	0.038	25	ITE
<b>Al-ITE-50</b>	0.02	50	ITE

En la fig. 34 se muestran los difractogramas de rayos X de las zeolitas Al-ITE obtenidas. Como se puede observar se obtuvieron materiales Al-ITE altamente cristalinos y sin ninguna contaminación debida a otra fase cristalina diferente a la zeolita buscada.



**Fig. 34. Difractogramas de rayos X de las zeolitas Al-ITE obtenidas junto al de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITE.**

En la tabla 20 se muestra el análisis químico de un material Al-ITE de cada una de las composiciones obtenidas, así cabe resaltar que se obtiene la máxima incorporación de Al en la estructura ITE en el material Al-ITE-15 en el que toda la carga positiva aportada por el catión fosfonio es neutralizada por las cargas negativas generadas por la sustitución isomórfica de aluminio en la red.

Tabla 20. Composición química de las zeolitas Al-ITE sintetizadas.

Material	Si (%)	P (%)	Al (%)	(Si/Al)	(P/Al)
Al-ITE(50)	38.65	2.78	0.78	47.9	3.12
Al-ITE(25)	36.16	2.85	1.56	22.3	1.56
Al-ITE(15)	34.85	2.98	2.60	12.8	0.95

### 3.3.1. Estudio por RMN de la zeolita Al-ITE

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (fig. 35A) y de  $^{31}\text{P}$  (fig. 35B) indican que el ADE permanece intacto ocluido en el interior de las zeolitas tras el proceso de cristalización, al observarse en ambos tipos de espectros el mismo número de señales y desplazamientos similares a los del catión fosfonio en disolución.

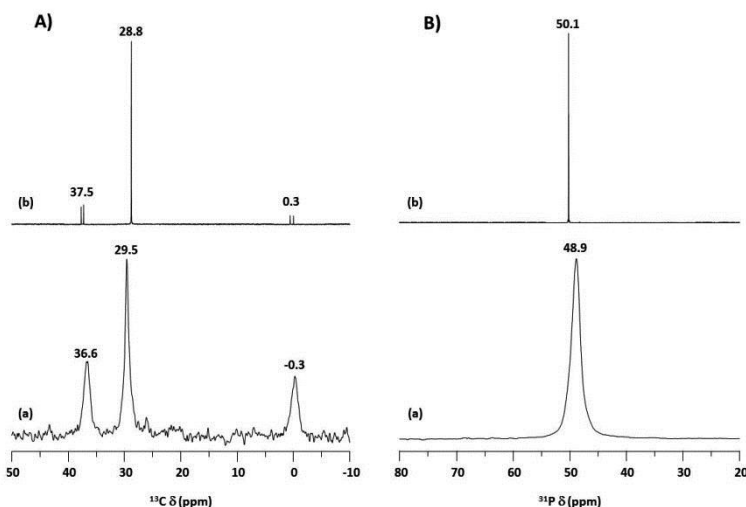


Fig. 35. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-ITE sin calcinar y (b) ADE en disolución.

El Al se incorpora a la red de la zeolita según indica el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  mostrado en la fig. 36A, correspondiente al material Al-ITE-25, en la que se observa una señal intensa a 53.5 ppm, típica de átomos de Al en coordinación tetraédrica en posiciones de red.

## Capítulo 5

El aumento en la cantidad de Al en posiciones reticulares viene apoyado también por los espectros de resonancia de  $^{19}\text{F}$  (fig. 36B) de las zeolitas obtenidas para cada composición de Al, así a medida que la cantidad de Al aumenta, la intensidad de la señal de flúor disminuye hasta hacerse imperceptible en el espectro de resonancia correspondiente al material con mayor contenido en Al (Al-ITE-15).

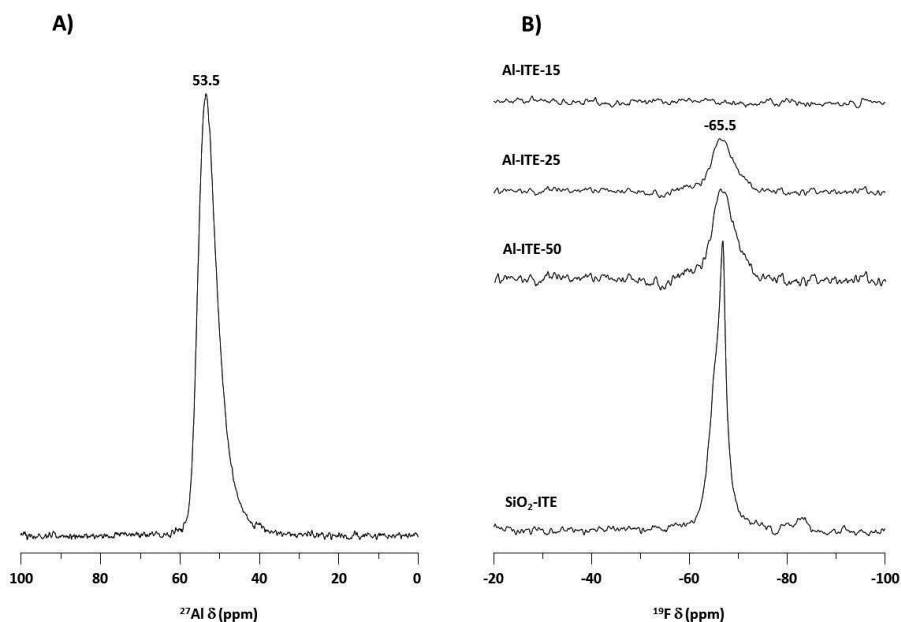


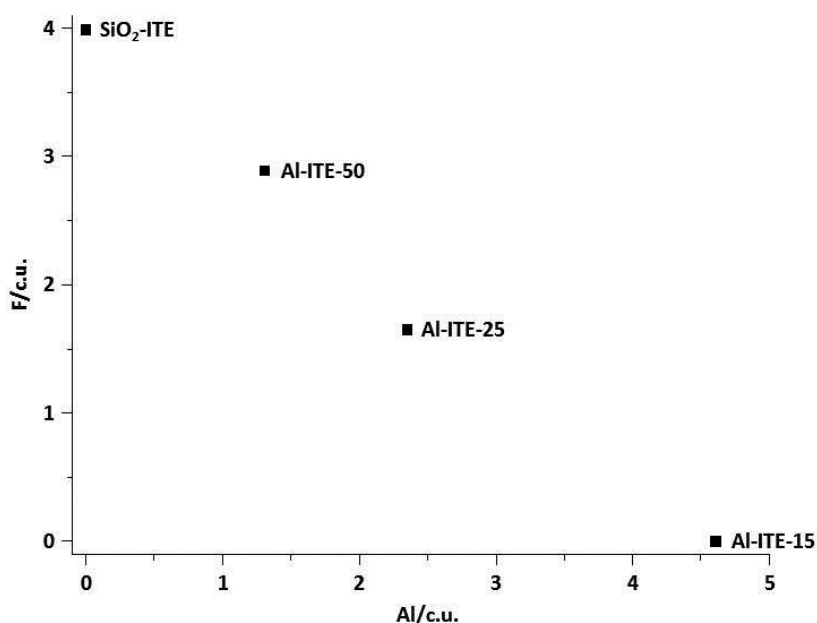
Fig. 36. A) Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-ITE(25) y B) Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las zeolitas Al-ITE preparadas junto a la de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -ITE.

Tabla 21. Contenido en Al y F por celda unidad (c.u.) de las zeolitas Al-ITE obtenidas.

Material	n Al/c.u.	F <sup>(a)</sup> (%)	n F/c.u.
$\text{SiO}_2$ -ITE	0	1.59	3.99
Al-ITE-50	1.31	1.15	2.89
Al-ITE-25	2.35	0.62	1.65
Al-ITE-15	4.61	0	0

<sup>(a)</sup> calculado a partir de una muestra de Polimorfo C patrón con un contenido en F del 1.27%.

Se ha calculado el contenido en F de los materiales a partir de la señal integrada de los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de las muestras Al-ITE (y de la pura sílice). Los resultados de dicha integración se muestran en la tabla 21, observándose que el contenido en F disminuye linealmente con el aumento del Al de la muestra, tal y como se muestra en la fig. 37. Este resultado sugiere que el Al se incorpora en la red de la zeolita ITE y por tanto participa de la compensación de la carga del catión fosfonio empleado como ADE, siendo necesario una menor concentración de aniones fluoruro para mantener la electroneutralidad del sólido.



**Fig. 37. Variación del contenido en F de las zeolitas Al-ITE preparadas en función del contenido en Al.**

En la fig. 38A se muestran los difractogramas de rayos X de una zeolita Al-ITE sin calcinar junto con el de la misma zeolita calcinada en aire y tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura, dichos tratamientos térmicos no parecen afectar a la cristalinidad del sólido.



## Capítulo 5

Atendiendo al espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los materiales (fig. 38B) se puede afirmar que solamente con el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura el ADE es eliminado en su práctica totalidad, observándose unas señales poco intensas correspondientes a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-0.7 ppm) y a grupos fosfato  $(\text{PO}_4^{3-})_x$  centrada a -28.7 ppm, mientras que la calcinación en aire del sólido conduce a la formación de especies fosfato y polifosfato en el interior de la zeolita claramente visibles en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  correspondiente.

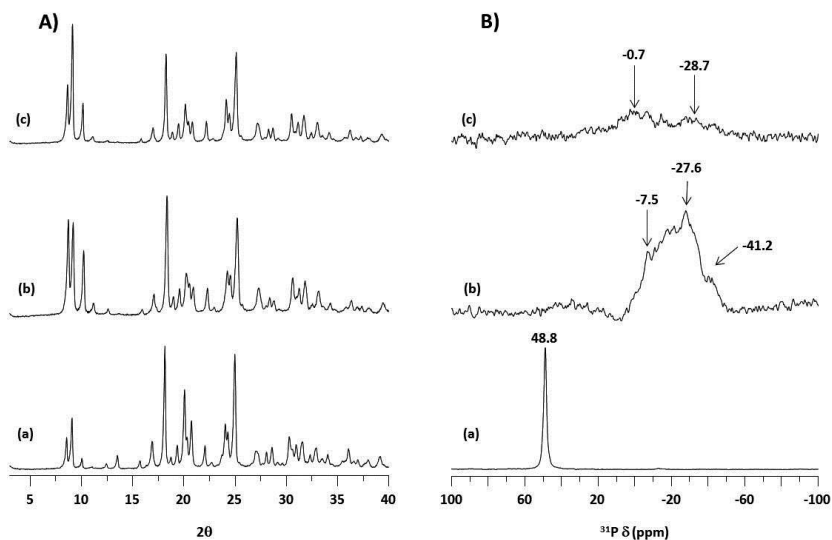


Fig. 38. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-ITE sin calcinar, (b) zeolita calcinada en aire y (c) zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

Tabla 22. Composición química de las Al-ITE tratadas.

Material	Si (%)	P (%)	Al (%)	(Si/Al)
Al-ITE(50)-cal	39.68	2.85	0.79	48.3
Al-ITE(50)-t $\text{H}_2$	40.99	0.11	0.81	49.2
Al-ITE(25)-cal	40.51	2.84	1.69	23.1
Al-ITE(25)-t $\text{H}_2$	41.05	0.15	1.75	22.6
Al-ITE(15)-cal	37.01	2.81	2.82	12.6
Al-ITE(15)-t $\text{H}_2$	41.25	0.12	2.98	13.3

### 3.4. Estudio de la acidez de los materiales obtenidos

Las propiedades ácidas de los materiales Al-ITE y Al-SAS preparados fueron caracterizadas por medio de la técnica de adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>), tal y como se describe en el apartado 2.5. del capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

Se seleccionó esta técnica ya que el amoníaco puede difundir a través de los canales de 8 miembros (8 MR), y por tanto, acceder a los centros ácidos localizados en el interior de ambas zeolitas. Se excluyó la técnica de adsorción de piridina debido al tamaño de esta molécula sonda, que es demasiado voluminoso para acceder a través de los canales de 8 MR.

#### 3.4.1. Determinación de la acidez de las Al-ITE

Se estudiaron tanto las muestras de Al-ITE calcinadas en aire como aquellas tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura. En la tabla 23 se muestran los valores de adsorción de NH<sub>3</sub> obtenidos para cada una de las muestras estudiadas así como el contenido de Al por celda unidad de cada una de ellas.

**Tabla 23. Adsorción de NH<sub>3</sub> (STP) obtenida para cada una de las muestras de zeolita Al-ITE estudiadas.**

Muestra	(Si/Al) <sub>ICP</sub>	Al/c.u.	V <sub>NH<sub>3</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>zeo</sub> )	
			cal.	t-H <sub>2</sub>
<b>Al-ITE(50)</b>	45.6	1.37	2.30	6.24
<b>Al-ITE(25)</b>	22.3	2.35	3.77	10.96
<b>Al-ITE(15)</b>	12.9	4.61	6.98	21.04

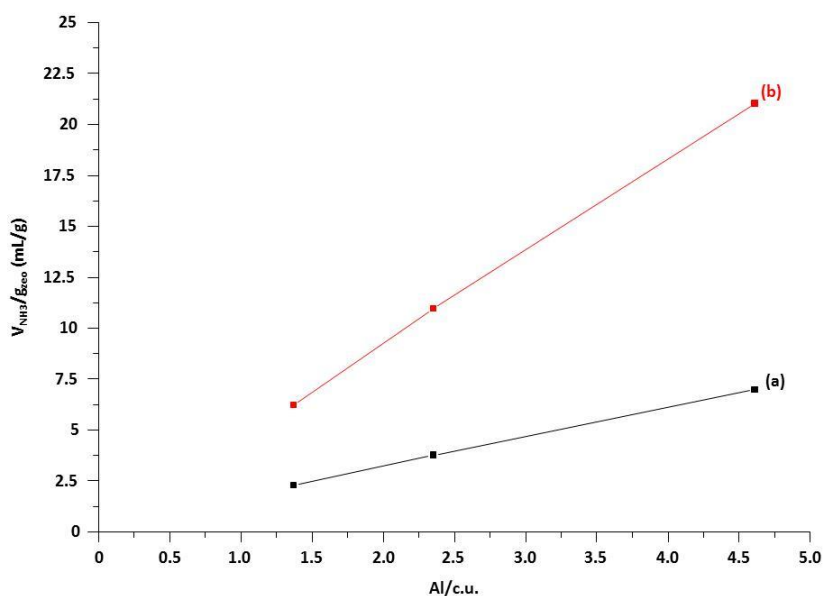
En la fig. 39 se representa la variación de la cantidad de amoníaco adsorbida en función del contenido en Al de cada una de las muestras de Al-ITE estudiadas. Existe un aumento en la cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido a medida que aumenta la cantidad de Al en la red de la zeolita. La gran diferencia entre el volumen de NH<sub>3</sub>

## Capítulo 5

adsorbido por las muestras calcinadas en aire y las tratadas con  $H_2$  a alta temperatura se atribuye a que las especies de P existentes pueden:

1. Bloquear los canales de la zeolita e impedir de esta manera el acceso de las moléculas de  $NH_3$  al mismo.
2. Interaccionar con los Al de red impidiendo la interacción de éstos con las moléculas de amoníaco.<sup>[15,16,17]</sup>

Para las muestras tratadas con  $H_2$  no ocurre esto debido a la casi inexistencia de P tras el tratamiento, lo cual permite que la zeolita ‘desarrolle’ toda su capacidad ácida al tener todos los centros ácidos libres accesibles.



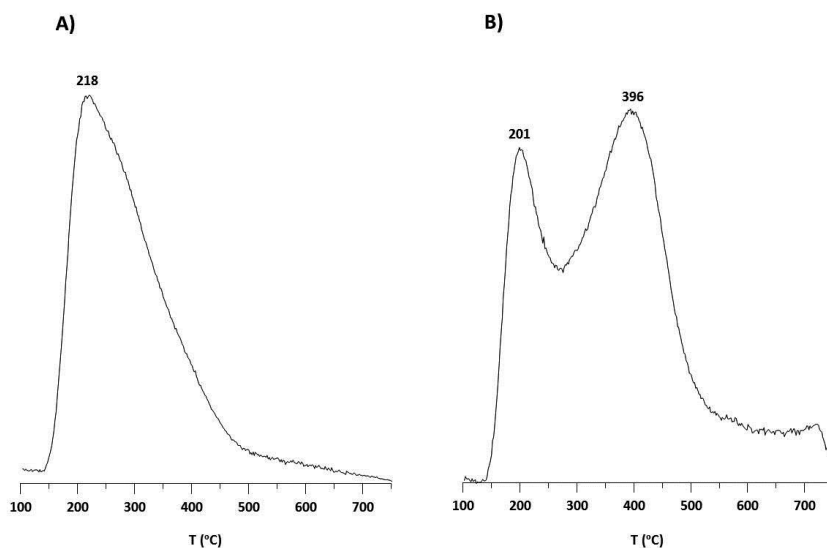
**Fig. 39. Cantidad de  $NH_3$  adsorbida de las muestras de Al-ITE (a) calcinadas en aire y (b) tratadas con  $H_2$  a alta temperatura.**

En la fig. 40 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco (obtenidos a partir de la  $m/z = 15$  del espectro de masas según se describe en el apartado 2.5 del

Capítulo 3) típico para una muestra de zeolita Al-ITE calcinada en aire y otra tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

La muestra de Al-ITE calcinada presenta una única desorción asimétrica con máximo en torno a  $218^\circ C$  que es asignada a  $NH_3$  débilmente retenido sobre centros ácidos débiles. La muestra tratada con  $H_2$  presenta dos máximos de desorción, uno a  $200^\circ C$  y otro más intenso centrado a  $396^\circ C$ , lo que indica que la mayor parte de los centros ácidos en esta muestra son sitios ácidos de acidez muy fuerte.

La comparación entre ambos perfiles de desorción evidencia que las especies de P ocluido en el interior de la zeolita Al-ITE tiene un efecto moderador de la acidez muy importante de forma similar al descrito en la zeolita Al-ZSM-5 tratada con  $H_3PO_4$ ,<sup>[28]</sup> y del mismo modo a lo observado en la zeolita Al-RTH estudiada en el capítulo anterior.



**Fig. 40.** Perfil de la masa  $m/z = 15$  del  $NH_3$  en el espectrómetro de la zeolita Al-ITE con  $(Si/Al) = 26.3$  A) calcinado en aire y B) tratado con  $H_2$  a alta temperatura.

A continuación se muestra la evolución de los máximos de desorción de amoníaco para las zeolitas de Al-ITE calcinadas en aire y tratadas con  $H_2$  a alta

## Capítulo 5

temperatura (fig. 41). El máximo de adsorción de  $\text{NH}_3$  en las zeolitas calcinadas en aire (fig. 41A) parece no variar independientemente del contenido en Al, lo que indicaría que los centros ácidos débiles formados tienen acidez muy similar y pueden atribuirse a la presencia de especies tipo  $\text{P}_2\text{O}_5$  o  $\text{AlPO}_4$ .

Por el contrario en las muestras tratadas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura el máximo de adsorción de  $\text{NH}_3$  que aparece a mayor temperatura (fig. 41B) se desplaza claramente a mayor temperaturas (de  $350^\circ\text{C}$  a  $425^\circ\text{C}$ ) a medida que aumenta el contenido en Al de las muestras, indicando que los materiales Al-ITE aumentan no sólo el número de centros ácidos sino también la fuerza ácida promedio de los mismos al aumentar el contenido en Al

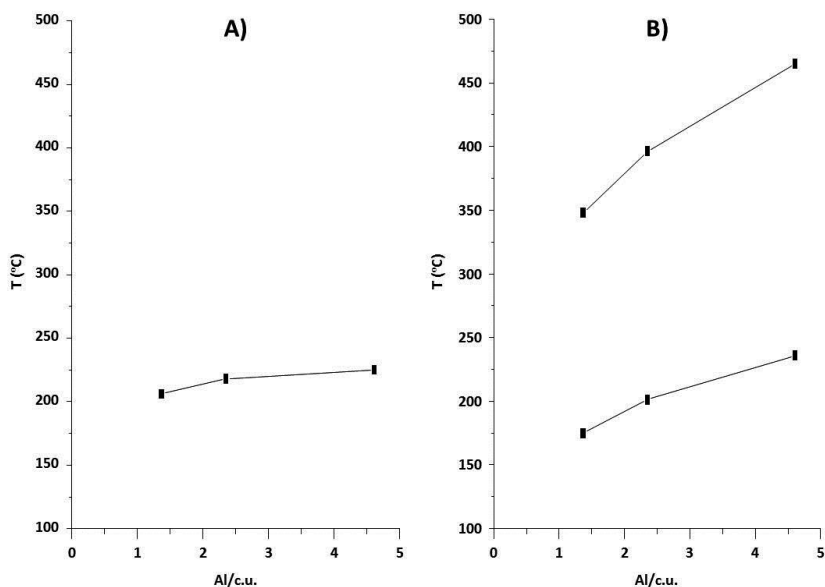


Fig. 41. Temperaturas de los máximos de desorción de A) zeolita Al-ITE calcinada en aire y B) zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

### 3.4.2. Determinación de la acidez de las Al-SAS

Suponiendo un comportamiento similar en cuanto a la desorción de  $\text{NH}_3$  por parte de las muestras de Al-SAS, solamente se estudiaron las muestras de Al-SAS

tratadas en H<sub>2</sub> a alta temperatura, es decir, aquellas en las que los centros ácidos no estarían bloqueados por especies de P resultantes de la degradación del ADE tras la calcinación en aire.

La cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido por cada material (ver tabla 24) así como la representación de ésta en función del contenido en Al de cada uno de los materiales (fig. 42A) muestra un comportamiento lineal de la adsorción de NH<sub>3</sub> con respecto a la cantidad de átomos de aluminio incorporados en la zeolita.

**Tabla 24. Adsorción de NH<sub>3</sub> (STP) obtenida para cada una de las muestras de zeolita Al-SAS estudiadas.**

<b>Muestra</b>	<b>(Si/Al)<sub>ICP</sub></b>	<b>Al/c.u.</b>	<b>V<sub>NH3</sub> (mL/g<sub>STP</sub>)</b>
<b>Al-SAS-15</b>	46.2	0.68	10.22
<b>Al-SAS-30</b>	32.7	0.95	6.15
<b>Al-SAS-50</b>	17.1	1.76	4.76

Para todas las zeolitas Al-SAS estudiadas se observan dos máximos en los perfiles de desorción de amoníaco (ver fig. 42B), al igual que en otras zeolitas,<sup>[18,19]</sup> la temperatura del primero de estos máximos no varía considerablemente en función del contenido en Al de cada una de las zeolitas; sin embargo, la variación de la temperatura de desorción del segundo de estos máximos (asignado a centros ácidos Brönsted fuertes) es considerablemente mayor en función del contenido en aluminio, indicando una mayor fuerza ácida de los centros en el material con mayor contenido en Al.

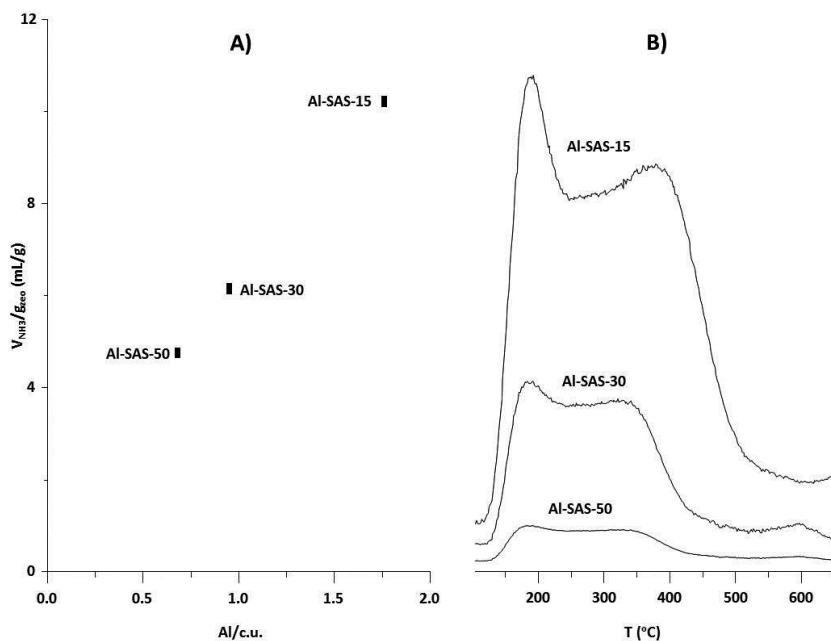
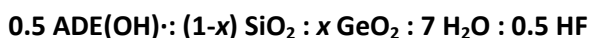


Fig. 42. A) Cantidad de NH<sub>3</sub> (STP) adsorbido por cada una de las zeolitas Al-SAS tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura. B) Perfil de masas (m/z) = 15 para cada una de las zeolita Al-SAS.

### 3.5. Estudio de la adición de Ge a los geles de síntesis

El germanio se adicionó a los geles de síntesis en forma de GeO<sub>2</sub>, siendo la relación molar final de los geles estudiados la siguiente:



En la tabla 25 se muestran las diferentes proporciones de Ge adicionadas y la relación (Si/Ge) molar final en los geles preparados:

Tabla 25. Contenido en Ge de los geles estudiados.

Síntesis	x	(Si/Ge) <sub>GEL</sub>
Ge-SAS-30	0.032	30
Ge-SAS-20	0.048	20
Ge-SAS-15	0.0625	15
Ge-SAS-10	0.091	10
Ge-SAS-7.5	0.118	7.5

Continuación Tabla 25.

Síntesis	x	(Si/Ge) <sub>GEL</sub>
Ge-SAS-5	0.167	5
Ge-SAS-4.25	0.19	4.25
Ge-SAS-3.5	0.222	3.5
Ge-SAS-2	0.333	2

En la fig. 43 se muestran los difractogramas de rayos X de alguna de las muestras obtenidas. Se puede observar que el difractograma de rayos X del material obtenido a partir del gel con menor cantidad de Ge (Ge<sub>30</sub>), presenta un pico de difracción a  $2\theta = 18^\circ$  característico de la estructura ITE, mientras que en el resto de composiciones se obtuvieron fases puras de SAS de alta cristalinidad.

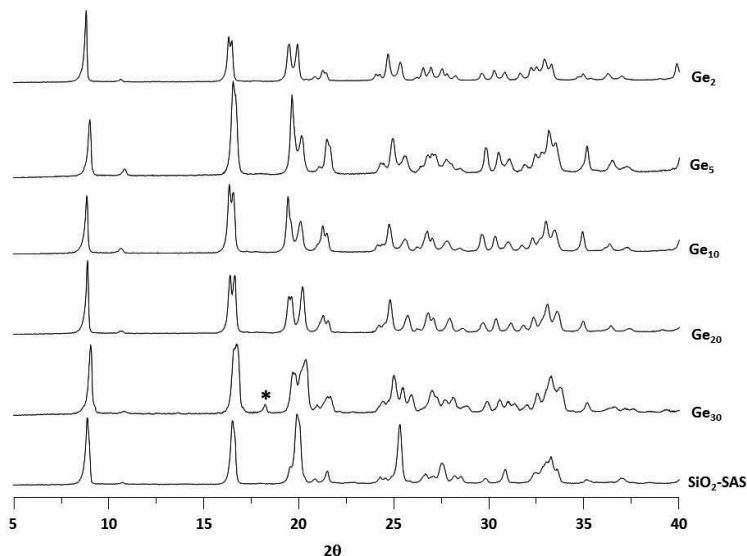


Fig. 43. Difractogramas de rayos X de la zeolita SiO<sub>2</sub>-SAS junto con alguna de las Ge-SAS sintetizadas. (\*) pico correspondiente a la estructura ITE.

En la tabla 25 se muestran los análisis químicos de los productos obtenidos para cada una de las composiciones estudiadas así como la relación (Si/Ge) final en los materiales.



Tabla 26. Análisis químico de las zeolitas Ge-SAS obtenidas.

Exp.	(Si/Ge) <sub>GEL</sub>	Si (%)	P (%)	Ge (%)	(Si/Ge) <sub>ICP</sub>	Material
Ge-SAS-30	30	36.6	2.6	3.6	26.4	SAS + <<ITE
Ge-SAS-20	20	34.2	2.6	5.0	17.5	SAS
Ge-SAS-15	15	33.2	2.5	6.5	13.2	SAS
Ge-SAS-10	10	32.9	2.5	9.3	9.1	SAS
Ge-SAS-7.5	7.5	29.1	2.5	12.9	5.8	SAS
Ge-SAS-5	5	27.8	2.4	15.7	4.6	SAS
Ge-SAS-4.25	4.25	26.2	2.5	17.9	3.78	SAS
Ge-SAS-3.5	3.5	27.2	2.4	18.2	3.9	SAS
Ge-SAS-2	2	24.3	2.4	20.9	3.02	SAS

Alguno de los materiales Ge-SAS fueron calcinados en una cámara de alta temperatura montada en un difractómetro de rayos X, midiéndose los diagramas de rayos X de las muestras calcinadas sin exponer éstas a la humedad ambiental (fig. 44). El afinamiento de Rietveld aplicado a estos difractogramas ha permitido calcular tanto el valor de los parámetros de celda, como la ocupación por Ge de cada uno de los sitios T de la estructura SAS (tabla 27).

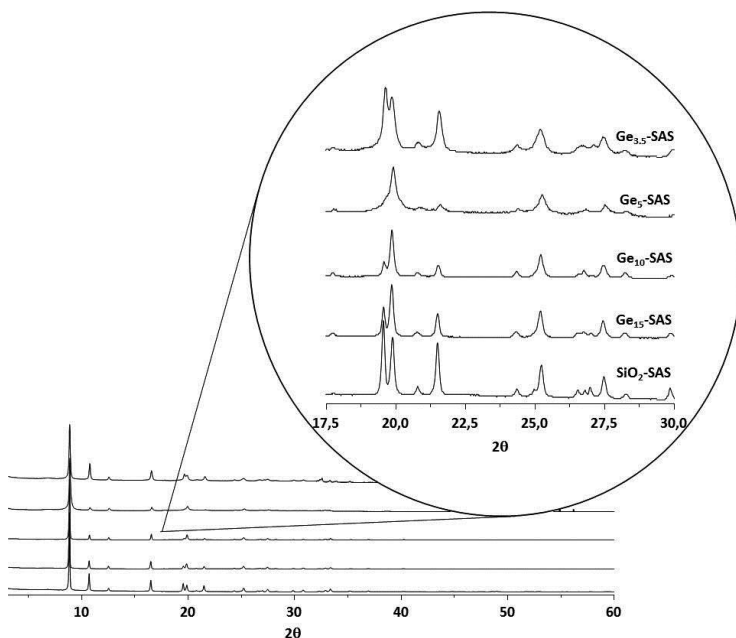
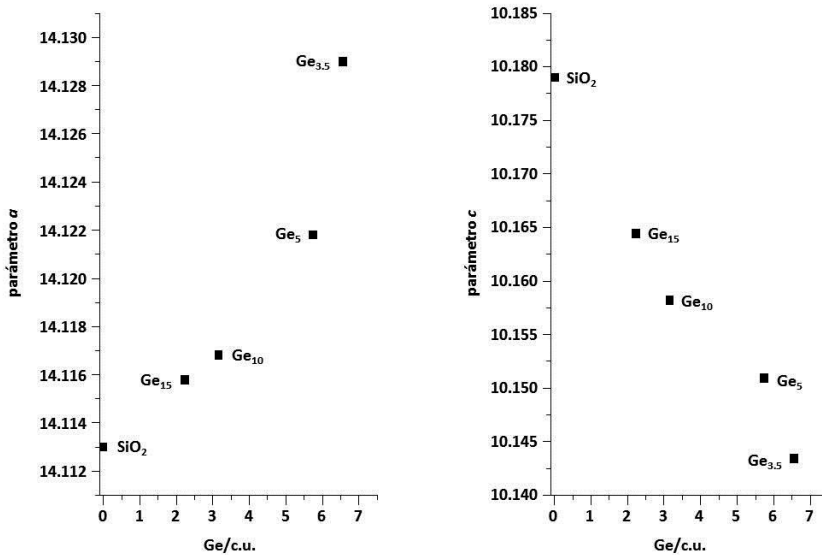


Fig. 44. Difractogramas de rayos X de las zeolitas Ge-SAS calcinadas.

**Tabla 27. Valores de ocupación y parámetros de celda de las zeolitas Ge-SAS determinados mediante el análisis de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de los materiales calcinados.**

Material	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Ge <sub>T1</sub> (%)	Ge <sub>T2</sub> (%)	(Si/Ge)
SiO <sub>2</sub> -SAS	14.113	10.179	2027,4	0	0	∞
Ge <sub>15</sub>	14.1158	10.1644	2025,3	12.50	0	15.00
Ge <sub>10</sub>	14.1168	10.1582	2024,4	16.34	1.66	10.11
Ge <sub>5</sub>	14.1218	10.1509	2024,3	21.47	11.73	5.02
Ge <sub>3,5</sub>	14.129	10.134	2024,9	26.18	17.82	3.55

En la fig. 45 se puede observar la variación de los parámetros de celda en función del contenido en Ge de los materiales, al aumentar éste la celda unidad se comprime a lo largo de la dirección [100] mientras que se expande a lo largo del eje  $a$ .



**Fig. 45. Variación de valor de los parámetros de celda  $a$  y  $c$  en las zeolitas SAS en función del contenido en Ge de los materiales.**

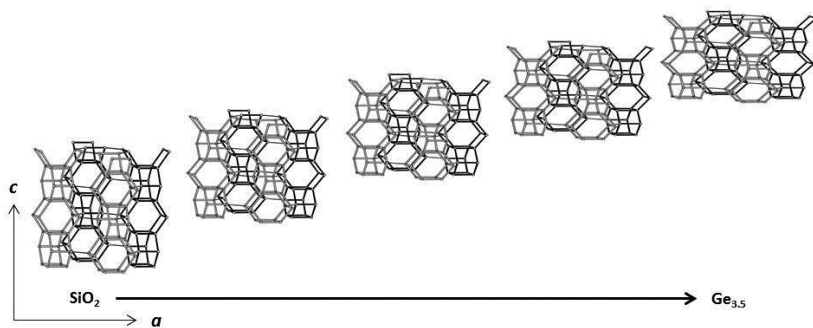


Fig. 46. Modificaciones estructurales de la zeolita SAS al aumentar el contenido en Ge.

Como muestra la fig. 47 existe una incorporación preferente de Ge en la posición cristalográfica T<sub>1</sub> de la zeolita SAS para bajos contenidos en Ge, tendiendo a igualarse la ocupación de ambas posiciones a medida que la muestra se enriquece en Ge.

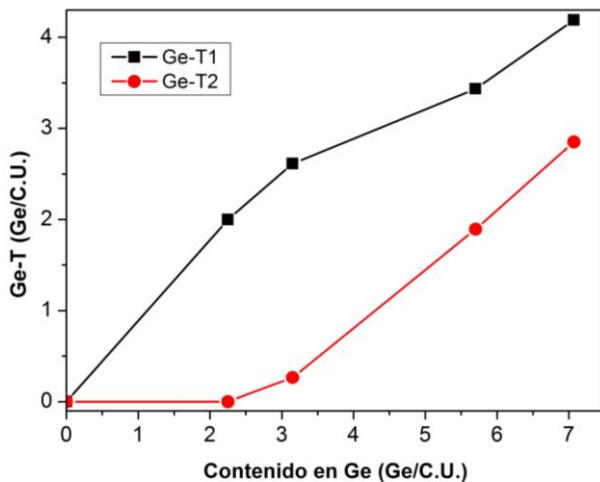


Fig. 47. Ocupación por Ge de cada una de las dos posiciones cristalográficas de la zeolita SAS obtenida mediante el análisis de Rietveld de los patrones de difracción de los materiales calcinados.

### 3.5.1. Estudio mediante RMN de las zeolitas Ge-SAS

En la fig. 48 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (fig. 48A) y de  $^{31}\text{P}$  (fig. 48B) tanto de la zeolita Ge-SAS-5 sin calcinar como del ADE en disolución y se puede afirmar que el ADE mantiene su integridad tras el proceso de cristalización; los datos de análisis químico (tabla 28) de alguna de las zeolitas obtenidas confirman esta afirmación al mantenerse en los materiales la misma relación (C/P) que en el ADE.

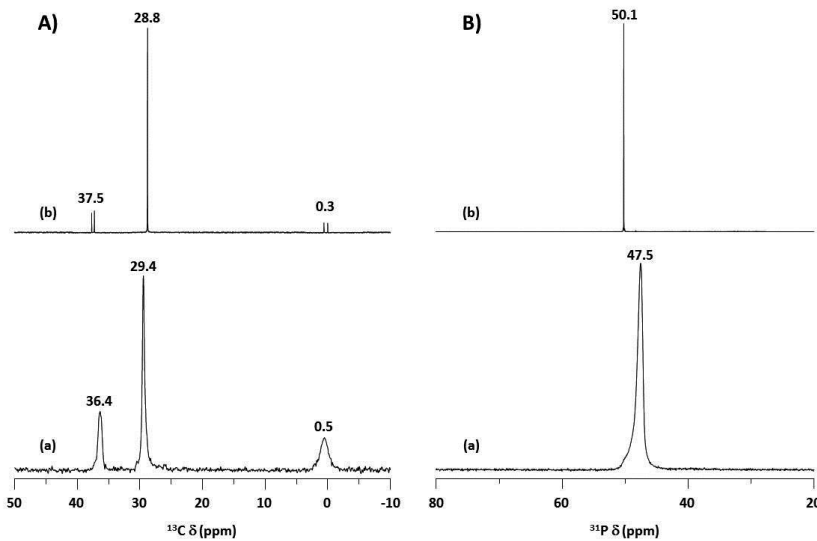


Fig. 48. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Ge-SAS-5 y (b) ADE en disolución.

Tabla 28. Análisis químico de zeolitas Ge-SAS.

Muestra	C (%)	P (%)	H (%)	(C/P) <sub>AQ</sub>	(C/P) <sub>ADE</sub>
Ge-SAS-30	12.95	2.58	2.453	12.9	13
Ge-SAS-15	13.05	2.59	2.446	13.0	
Ge-SAS-7.5	12.75	2.54	2.482	12.9	
Ge-SAS-3.5	11.87	2.36	2.429	12.9	
Ge-SAS-2	11.70	2.31	2.437	13.1	

En la fig. 49 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de dos muestras de Ge-SAS (una con bajo contenido en Ge y la otra con un alto contenido en este heteroátomo) junto al espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$ . Al incorporarse el Ge en

## Capítulo 5

la estructura de la zeolita se aprecia que aparecen señales a campo bajo (-52 y -29 ppm) con respecto a la señal observada en la zeolita pura sílice (-64.2 ppm), indicando que el anión fluoruro ya no está rodeado por un único entorno químico, probablemente debido a la incorporación de Ge en las cajas D6R de forma similar a lo que ocurre en las zeolitas que poseen D4R<sup>[20,21,22]</sup> cuando se incorpora Ge en su estructura.

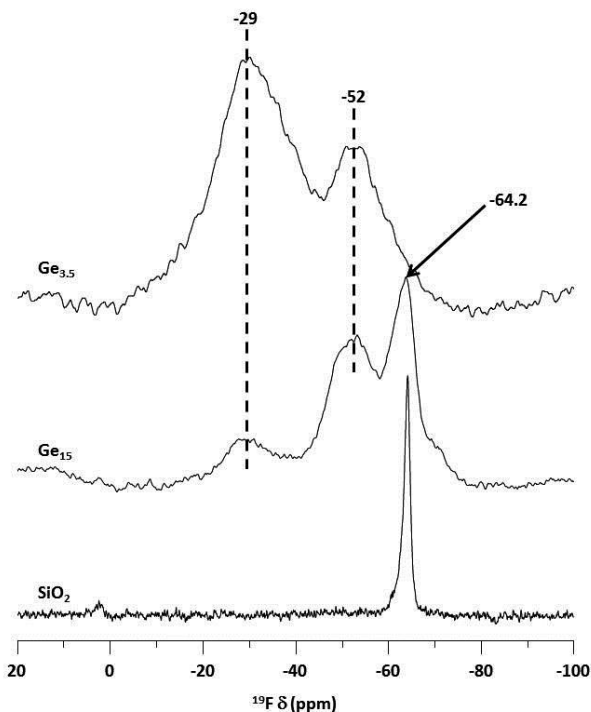


Fig. 49. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -SAS junto a dos materiales Ge-SAS.

En la fig. 50 se representan los espectros de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de alguna de las muestras de zeolita SAS con distintos contenidos en Ge, en ellos se puede observar el aumento de la intensidad relativa de la señal ancha situada a campo bajo (centrada en torno a -106 ppm) asignada a átomos de Si con Ge en su segunda esfera de coordinación con respecto a la intensidad total de las bandas correspondientes a los  $\text{Q}^4(\text{Si}(4\text{Si}))$  centradas en -114.7 y -111.9 ppm a medida que aumenta el contenido en

Ge en la zeolita, esta asignación de señales de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es consistente con la incorporación isomórfica de Ge en la red de la zeolita demostrada mediante análisis de Rietveld de los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas con distinto contenido en Ge.

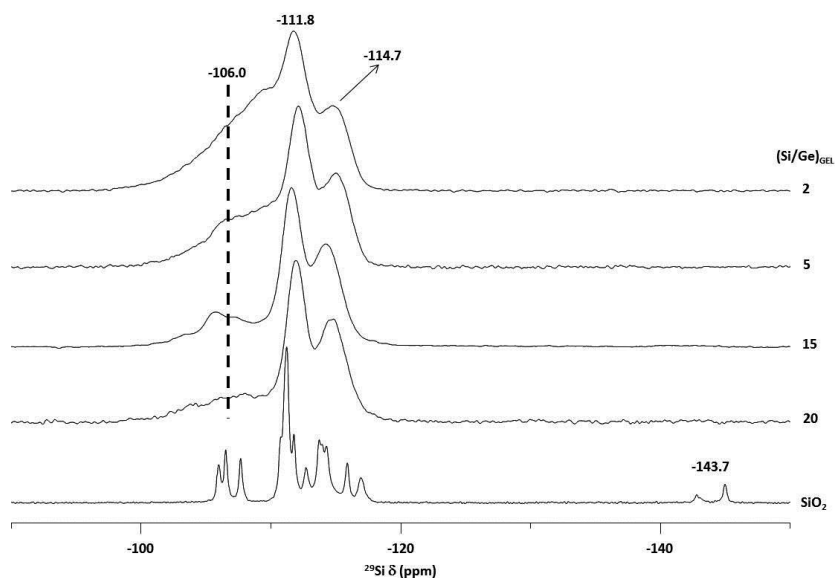
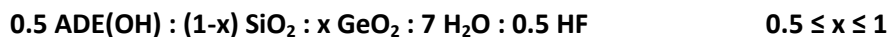


Fig. 50. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de alguna de las zeolitas  $\text{GeO}_2\text{-SAS}$  junto al espectro de RMN de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-SAS}$ .

### 3.6. Estudio a altas concentraciones de Ge (zeolita ITQ-53)

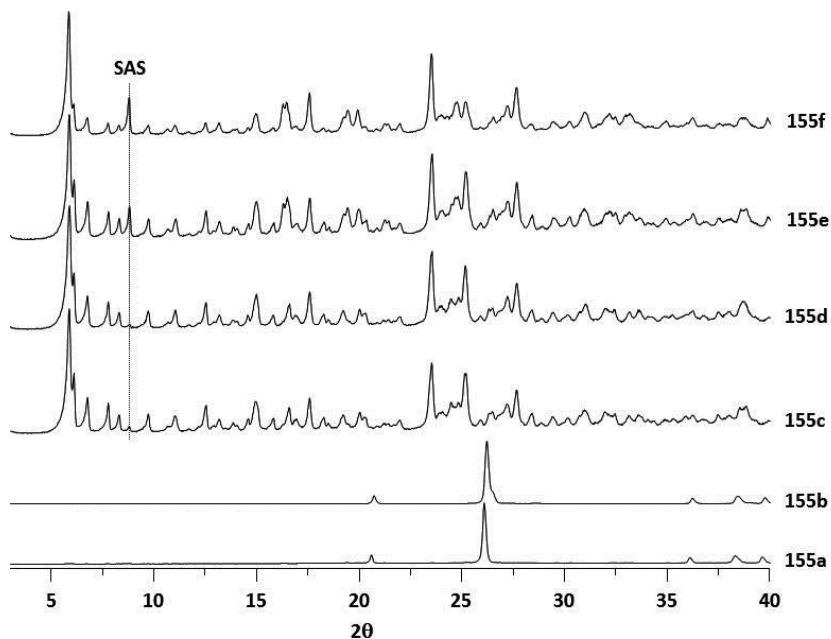
Cuando la relación  $(\text{Si}/\text{Ge})$  en el gel de síntesis es 1 o menor, en ninguno de los casos estudiados se obtuvo zeolita SAS como única fase, sino que se forma mayoritariamente un nuevo material que se denominó ITQ-53. Los geles estudiados con alta proporción de Ge tenían una relación molar final de:



En la tabla 29 se muestran las condiciones estudiadas inicialmente para un gel con relación  $(\text{Si}/\text{Ge})$  igual a 1 así como los productos obtenidos, cuyos difractogramas de rayos X se muestran en la fig. 51.

**Tabla 29. Condiciones de síntesis estudiadas y productos obtenidos para el gel de relación (Si/Ge) = 1.**

Material	T (°C)	t (días)	Fase Cristalina
155a	175	1	GeO <sub>2</sub>
155b	175	3	GeO <sub>2</sub>
155c	150	3	Fase desconocida
155d	150	4	Fase desconocida
155e	135	4	Fase desconocida
155f	135	5	Fase desconocida



**Fig. 51. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a partir del gel mh155.**

Al observar con atención los difractogramas de rayos X representados en la fig. 51 (ver fig. 52) se puede observar que el material ITQ-53 cristaliza junto con una pequeña contaminación de zeolita SAS en el material, siendo la contaminación mayor para los materiales cristalizados a temperaturas más bajas.

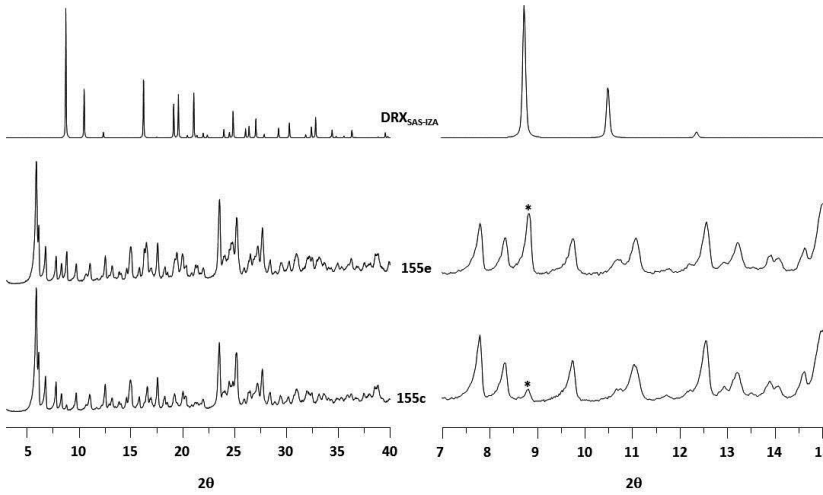


Fig. 52. Difractogramas de rayos X materiales fase nueva con intercrecimiento SAS (\*).

Por todo ello, se intentó obtener la fase ITQ-53 pura. Para ello, se preparó un nuevo gel de síntesis (relación (Si/Ge) igual a 1) en el que se estudió el proceso de cristalización manteniendo la temperatura constante (150 °C) y variando solamente los tiempos de cristalización desde tiempos muy cortos (1 día). En este caso se obtuvo la fase nueva ITQ-53 pura como se muestra en la fig. 53.

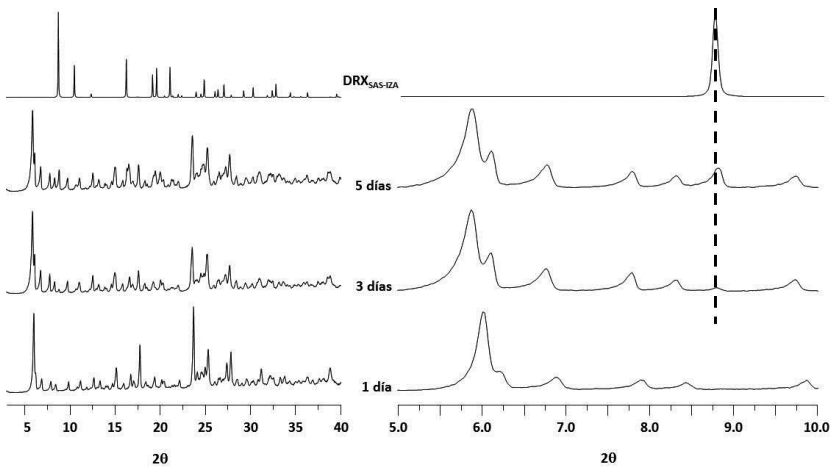


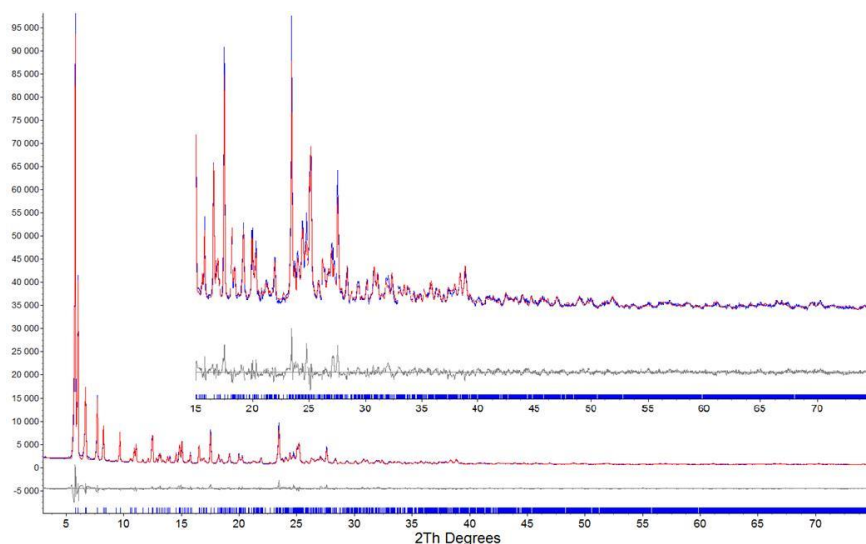
Fig. 53. Difractogramas de rayos X de los materiales con zeolita ITQ-53 pura.



## Capítulo 5

La estructura de la zeolita ITQ-53 sin calcinar se ha intentado resolver mediante Rotación de Difracción de Electrones (RED, su acrónimo en inglés)<sup>[23]</sup> generando series de patrones de difracción de electrones con distintas orientaciones de nanocrystal, obteniéndose una lista de intensidades asociadas a picos de difracción ( $h k l$ ) que se emplea para la resolución estructural de dicha zeolita mediante métodos directos.

El difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-53 generado fue indexado obteniéndose una celda unidad monoclinica y en el grupo espacial  $C2/c$  con unos parámetros de celda de  $a = 18.9218 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.8168 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.3093 \text{ \AA}$  y  $\beta = 90.8879^\circ$ . El patrón de difracción de rayos X generado junto con el ajuste de Rietveld de la zeolita ITQ-53 se muestra en la fig. 54.



**Fig. 54. Patrón de difracción de la zeolita ITQ-53 sin calcinar junto al refinamiento de Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (azul) y calculado, incluyéndose las diferencias entre ambos. Las pequeñas marcas debajo del patrón de difracción indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.**

El modelo que mejor describe la estructura de la zeolita ITQ-53 hasta el momento se compone de 19 sitios T independientes, uno de los cuales no está totalmente condensado (ver análisis mediante RMN de la zeolita ITQ-53 más

adelante). La estructura se compone de láminas con ventanas de 14 MR conectadas en las tres direcciones del espacio mediante dobles anillos de 3 (D3Rs) tal y como se muestra en la fig. 55.

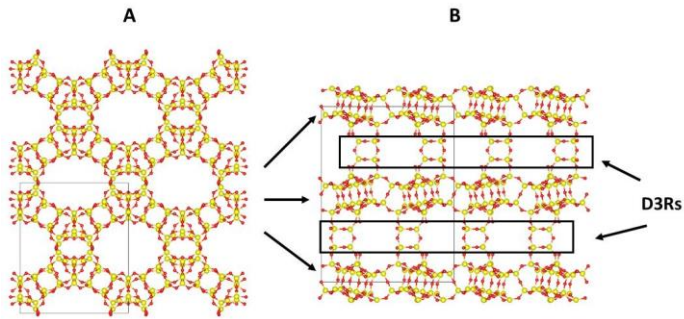


Fig. 55. A) Lámina de zeolita ITQ-53 vista a lo largo del eje *c* y B) estructura tridimensional de la zeolita ITQ-53 vista a lo largo del eje *a* (se remarcan los D3Rs).

### 3.6.1. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-53

En la fig. 56A se representan las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ITQ-53 calcinada, el área superficial BET para el material calcinado es de 413 m<sup>2</sup>/g y el volumen de microporo es de 0.19 cm<sup>3</sup>/g (valor inferior al real teniendo en cuenta que todo el P inicial permanece ocluido en el interior de los poros de la zeolita en forma de fosfatos).

El diámetro medio de microporo determinado a partir de la isoterma de adsorción de Ar (fig. 55B) es de 7.7 Å indicativo posiblemente de una zeolita con apertura de 14 MR.

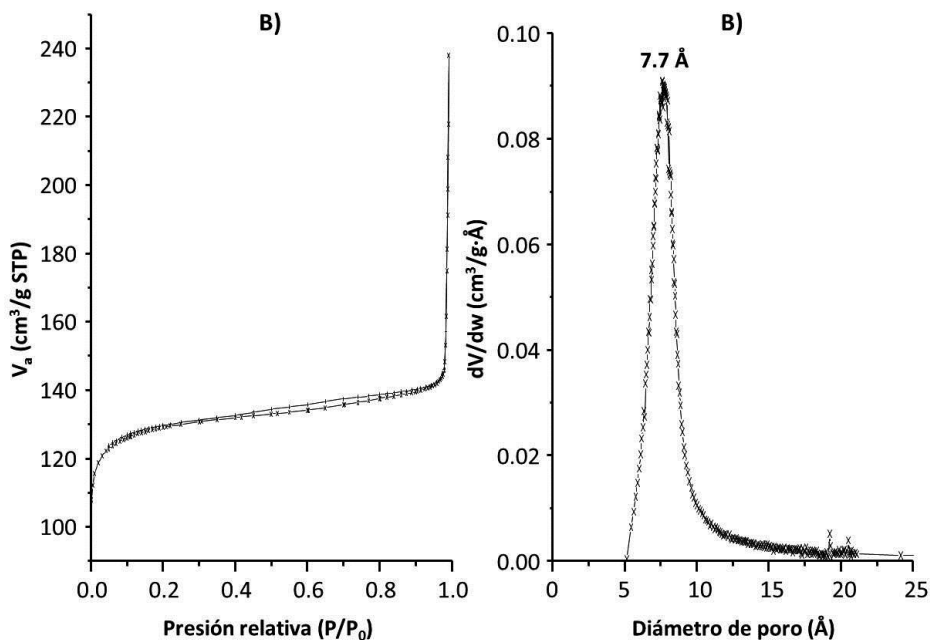


Fig. 56. A) Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ITQ-53 calcinada y B) Distribución de tamaño de microporo de la zeolita ITQ-53 calcinada.

### 3.6.2. Estudio por RMN de la zeolita ITQ-53

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C mostrado en la fig. 57A se observa el mismo número de señales y a desplazamientos químicos similares en el material sin calcinar que en el ADE en disolución. El espectro de resonancia de <sup>31</sup>P (fig. 57B) de la muestra ITQ-53 presenta señales a 50.0 y 48.3 ppm, mientras que el ADE en disolución sólo una señal a 50.1 ppm, este hecho puede deberse a la diferente localización del ADE en las cavidades del material con respecto al grupo que compensa su carga y por tanto, a diferentes interacciones del P del ADE ocluido en el material. A partir de los datos de análisis químico (tabla 30) indican que la relación (C/P) en el material sin calcinar es la misma que en el ADE, por lo tanto se puede afirmar que el catión fosfonio permanece íntegro tras el proceso de cristalización de la zeolita.

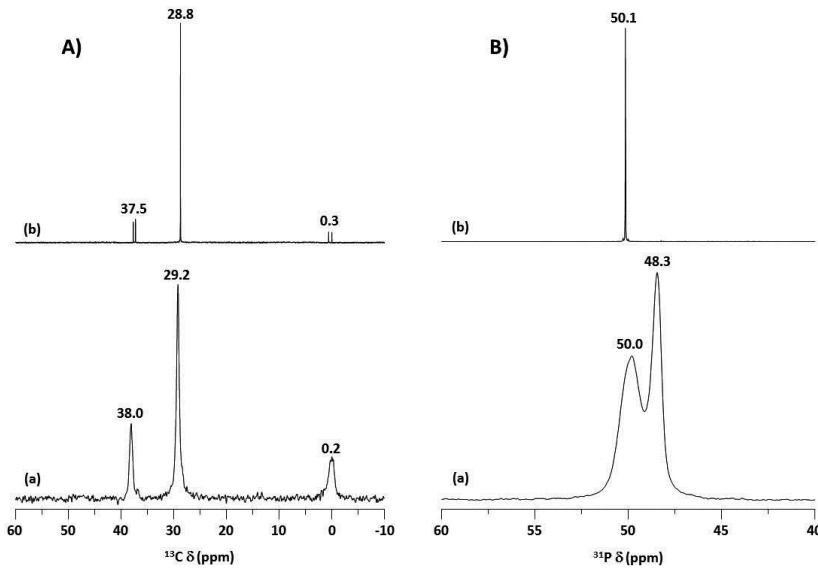


Fig. 57. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita ITQ-53 sin calcinar y (b) ADE en disolución.

Tabla 30. Análisis químico de la zeolita ITQ-53.

Exp.	P (%)	Si (%)	Ge (%)	C (%)	H (%)	(Si/Ge)	(C/P) <sub>AQ</sub>
366A	2.93	13.48	31.88	14.89	3.10	1.09	13.1
336A-cal	2.23	16.95	31.82	0.915	0.934	1.38	-

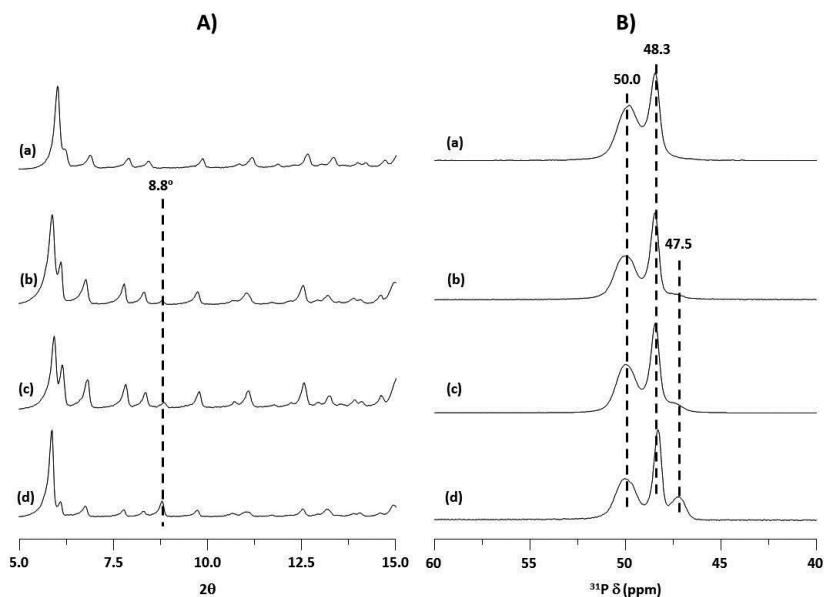
Se puede resaltar que las señales debidas al catión fosfonio en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los diferentes materiales sin calcinar aparecen ligeramente desplazadas a campo más alto que en la zeolita Ge-SAS (ver fig. 48), este hecho, permite calcular la concentración de zeolita SAS obtenida en las muestras de zeolita ITQ-53 contaminadas de forma bastante precisa a partir de la deconvolución de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

En la fig. 58 se muestran los difractogramas de rayos X de alguno de los materiales obtenidos junto a su correspondiente espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$ , en ellos se observa que el pico de difracción situado a  $2\theta = 8.8^\circ$  que se correspondería con un pico de difracción característico de la zeolita SAS, mientras que la señal del

## Capítulo 5

espectro de resonancia situada a 47.5 ppm sería correspondiente a fósforo ocluido en la cavidad de la zeolita SAS.

Como se puede observar en el material obtenido tras 1 día de cristalización no aparecen ni en el difractograma de rayos X ni en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  las señales correspondientes a la zeolita SAS, así mediante la intensidad relativa de área de la señal a 47.5 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  es posible cuantificar el porcentaje de zeolita SAS formada en cada material.



**Fig. 58. A) Región del difractograma de rayos X comprendida entre  $2\theta = 5^\circ$  y  $15^\circ$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de materiales con diferente proporción de zeolita SAS. Los tiempos de cristalización son: (a) 1 día, (b) 3 días, (c) 5 días y (d) 7 días.**

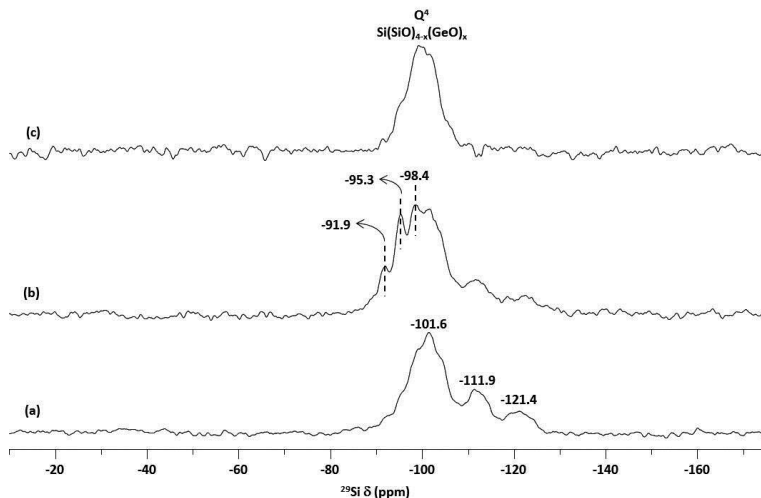
En la tabla 31 figuran los porcentajes de zeolita SAS presentes en alguno de los materiales obtenidos determinados a partir de la deconvolución de los espectros de resonancia de  $^{31}\text{P}$  de cada uno de esos materiales.

**Tabla 31. Estimación del % de zeolita SAS en alguno de los materiales obtenidos.**

Material	% Señal de <sup>31</sup> P			% SAS
	50.0 ppm	48.3 ppm	47.5 ppm	
<b>A</b>	61.0	39.0	-	0
<b>B</b>	56.5	38.5	5.0	5.0
<b>C</b>	52.6	37.0	10.4	10.4
<b>D</b>	47.2	35.2	17.0	17.0

En la fig. 59a se muestra el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de la zeolita ITQ-53 sin calcinar, como se puede observar existen claramente tres señales bien definidas a -101.6, -111.9 y -121.4, las dos señales situadas a campo alto se asignarían a especies Q<sup>4</sup>,(Si(OSi)<sub>4</sub>) mientras que la señal a campo bajo se correspondería también con especies Q<sup>4</sup>, pero éstas con átomos de Ge en su segunda esfera de coordinación. Aunque no se observan con claridad, también se podría intuir la existencia de grupos silanoles en la zeolita, como se confirma con el experimento de polarización cruzada (H→Si) mostrado en la fig. 59b, en el cual se observa cómo se definen señales a campo bajo (-91.9, -95.3 y -98.4 ppm) que en el experimento de pulso simple no se resolvían tan bien.

En la fig. 59c se muestra el experimento de polarización cruzada (F→Si) de la zeolita sin calcinar, en él se observa cómo solamente producen señal de resonancia los átomos de Si que han sido asignados anteriormente con especies Q<sup>4</sup> con átomos de Ge en su entorno más cercano, esto pone de manifiesto la existencia de unidades en la estructura de la zeolita ricas en Ge, probablemente tipo D4R, en cuyo interior se alojarían los átomos de F.



**Fig. 59. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-53 sin calcinar (a) espectro BD (b) espectro de polarización cruzada ( $\text{H} \rightarrow \text{Si}$ ) y (c) espectros de polarización cruzada ( $\text{F} \rightarrow \text{Si}$ )**

Mediante la resonancia de  $^{19}\text{F}$  se confirma la existencia de unidades D4R en la estructura cristalina de la zeolita ITQ-53 al observarse una única señal centrada a -8.8 ppm, típica de aniones fluoruro ocluidos en cajas D4R ricas en Ge.

El contenido en F en la zeolita determinado a partir de la deconvolución de la señal de resonancia de  $^{19}\text{F}$  (fig. 60) es del 0.99 %, por lo tanto, con los datos del contenido en P del material (ver tabla 30) la relación (F/P) en la zeolita ITQ-53 sin calcinar es de 0.55, atendiendo a este dato, no existe neutralidad de carga en el material, el exceso de carga positiva proveniente de los P del ADE ha de ser compensado por grupos siloxi ( $-\text{SiO}^-$ ), confirmando de este modo la presencia de silanoles observados en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y confirmando de este modo la aparición de dos señales en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , una de ellas debida a la compensación de los cationes fosfonio por aniones fluoruro y la otra por compensación con grupos siloxi.

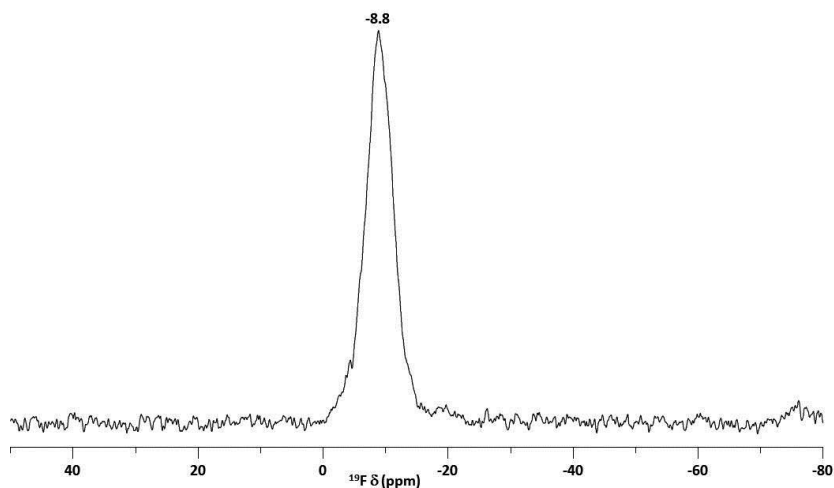


Fig. 60. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita ITQ-53 sin calcinar.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el empleo del catión tri-tertbutilmetilfosfonio como Agente Director de estructura en la síntesis de zeolitas se ha conseguido:

Obtener por primera vez la zeolita SAS en forma de aluminosilicato con proporciones de aluminio considerables, además de obtener la forma puramente silíceas sin ningún tipo de intercrecimiento de otra fase cristalina.

Obtener por primera vez la estructura ITE empleando agentes directores de estructura diferentes a los cationes de amonio cuaternario. Además la zeolita ITE se ha conseguido la máxima incorporación de Al que admite la estructura.

Se ha obtenido la nueva zeolita denominada ITQ-53, zeolita tridireccional con canales de  $14 \times 14 \times 14$ .



## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] M.A. Cambor, A. Corma, P. Lightfoot, L.A. Villaescusa, P.A. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2659.
- [2] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.*, **1995**, 4, 111.
- [3] V. Patinec, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.A. Aitken, P.A. Cox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3909.
- [4] D.S. Wragg, R. Morris, A.W. Burton, S.I. Zones, K. Ong, G. Lee, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3924.
- [5] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59.
- [6] L.A. Villaescusa, I. Bull, P.S. Wheatley, P. Lightfoot, R.E. Morris, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1978.
- [7] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, J.M. Chèzeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6882.
- [8] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7770.
- [9] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2823.
- [10] A.R. Grimmer, T. Haubenreisser, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 99, 487.
- [11] T.M. Duncan, D.C. Douglas, *Chem. Phys.*, **1984**, 87, 339.
- [12] [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=ITE&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=ITE&-find)
- [13] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2823.
- [14] V. Valtchev, J.L. Paillaud, T. Lefèbvre, D. Le Nouen, H. Kessler, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2000**, 38, 177.
- [15] H. Vinek, G. Rimplmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.*, **1989**, 115, 291.
- [16] J.C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Durarne, H. Hoser, S.B. Zhou, *J. Catal.*, **1982**, 73, 147.
- [17] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.*, **2006**, 237, 267.
- [18] C.T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1569.
- [19] B.H. Chiche, R. Dutartre, F. Di Renzo, F. Fajula, A. Katovic, A. Regina, G. Giordano, *Catal. Lett.*, **1995**, 31, 359.

- 
- [20] T. Blasco, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem.B*, **2002**, 106, 2634.
- [21] G. Sastre, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4722.
- [22] J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, F. Rey, A. Corma, M. Puche, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3961.
- [23] D.L. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, X.D. Zou, *Z. Kristallogr.*, **2010**, 225, 94.

# Capítulo 6

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE  
1,4-BIS(TRI-ISOPROPILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE:**

**Estructura STF**



## 1. CARACTERIZACION DEL CATION ORGÁNICO

La síntesis del yoduro de 1,4-bis-(tri-isopropilfosfonio)butano empleado como ADE se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 1.1.2.1. del Capítulo 3 de la presente tesis doctoral. Los resultados de análisis químico (tabla 1) así como los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (figs. 1 y 2) del producto obtenido con sus correspondientes asignaciones.

Tabla 1. Análisis Químico del ADE.

	Experimental	Teórico
C (%)	42.0	41.9
H (%)	8.0	8.0
P (%)	9.7	9.8

La relación (C/P) = 11.2 calculada a partir de los resultados de análisis químico del sólido obtenido es cercana a la esperada (11) para la sal de difosfonio en forma de yoduro que se pretendía sintetizar.

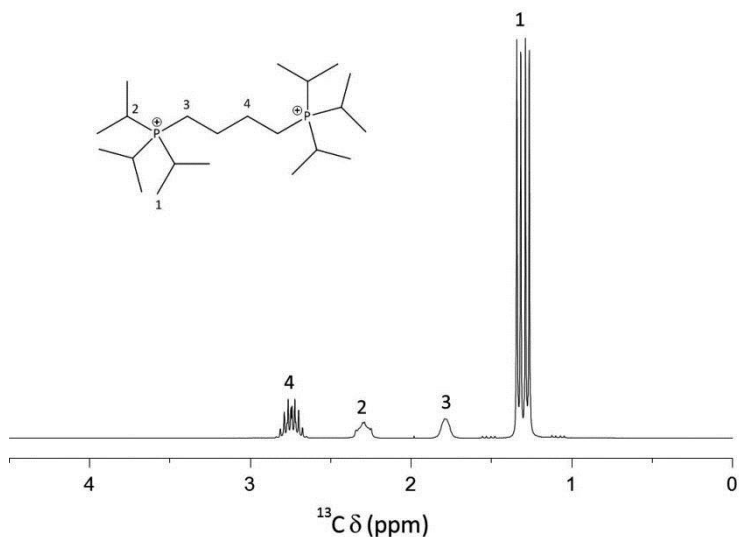


Fig. 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del dicación orgánico en  $\text{D}_2\text{O}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la fig. 1 se aprecian cuatro señales bien diferenciadas que se corresponden con los diferentes entornos en los que se encuentran los átomos de hidrógeno en la sal de difosfonio objeto de esta síntesis. Estas señales están desdobladas con respecto a la multiplicidad esperada debido al acoplamiento  $J(\text{H},\text{P})$ , así por ejemplo, para la señal correspondiente al grupo metilo de los isopropilos ( $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) se observa un doblete de dobletes (d-d) en vez de un único doblete que sería lo esperado. Los datos de todos los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) así como de los valores del acoplamiento  $J(\text{H},\text{P})$  figuran en la tabla 2.

Tabla 2. Asignación de señales de RMN de  $^1\text{H}$ .

	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$J_{\text{H-P}}$ (Hz)	multiplicidad
<b>H<sub>1</sub></b>	1.30	7.32	d-d
<b>H<sub>2</sub></b>	2.30	3.19	d-m
<b>H<sub>3</sub></b>	1.79	n.a.	d-m
<b>H<sub>4</sub></b>	2.74	2.55	d-m

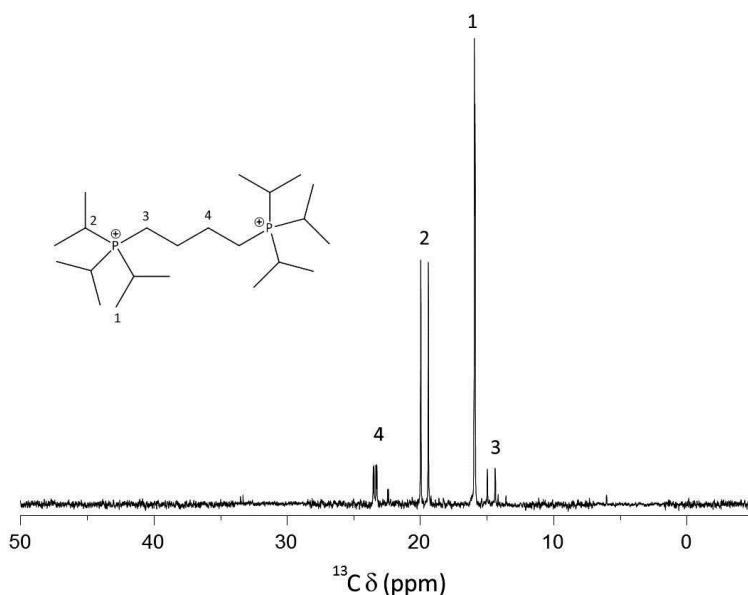


Fig. 2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del dication en  $\text{D}_2\text{O}$ .

## Capítulo 6

También se observan cuatro señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la fig. 2 correspondientes con los tipos de átomos de carbono existentes en la molécula. Al igual que ocurre en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , estas señales están desdobladas debido al acoplamiento  $J(\text{C},\text{P})$ . Los valores de los desplazamientos ( $\delta$ ) y de los acoplamientos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Asignación de señales de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{C-P}}$ (Hz)
<b>C<sub>1</sub></b>	16.1	d	3.0
<b>C<sub>2</sub></b>	19.8	d	42.8
<b>C<sub>3</sub></b>	14.8	d	45.7
<b>C<sub>4</sub></b>	23.5	d-d	16.8

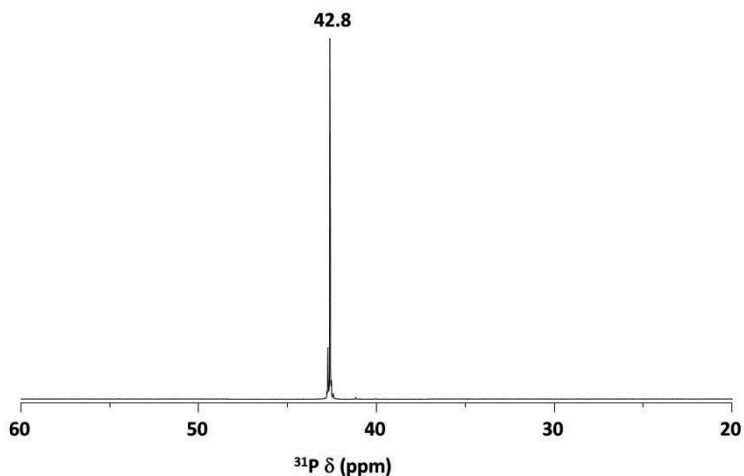


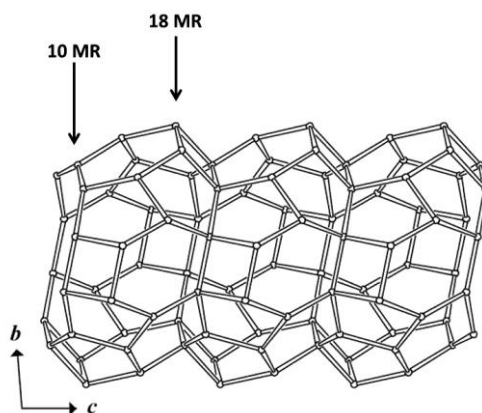
Fig. 3. Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del dicatión en  $\text{D}_2\text{O}$ .

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la fig. 3 aparece una única señal, tal y como se espera para el dicatión orgánico, el cual posee dos átomos de fósforo equivalentes. A partir de todos los datos mostrados anteriormente se puede concluir que el producto obtenido es el yoduro de 1,4-bis(tri-isopropilfosfonio)butano, el cuál una vez intercambiado a su forma hidróxido será empleado como ADE en la síntesis de zeolitas.

## 2. ESTUDIO DE CONDICIONES DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS

### 2.1. Estructura STF (zeolitas SSZ-35 e ITQ-9)

La zeolita SSZ-35 (código STF en la IZA), es una zeolita monodimensional y constituye uno de los polimorfos puros del intercrecimiento existente entre las estructuras STF/SFF.<sup>[1]</sup> Está formada por un canal unidireccional de anillos de 10 miembros (10MR), el cual periódicamente se abre en cavidades anchas y poco profundas de 18MR (ver fig 4).



**Fig. 4. Alternancia entre canales de 10MR y 18MR en la estructura STF.**

La resolución de la estructura fue realizada independientemente por dos grupos de investigación en los materiales (SSZ-35<sup>[2]</sup> e ITQ-9<sup>[3]</sup>) y el código estructural asignado por la IZA fue STF. Los métodos de resolución fueron distintos en ambos casos: en el caso de la SSZ-35 se combinó la microscopía electrónica de alta resolución con la construcción de modelos y minimización de distancias.

En el caso de la ITQ-9 la resolución de la estructura fue mediante métodos directos aplicados a datos de difracción de rayos X de laboratorio de la muestra original (siendo DMABO (fig. 5) el ADE). Posteriormente las posiciones atómicas



## Capítulo 6

obtenidas se refinaron, previa transformación del grupo espacial, con datos de difracción de la zeolita calcinada.

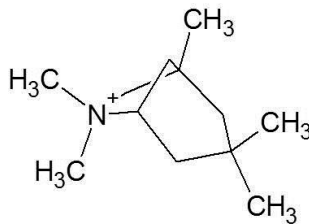


Fig. 5. Cati3n DMABO empleado en la s3ntesis de la zeolita ITQ-9.

### 2.2. S3ntesis de zeolitas pura s3lice en medio fluoruro

El estudio de las condiciones de s3ntesis de zeolita SSZ-35 puramente s3licea empleando el hidr3xido de 1,4-bis-(triisopropilfosfonio)butano como ADE se muestra en la tabla 4. La composici3n general de los geles de s3ntesis empleados se puede expresar como:

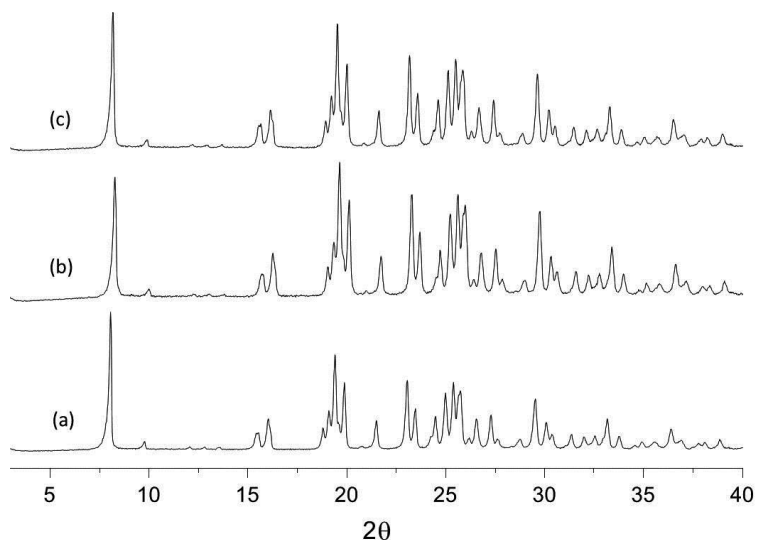


Tabla 4. Condiciones de s3ntesis del gel preparado.

S3ntesis	T (°C)	t (d3as)
	175	5
S1	150	7
	135	9

Para todas las temperaturas y tiempos estudiados, el 3nico producto fue la zeolita SSZ-35(STF), que en todos los casos se obtuvo con elevada pureza y cristalinidad.

En la fig. 6 se muestran difractogramas de rayos X de un material obtenido a cada una de las temperaturas estudiadas.



**Fig. 6.** Diagramas de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos empleando una relación ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) igual a 7 en función de la temperatura de síntesis (a) 175°C, (b) 150°C y (c) 135°C.

## 2.2.1. Estudio de la zeolita $\text{SiO}_2$ -STF mediante RMN

### 2.2.1.1. Estabilidad del Agente Director de Estructura

En primer lugar, se comprobó que el ADE ocluido en el interior de los materiales obtenidos no había sufrido ningún tipo de degradación durante el proceso de cristalización y permanecía intacto en ocluido en el interior de la zeolita.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrado en la fig. 7A se pueden distinguir 4 señales que comparadas con las obtenidas para el dicatión en disolución son muy similares tanto en desplazamiento químico como en intensidad relativa.

En el espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$  (fig. 7B) de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -STF sin calcinar se aprecia una señal intensa a 40.2 ppm acompañada de un hombro a 39.8 ppm. Ambas señales aparecen en la región correspondiente a los átomos de fósforo de cationes tetraalquilfosfonio (42.8 ppm para el dicatión empleado como ADE), por lo que la presencia del hombro en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  podría asignarse a cationes

Capítulo 6

ocupando posiciones ligeramente diferentes dentro de las cavidades de la estructura STF.

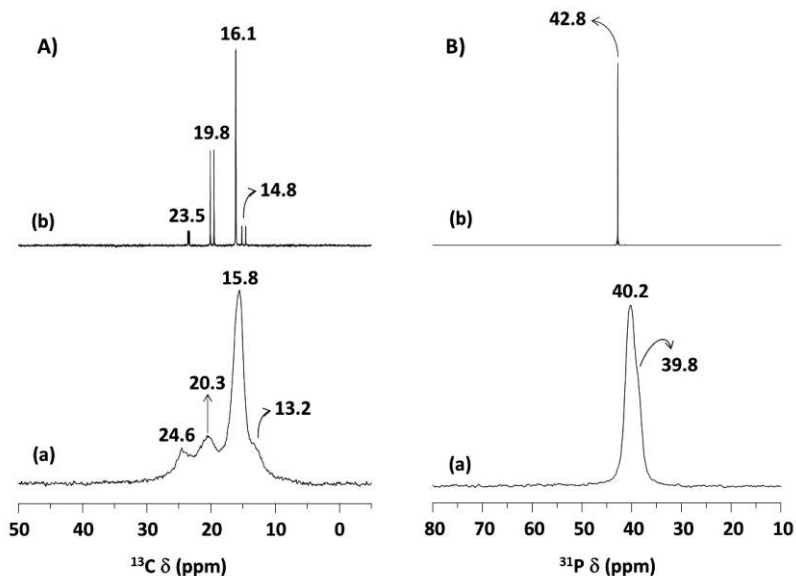
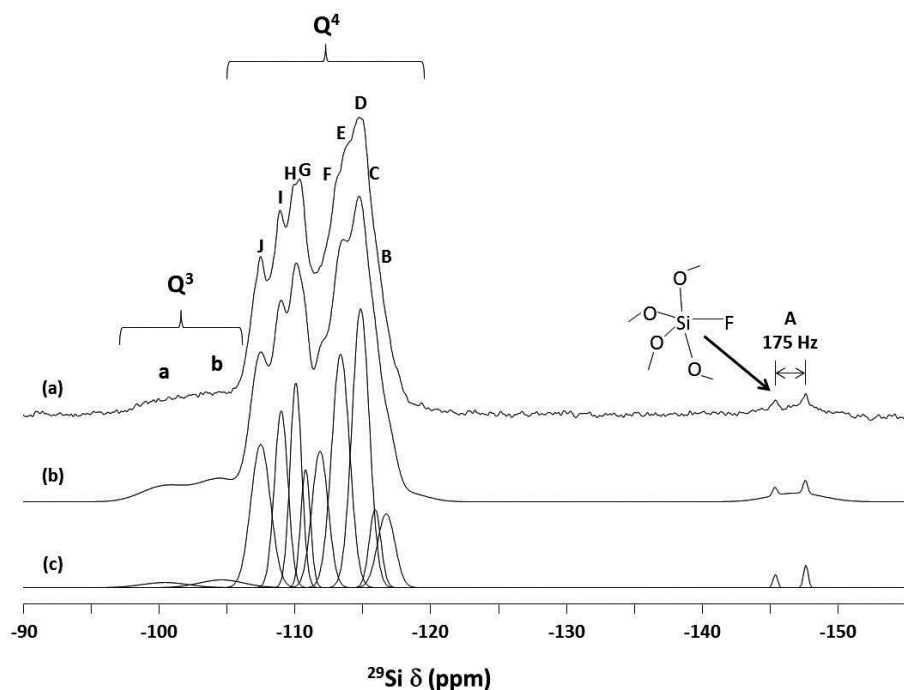


Fig. 7. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar y (b) ADE en disolución.

Tabla 5. Análisis Químico de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar.

Material	C (%)	H (%)	Si (%)	P (%)
$\text{SiO}_2\text{-STF}$	12.15	2.325	38.29	2.89

La relación molar (C/P) en la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  obtenida es igual a 10,8, valor muy cercano al del dicatión orgánico (11), con lo cual podemos afirmar que el ADE se incorpora en la estructura como catión bis-(1,4-tri-isopropilfosfonio)butano sin sufrir degradación alguna.



**Fig. 8.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar (a) espectro experimental, (b) espectro simulado y (c) deconvolución de las señales.

En la fig. 8 se muestra el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  experimental (a) de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  junto al espectro simulado (b) y a la deconvolución de las señales (c) el cual, nos permite afirmar que existen, al menos 10 señales (solamente teniendo en cuenta la zona de especies  $\text{Q}^4$ ) que, una vez determinada la intensidad relativa de las mismas se convierten en 16 sitios de silicio. El número de señales observadas es mayor que el esperado para esta zeolita, ya que según su estructura cristalográfica posee 8 posiciones  $\text{T}_y$  independientes.<sup>[2,3]</sup>

Este resultado puede explicarse considerando que el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se ha obtenido en una muestra de  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar, y que por tanto tiene oculto en su interior tanto el catión orgánico como aniones fluoruro que lo compensan. Los aniones fluoruro estarían preferentemente más próximos a una de las posiciones cristalográficas de Si, apareciendo un doblete a -146.9 ppm, que se asigna a átomos

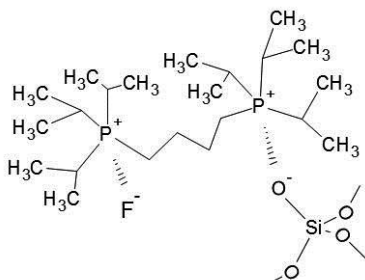
## Capítulo 6

de Si pentacoordinados<sup>[4,5]</sup> con el flúor (señal A en la fig. 8a). También se observan señales características de especies Q<sup>3</sup><sup>[6,7]</sup> las cuales aparecen como una señal ancha centrada a -101.5 ppm, que tras la deconvolución se ajusta a dos señales con un porcentaje del 4% respecto del total integrado.

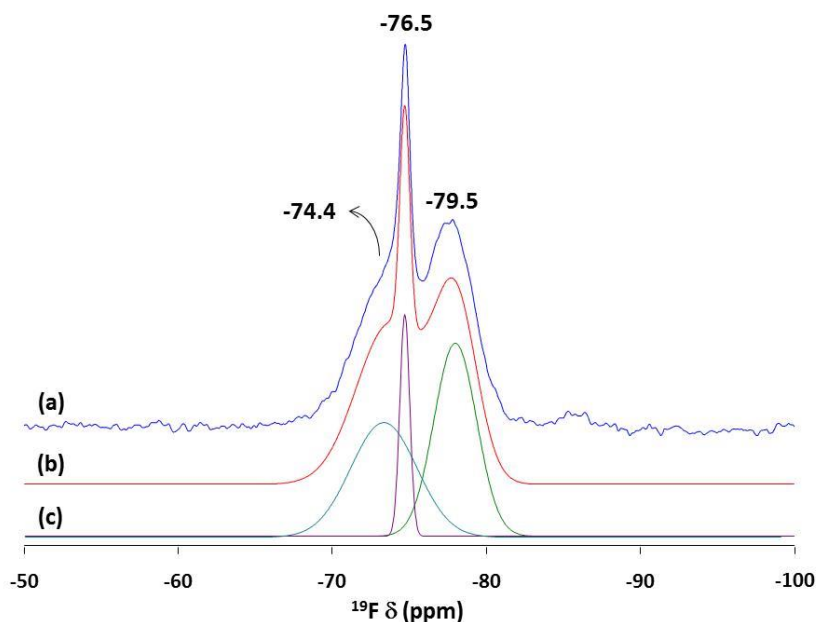
**Tabla 6. Resultados de la deconvolución del espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF.**

Señal	$\delta_t$ (ppm)	Int. Relat.
A	146.9	1
B	116.7	1
C	115.9	1
D	114.8	3
E	113.4	3
F	111.8	2
G	110.8	1
H	110.1	2
I	109.0	2
J	107.5	2
a	100.8	4 %
b	104.6	

La existencia de especies Q<sup>3</sup> puede explicar la aparición de las dos señales en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF (ver fig. 7B) sin calcinar, estas señales se corresponderían a los dos fósforos del ADE compensados por diferentes aniones, por un lado el anión fluoruro (F<sup>-</sup>) ligado a la red de sílice y por el otro las especies Q<sup>3</sup> (-SiO<sup>-</sup>) de un modo parecido al de la fig. 9.



**Fig. 9. Posible esquema de compensación de carga mediante grupos siloxi (-SiO<sup>-</sup>) y fluoruro (F<sup>-</sup>) del ADE.**



**Fig. 10.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar (a) experimental, (b) simulada y (c) deconvolución de las señales.

En la fig. 10 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  donde se pueden observar 3 señales diferentes, indicando que no existe una localización única del F en la estructura, o incluso puede ser debido al crecimiento del material en forma de dominios, los cuales localizarán al flúor en diferentes entornos.

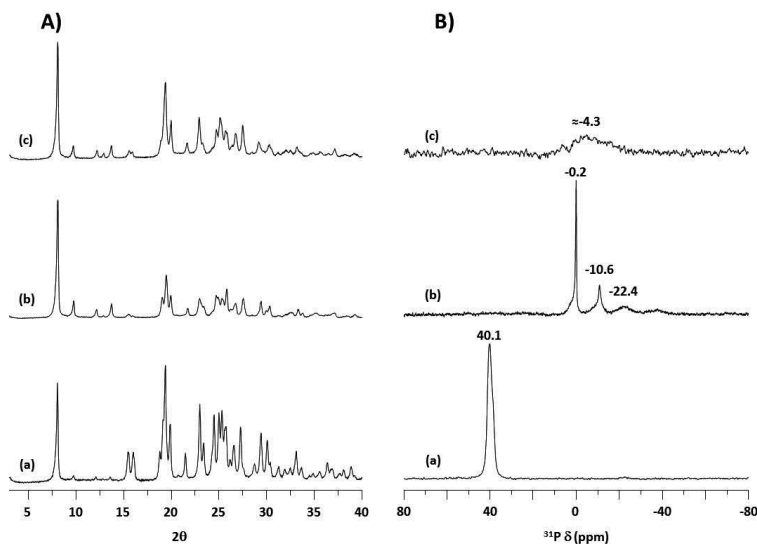
## 2.2.2. Eliminación del ADE ocluido en el interior de la zeolita

### 2.2.2.1. Calcinación y lavado con $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M

En capítulos anteriores de la presente tesis doctoral se ha estudiado el proceso óptimo de eliminación del catión organofosforado ocluido en el interior de los materiales obtenidos. Las zeolitas estudiadas anteriormente estaban compuestas por canales accesibles a través de ventanas de 8 miembros (8 MR), y por tanto, con severas limitaciones dimensionales. La zeolita STF posee en su estructura canales de 10 MR, con lo cual, en este caso es posible estudiar el efecto del lavado con disolución

## Capítulo 6

de acetato amónico 3 M sobre muestras calcinadas en aire intentando eliminar completamente el catión orgánico del interior de la zeolita, incluyendo el fósforo, ya que el agua y el acetato amónico podrán difundir a través del sistema de poros de la zeolita STF.



**Fig. 11. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire a 750 °C y (c) lavada con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.**

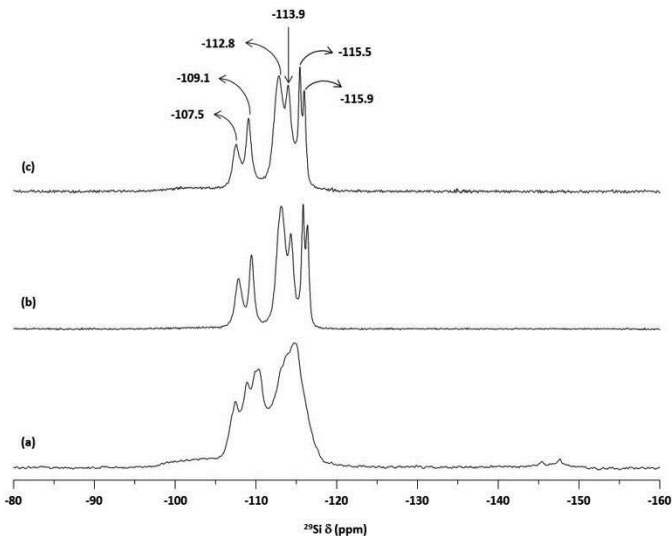
Como se observa en la fig. 11A la cristalinidad de los materiales se mantiene intacta a lo largo de todo el proceso (calcinación-lavado). En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (fig. 11B) se observa como la señal inicial de fósforo del dicatión fosfonio (40.1 ppm), tras la calcinación se transforma en 3 señales asociadas con: ácido fosfórico (-0.3 ppm) como señal más intensa y diversos tipos de polifosfatos (-10.4 y -22.4 ppm) con mayor grado de polimerización a medida que la señal aparece a campo más alto.<sup>[8,9]</sup> Mientras que la muestra lavada con acetato de amonio 3M tras la calcinación presenta una señal ancha y muy poco intensa a -4.3 ppm asociada a aniones fosfato poco polimerizados.

Los datos de análisis químico que figuran en la tabla 7, permiten afirmar que el lavado con acetato es efectivo, ya que se consigue eliminar un 87 % del P inicial presente en el material calcinado.

**Tabla 7. Análisis químico materiales SiO<sub>2</sub>-STF.**

Material	Si (%)	P (%)
SiO <sub>2</sub> -STF	38.29	2.79
SiO <sub>2</sub> -STF(cal)	40.55	2.06
SiO <sub>2</sub> -STF(c-lv)	42.16	0.37

En la fig. 12 se muestran los espectros de resonancia de <sup>29</sup>Si de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF después de cada uno de los tratamientos a los que fue sometida. Los espectros de resonancia de las zeolitas tratadas (fig. 12b y 12c) poseen una mayor resolución de las señales al compararlas con el espectro de resonancia de la zeolita sin calcinar (fig. 12a). En ellos se pueden observar seis señales con claridad; teniendo en cuenta que la estructura STF posee 8 sitios cristalográficos independientes, se ha de suponer que dos de las señales (-112.8 y -113.9 ppm) se corresponderían con dos sitios T diferentes, ya que éstas integran el doble de área que el resto.



**Fig. 12. Espectro de RMN de <sup>29</sup>Si de (a) zeolita SiO<sub>2</sub>-STF sin calcinar, (b) zeolita calcinada en aire y (c) zeolita lavada con disolución de NH<sub>4</sub>Ac 3M.**



### 2.2.2.2. Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura

El tratamiento de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF con H<sub>2</sub> a alta temperatura no afecta a la cristalinidad de la muestra según indican los difractogramas de rayos X presentados en la fig. 13A. Además, el P es eliminado en su práctica totalidad como se demuestra por la ausencia de señales en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P (fig. 13B) de la zeolita tratada y de los datos de análisis químico presentados en la tabla 8.

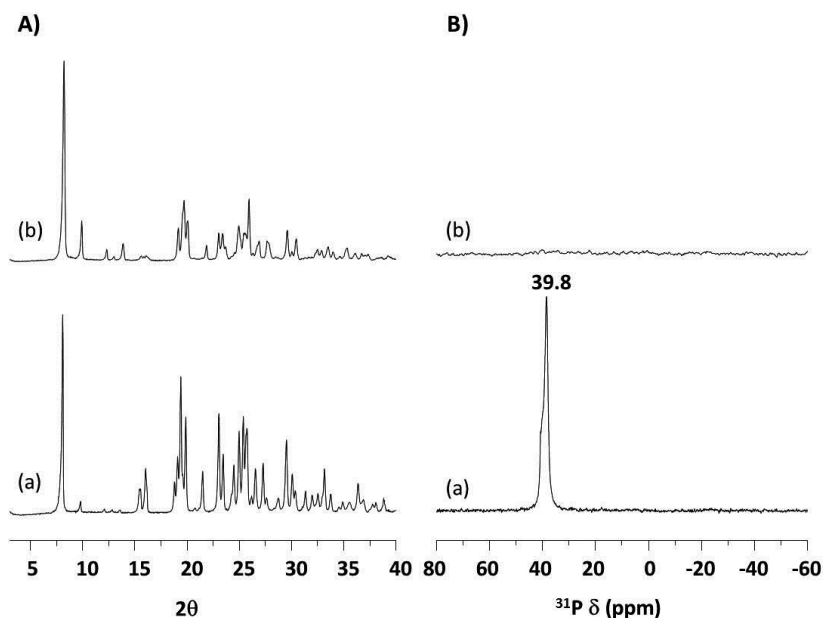


Fig. 13. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de resonancia de <sup>31</sup>P de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF (a) sin calcinar y (b) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Tabla 8. Análisis químico materiales SiO<sub>2</sub>-STF.

Material	Si (%)	P (%)
SiO <sub>2</sub> -STF	38.29	2.79
SiO <sub>2</sub> -STF(t-H <sub>2</sub> )	43.16	0.12

Al igual que para los materiales calcinados y lavados, la zeolita tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura presenta un espectro de RMN de <sup>29</sup>Si (fig. 14b) muy bien resuelto, las señales observadas con claridad son 6, mediante la deconvolución de las señales

experimentales (fig. 15 y tabla 9) se confirma que dos de las señales observadas integran el doble que el resto, y ajustándose el total de la señales a los sitios cristalográficos correspondientes a átomos de Si independientes en la zeolita STF.

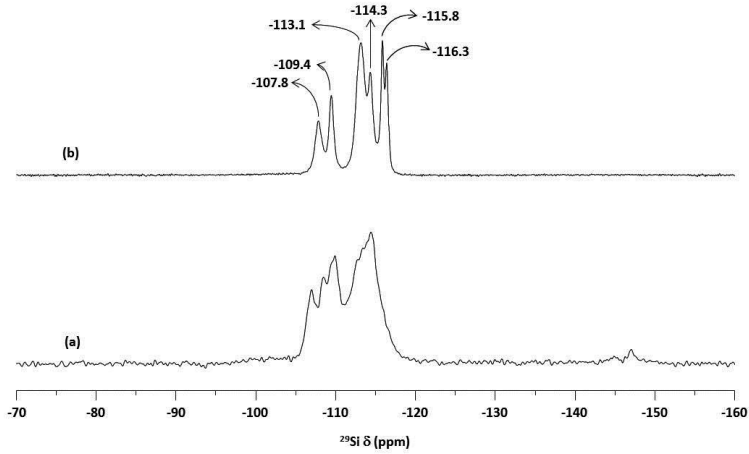


Fig. 14. Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN de (a) material sin calcinar y (b) material tratado con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

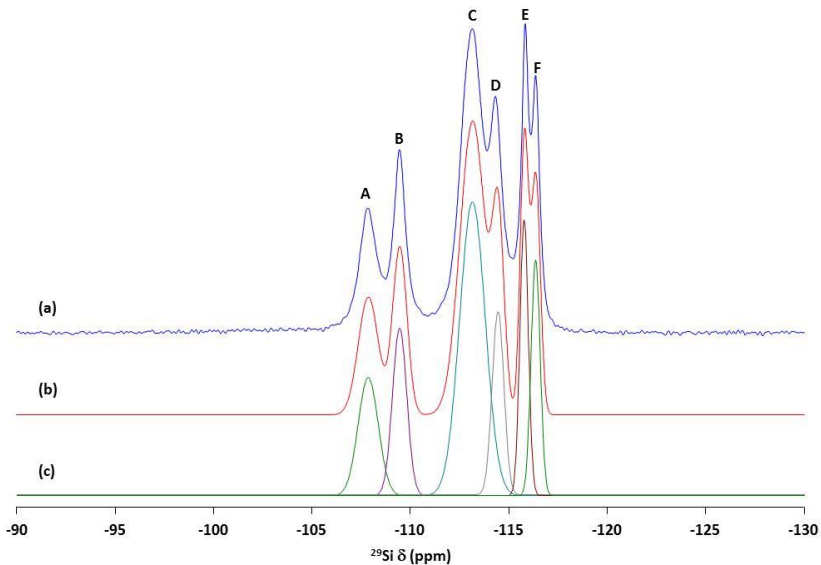


Fig. 15. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -STF tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura (a) experimental, (b) simulada y (c) deconvolución de las señales.

**Tabla 9. Señales obtenidas tras la deconvolución del espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.**

Señal	$\delta$ (ppm)	Int. Rel.
<b>A</b>	-107.9	1
<b>B</b>	-109.5	1
<b>C</b>	-113.2	3
<b>D</b>	-114.5	1
<b>E</b>	-115.8	1
<b>F</b>	-116.4	1

La mayor resolución de las señales en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin el catión orgánico ocluido en su interior con respecto a las de la zeolita sin calcinar, puede estar relacionada con la ausencia de señales en la región  $\text{Q}^3$  asociadas a defectos de conectividad en la red zeolítica ( $\text{Si-O}^-$  o  $\text{Si-OH}$ ). Esto indica, probablemente, que durante el proceso de calcinación no solo se elimina el catión orgánico ocluido en la zeolita, sino que tiene lugar un proceso de condensación de silanoles, resultando en un material esencialmente libre de grupos  $\text{Si-OH}$ .

### 2.3. Propiedades texturales

La presencia de fósforo residual en el material calcinado también influye en las propiedades texturales del material. Así, en la fig 16A se representan las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  de cada uno de los materiales en función del tratamiento al que fue sometido para eliminar el ADE de su interior.

Los valores de área superficial y volumen de microporo ( $V_p$ ) determinados a través de esas isotermas figuran en la tabla 10, y como se puede observar, la diferencia entre el material calcinado y los materiales lavado y tratado con  $\text{H}_2$  a alta temperatura en el área BET es de un 80 % y de un 175 %, respectivamente.

El volumen de microporo ( $V_p$ ) de la zeolita STF se triplica al lavar con acetato de amonio y se multiplica por siete al tratar con  $\text{H}_2$ , indicando que el fósforo presente

en el material calcinado e incluso lavado ocluye de forma muy importante la porosidad de la zeolita.

Tabla 10. Datos texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF sometida a los diferentes tratamientos térmicos.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	t-plot (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub> -STF cal	181	72	0.03
SiO <sub>2</sub> -STF cal-lv	326	198	0.1
SiO <sub>2</sub> -STF t-H <sub>2</sub>	499	323	0.2

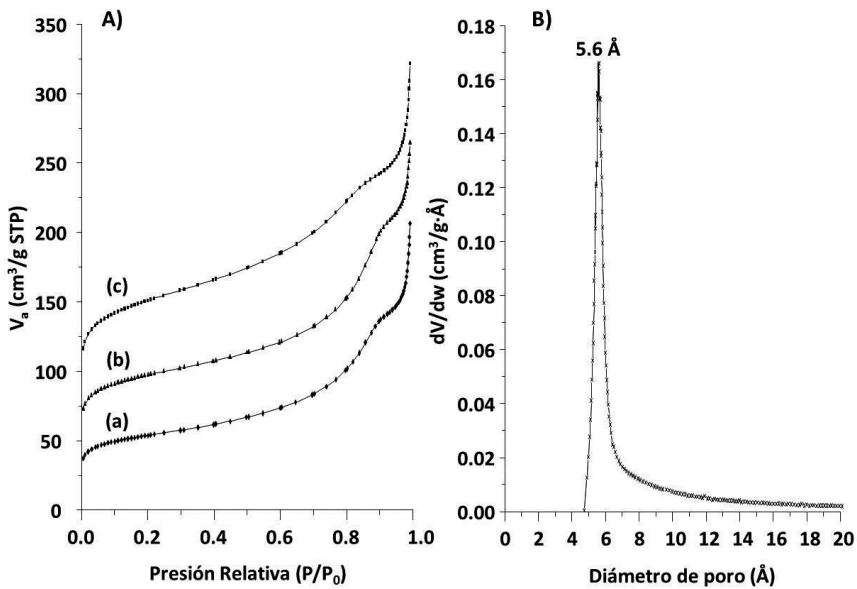


Fig. 16. A) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de (a) zeolita SiO<sub>2</sub>-STF calcinada en aire, (b) lavada con acetato de amonio 3M y (c) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura y B) Adsorción de Ar de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Como se puede observar en la distribución de volumen de microporo calculada a partir de la isoterma de adsorción de Ar de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF representada en la fig. 16B, el diámetro medio de microporo del material es de 5.6 Å, que es un valor acorde con el de una zeolita monodireccional de canales de 10 MR y con los datos que figuran en la web de la IZA (International Zeolite Association)<sup>[10]</sup> para la estructura STF (ver fig. 17).

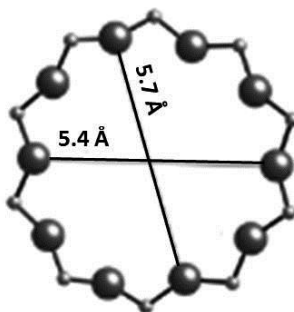


Fig. 17. Dimensiones del canal de la zeolita STF.

### 3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS CONTENIENDO ALUMINIO EN SU COMPOSICIÓN

Una vez estudiado el efecto director de estructura del hidróxido de 1,4-bis(triisopropilfosfonio)butano en geles puramente silíceos, se intentó incorporar aluminio en las muestras de STF.

Éste se adicionó se adicionó en forma de isopropóxido de aluminio (IPA) en los geles de síntesis para estudiar el efecto director de estructura de este heteroátomo. Los geles preparados tenían la siguiente composición molar final:



Los diferentes geles preparados, así como la relación (Si/Al) en cada uno de los geles figuran en la tabla 11.

Tabla 11. Contenido en Al de los geles de síntesis estudiados.

Experimento	x	(SAR)
Al-STF-15	0.0625	15
Al-STF-25	0.038	25
Al-STF-35	0.028	35
Al-STF-50	0.020	50

La tabla 12 muestra las temperaturas y los tiempos estudiados para todos los geles preparados; como queda reflejado, en todos los casos se obtuvo como única fase cristalina la estructura STF, sin observar en ningún caso competencia con otra fase cristalina en los productos finales, confirmando la elevada selectividad de este ADE hacia la estructura zeolítica STF

**Tabla 12. Condiciones de síntesis estudiadas.**

T (°C)	t (días)	Producto
175	7	STF
	14	STF
	21	STF
150	7	STF
	14	STF
	21	STF
135	7	STF
	14	STF
	21	STF

En la fig. 18 se muestra el difractograma de rayos X de un material representativo con cada una de las composiciones. A medida que aumenta el contenido de Al en el sólido final, se observa como aumenta el ensanchamiento de los picos de difracción y disminuye la intensidad de éstos, así como un desplazamiento de los picos de difracción hacia  $2\theta$  menores (debido a mayores espaciados interplanares), lo que confirma que el Al está ocupando posiciones de red.

La composición química de los materiales obtenidos se muestra en la tabla 13, en ella se puede observar que la cantidad de aluminio incorporado en los sólidos es prácticamente la misma que la cantidad de aluminio adicionado a los geles de partida.

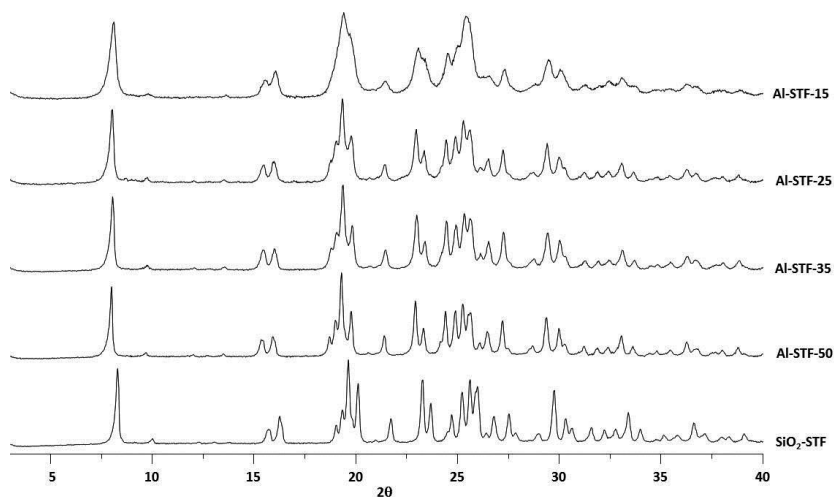


Fig. 18. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos con diferentes contenidos en Al junto al de la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF.

Tabla 13. Análisis químico de las zeolitas STF con distinto contenido en Al.

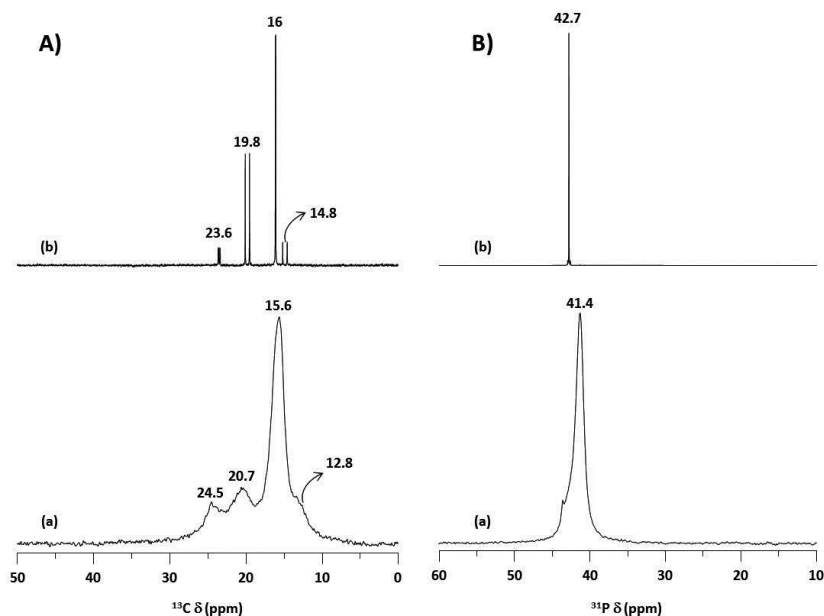
Material	Si (%)	P (%)	Al (%)	C (%)	(C/P)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	(Si/Al) <sub>AQ</sub>
Al-STF-50	37.67	2.77	0.75	11.63	10.9	50	48.0
Al-STF-35	36.71	2.79	0.98	11.95	11.1	35	36.0
Al-STF-25	37.55	2.82	1.48	12.43	11.1	25	24.4
Al-STF-15	36.02	2.75	2.39	11.75	11.0	15	14.5

Además de la tabla 13 también se puede resaltar que la máxima incorporación de Al obtenida para la zeolita Al-STF se corresponde a una relación (P/Al) = 1, es decir, aquella en la que todo el Al está compensado por cationes 1,4-bis(tri-isopropilfosfonio)butano.

### 3.1. Estudio de la zeolita Al-STF mediante RMN

El primer paso a realizar una vez obtenidos los materiales Al-STF fue comprobar la integridad del ADE en los productos finales. En la fig. 19 se comparan los espectros de RMN de <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P de una de las zeolitas Al-STF obtenidas con los espectros de RMN de <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P del ADE en disolución. Como se observa, el número de

señales es el mismo en ambos casos, y los desplazamientos químicos son muy similares.



**Fig. 19. Espectro de resonancia de A)  $^{13}\text{C}$  y B)  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-STF sin calcinar y (b) ADE en disolución.**

La comparación de los espectros de resonancia junto a los datos de análisis químico (tabla 13) en los que para todos los materiales la relación (C/P) es aproximadamente 11 (la misma que en el catión orgánico) nos lleva a poder afirmar que el agente director de estructura no sufre ningún tipo de degradación durante el proceso de cristalización y por tanto se mantiene intacto ocluido en el interior de los materiales.

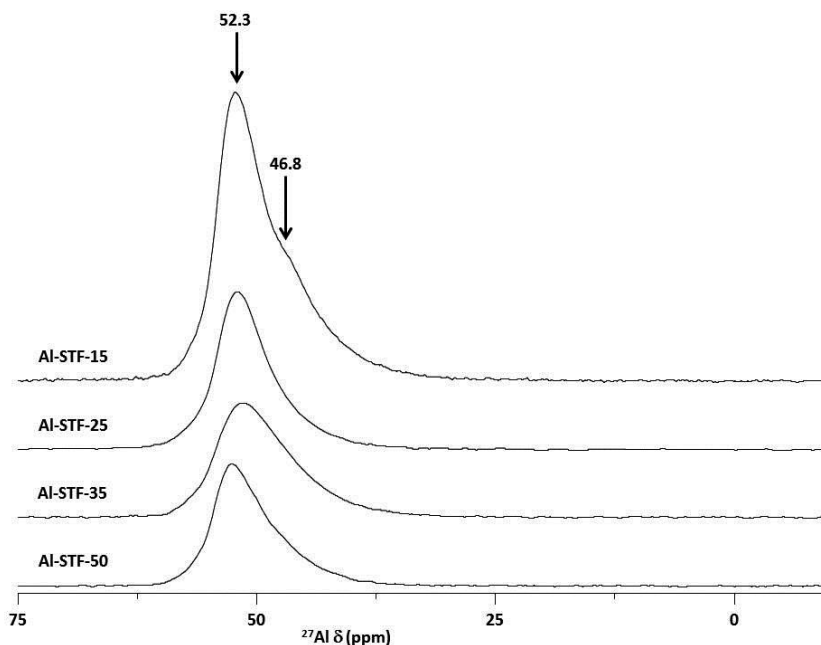
### 3.1.1. Estudio de la incorporación del Al en la zeolita Al-STF por espectroscopía de RMN de $^{27}\text{Al}$

La cantidad de aluminio contenido en todas las zeolitas Al-STF obtenidas se determinó por análisis químico (ver tabla 13). Una vez conocido cuánto aluminio hay en los materiales obtenidos, sería deseable conocer si éste se encuentra ocupando



## Capítulo 6

posiciones de red en la zeolita. En la fig. 20 se muestran los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de cada una de las zeolitas AI-STF obtenidas. En todos los casos se observa una señal asimétrica centrada a 52.3 ppm con un hombro a 46.8 ppm, ambos desplazamientos son generalmente atribuidos a especies de Al incorporadas en posiciones de red en coordinación tetraédricas, por tanto se puede afirmar que el Al se encuentra en posiciones reticulares diferentes entre sí.



**Fig. 20. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas AI-STF sin calcinar obtenidas.**

Para confirmar la presencia de diferentes entornos de aluminio en posiciones cristalográficas en la red de la zeolita se realizaron experimentos de RMN de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ (3QMAS).

En la fig. 21 se muestran los experimentos realizados a cada una de las zeolitas AI-STF sin calcinar; en ellos, se pueden observar hasta 3 entornos diferentes para la señal de aluminio (ver fig. 22), para todos ellos se determinaron los valores de

$\delta_{\text{ISO}}$  (desplazamiento químico isotrópico) y  $P_Q$  (producto de acoplamiento cuadrupolar).<sup>[11]</sup>

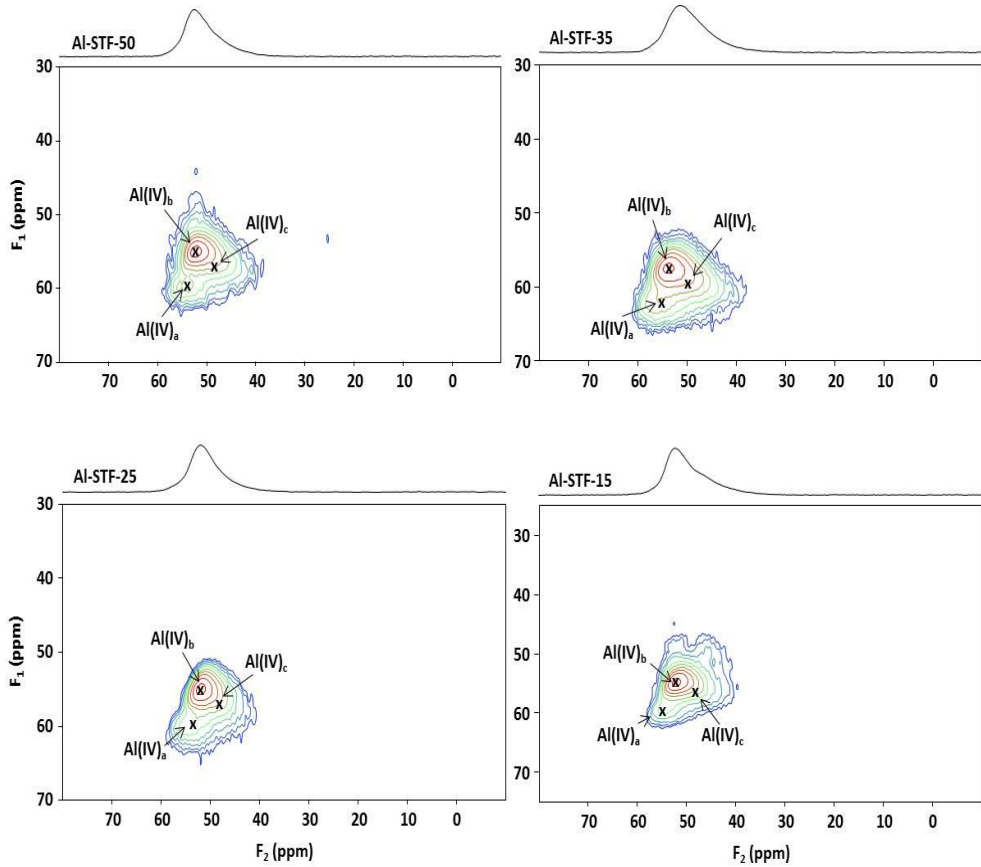


Fig. 21. Espectros de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ (3QMAS) de las zeolitas AI-STF sin calcinar, la relación (Si/Al) en cada una de ellas es: (A) 48.0, (B) 36.0, (C) 24.4 y (D) 14.5.

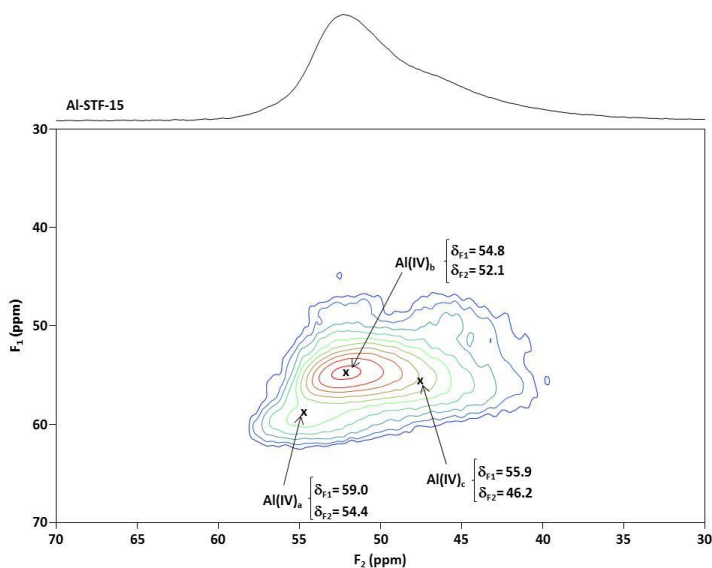


Fig. 22. Espectro de resonancia de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  ampliado en la zona  $F_1 = 70 - 30$  ppm y  $F_2 = 70 - 30$  ppm.

En la tabla 14 se muestran los valores calculados para el desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{\text{ISO}}$ ) y para el producto de acoplamiento cuadrupolar ( $P_Q$ ) para cada una de las especies de aluminio observadas en los espectros de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ .

Tabla 14. Valores de  $\delta_{F1}$ ,  $\delta_{F2}$ ,  $\delta_{\text{ISO}}$  y  $P_Q$  obtenidos a partir de la espectro de resonancia de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  para cada una de las zeolitas Al-STF sin calcinar.

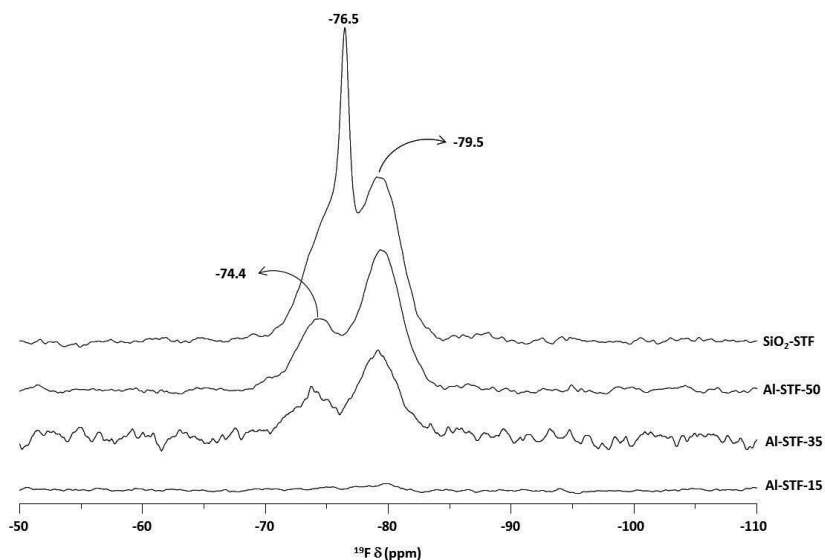
Material	(Si/Al)	Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
Al-STF-50	48.0	Al(IV) <sub>a</sub>	59,5	55,4	58,0	2,16
		Al(IV) <sub>b</sub>	54,9	52,4	54,0	1,69
		Al(IV) <sub>c</sub>	56,5	46,1	52,7	3,46
Al-STF-35	36.0	Al(IV) <sub>a</sub>	62,0	57,2	60,2	2,33
		Al(IV) <sub>b</sub>	57,4	54,0	56,2	1,99
		Al(IV) <sub>c</sub>	60,4	45,4	54,8	4,15
Al-STF-25	24.4	Al(IV) <sub>a</sub>	60,0	57,2	59,0	1,78
		Al(IV) <sub>b</sub>	54,9	54,0	54,6	1,03
		Al(IV) <sub>c</sub>	58,0	45,4	53,3	3,80
Al-STF-15	14.5	Al(IV) <sub>a</sub>	59,0	54,4	57,3	2,29
		Al(IV) <sub>b</sub>	54,8	52,1	53,8	1,78
		Al(IV) <sub>c</sub>	55,9	46,2	51,9	3,50

En todos los materiales se observan con claridad 2 señales,  $\text{Al(IV)}_a$  y  $\text{Al(IV)}_b$ , y se podría afirmar que existe una tercera señal  $\text{Al(IV)}_c$ , atendiendo al valor de  $\delta_{\text{ISO}}$  se puede afirmar que las tres señales se corresponden con átomos de Al en coordinación tetraédrica isomórficamente incorporado en la red de la zeolita, correspondiéndose la señal  $\text{Al(IV)}_c$  con átomos de Al tetraédricos más distorsionado debido a la mayor interacción cuadrupolar existente,<sup>[12]</sup> y que se refleja en el valor superior del  $P_Q$  con respecto al de los otros dos sitios de aluminio.

### 3.1.2. Estudio por RMN de $^{19}\text{F}$ y $^{29}\text{Si}$ de las muestras Al-STF

En la fig. 23 se muestran los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de alguna de las muestras de Al-STF preparadas, en todas ellas se observan dos señales bien diferenciadas (-74.3 y -79.4 ppm) las cuales, a medida que aumenta el contenido en Al en los materiales, disminuyen su intensidad en la misma proporción (hay que tener en cuenta que en la zeolita  $\text{SiO}_2$ -STF se observa una tercera señal intensa y definida a -76.5 ppm). Esto indicaría que los átomos de aluminio se distribuyen aleatoriamente en la estructura cristalina de los materiales; en caso de existir una sustitución preferencial de Al en alguna de las posiciones cristalográficas debería observarse una disminución preferencial de la intensidad de una de las señales que se observan en el espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$ .

La disminución en la intensidad de las señales en el espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  con el aumento del contenido en Al en los sólidos se explica por el efecto de compensación de carga del  $\text{ADE}^{2+}$  que ejerce el F junto con el aluminio incorporado en el sólido. Así, en el material en el que los átomos de Al compensan toda la carga positiva de la sal de difosfonio (en nuestro caso en la muestra Al-STF-15) el material no contiene F.



**Fig. 23. Espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de alguna de las zeolitas Al-STF sin calcinar obtenidas junto al de la zeolita  $\text{SiO}_2\text{-STF}$  sin calcinar.**

La determinación del flúor contenido en cada una de las zeolitas mediante espectroscopía de RMN de  $^{19}\text{F}$  (procedimiento explicado detalladamente en el apartado 2.8.1. del Capítulo 3 de la presente tesis doctoral) indica que la cantidad de este anión es inferior a la requerida teóricamente para que exista electroneutralidad en la red (ver tabla 15). Es decir, la relación  $[(\text{P}/(\text{Al}+\text{F}))]$  es mayor de 1 lo que indica que parte del fósforo de los cationes difosfonio está compensado por grupos siloxi ( $-\text{SiO}^-$ ) presentes en la estructura, tal y como se observó por espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  en el material STF puramente silíceo.

**Tabla 15. Contenido en Al y F en los materiales estudiados.**

Material	Al/c.u.	F/c.u.		
		Experimental.	teórico	(F+Al)/P
$\text{SiO}_2\text{-STF}$	0	1.33	2.01	0.78
<b>Al-STF-50</b>	0.67	0.83	1.37	0.80
<b>Al-STF-35</b>	0.87	0.65	1.10	0.84
<b>Al-STF-15</b>	2.07	0	0	1.00

En el gráfico de la fig. 24 se representa la variación tanto experimental como teórica (considerando la compensación de todo el P por Al y F si no existiesen defectos en la estructura) de la cantidad de flúor con el contenido de aluminio en red de las zeolitas Al-STF estudiadas (ver valores numéricos en tabla 14). La diferencia entre ambas líneas se correspondería con la cantidad de grupos siloxi presentes en cada uno de los materiales. Ambas líneas convergen en la zeolita Al-STF con una relación Si/Al = 14.5, para la cual se cumple la condición de neutralidad en la red teniendo en cuenta el contenido en Al y F de la misma.

Los grupos siloxi ( $-\text{SiO}^-$ ) actúan como aniones compensadores de carga<sup>[6]</sup> de los fósforos del ADE, y teniendo en cuenta que la cantidad de grupos silanoles decrece con el aumento del contenido en aluminio en la zeolita<sup>[13]</sup> podemos llegar a explicar razonablemente la falta de flúor en el material por la compensación por este tipo de especies.

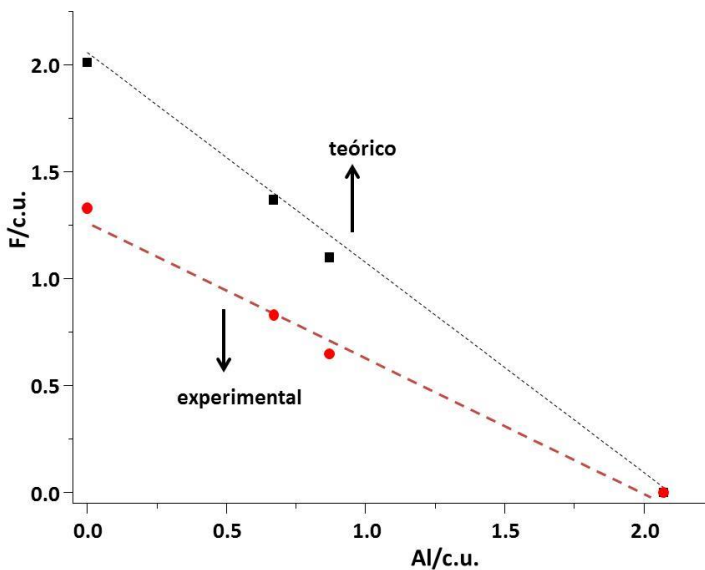


Fig. 24. Variación del contenido en Al y F teórico (- -) y experimental (-●-) en la zeolita  $\text{SiO}_2$ -STF y en los diferentes materiales Al-STF obtenidos.

## Capítulo 6

El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la fig. 25 se corresponde con la de la zeolita Al-STF-35 sin calcinar, empleando los datos de intensidad de la deconvolución de las señales del espectro de resonancia (fig. 25c y tabla 16) se determinó la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$  de la muestra, que es aproximadamente 3 veces inferior a la determinada mediante análisis químico. Esta disparidad en los datos, indica que la señal a -103.3 ppm no solamente se puede asignar a átomos de Si con aluminio en su segunda esfera de coordinación, sino que ésta tiene una contribución de especies  $\text{Q}^3$  por la aparición a campo relativamente bajo. Esta conclusión sirve para sustentar todo lo deducido anteriormente respecto a la presencia de defectos de conectividad en la estructura STF.

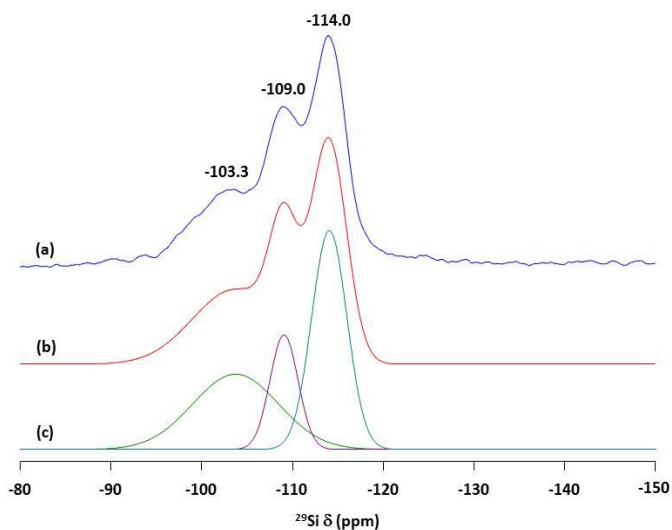


Fig. 25. Espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita Al-STF-35 sin calcinar (a) experimental, (b) simulada y (c) deconvolución de las señales.

Tabla 16. Cálculo de la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$  para la zeolita Al-STF-35 a partir de la deconvolución de las señales observadas en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .<sup>[14]</sup>

Señal	Int. (%)	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ICP}}$
-103.3	32.3	12.4	36.0
-109.0	22.1		
-114.0	45.6		

## 3.2. ELIMINACIÓN AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA

La eliminación del catión 1,4-bis(tri-isopropilfosfonio)butano ocluido en el interior de las zeolitas Al-STF se llevó a cabo mediante dos métodos diferentes:

- Calcinación en aire a 750°C y posterior lavado del material calcinado con una disolución de acetato amónico 3M
- Tratamiento de la zeolita en corriente de H<sub>2</sub> a alta temperatura.

### 3.2.1. Calcinación y lavado con acetato amónico 3M

Tanto el proceso de calcinación como el posterior lavado de las zeolitas Al-STF con una disolución de acetato amónico 3M no afecta apreciablemente a la cristalinidad de las muestras tal y como indican los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 26A.

La fig. 26B muestra los espectros de RMN de <sup>31</sup>P de los materiales Al-STF calcinado (b) y lavado con acetato amónico (c), las señales asignadas a ácido fosfórico (-1.3 ppm) y a la presencia de especies de fósforo en forma de polifosfatos con distinto grado de condensación<sup>[15]</sup> (-7.7 y -28.7 ppm) en la zeolita Al-STF desaparecen o disminuyen su intensidad en gran medida tras el lavado debido a la eliminación del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y a la despolimerización de las especies fosfato más condensadas, permaneciendo en pequeña cantidad en forma de piro- y polifosfatos de cadena corta<sup>[8,16]</sup> a la vista de la señal ancha y asimétrica centrada a -10.9 ppm.

Con el análisis químico de los materiales (tabla 17) se confirman los resultados observados en los espectros de RMN de <sup>31</sup>P, el fósforo inicial (ver tabla 13) ha sido eliminado en un 90 % del interior de la zeolita, manteniéndose el contenido en Al de los materiales tratados.



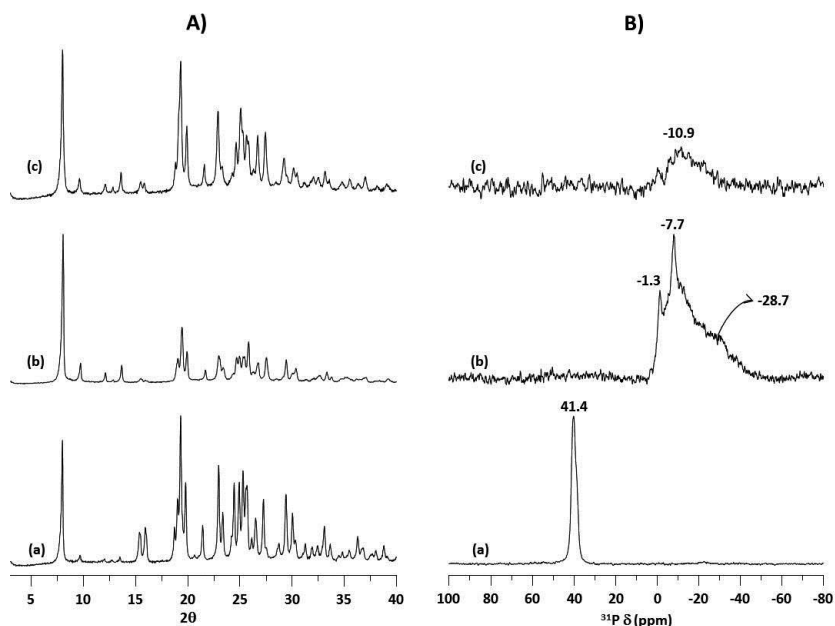


Fig. 26. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-STF-35 sin calcinar, (b) zeolita calcinada en aire a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  y (c) zeolita lavada con disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.

Tabla 17. Análisis químico de las zeolitas Al-STF calcinadas y posteriormente lavadas con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.

Material	Si (%)	P (%)	Al (%)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	(Si/Al) <sub>AQ</sub>
Al-STF-50(c-lv)	40.39	0.279	0.887	50	43.8
Al-STF-35(c-lv)	40.64	0.312	1.231	35	31.7
Al-STF-25(c-lv)	38.82	0.338	1.612	25	23.2
Al-STF-15(c-lv)	38.44	0.295	2.75	15	13.4

El entorno químico en el que se encuentran los átomos de aluminio después de cada uno de los tratamientos a los que fueron sometidas las zeolitas Al-STF se estudió mediante espectroscopía de RMN de  $^{27}\text{Al}$ . En un principio todo el Al se encuentra incorporado en la red de la zeolita en coordinación tetraédrica según indica la presencia de una única señal intensa a 51.6 ppm observada en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la fig. 27a.

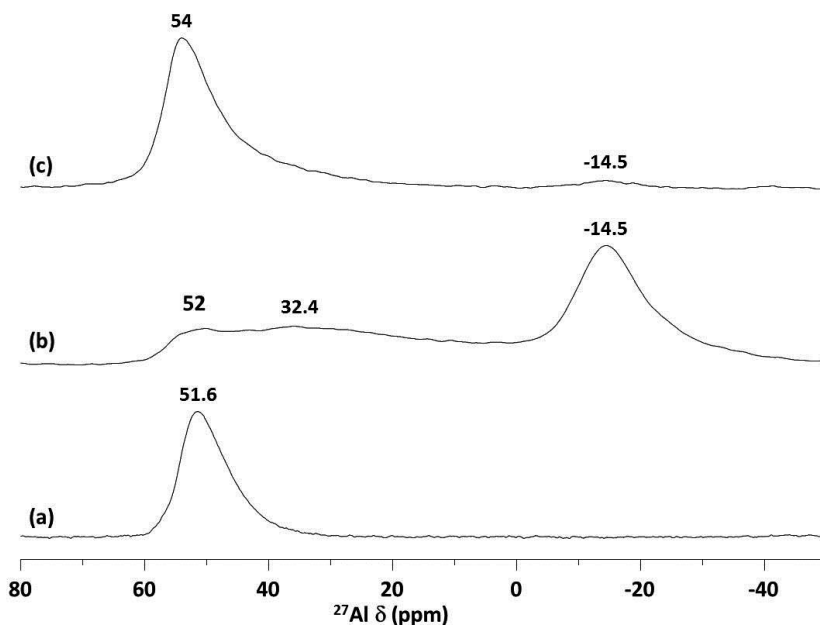


Fig. 27. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de (a) zeolita Al-STF-35 sin calcinar, (b) zeolita calcinada en aire a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  y (c) zeolita lavada con disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M.

Tras la calcinación de la zeolita Al-STF, en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (fig. 27b) se observan tres señales, la primera de éstas aparece a 52 ppm y se asocia con aluminio tetraédrico en la red de la zeolita, centrada en torno a 32.4 ppm se observa una señal ancha que ha sido asignada a Al tetraédrico distorsionado,<sup>[11,17,,18]</sup> o con aluminio pentacoordinado.<sup>[12,19]</sup> Por último, la señal más intensa aparece a -14.5 ppm, esta señal puede ser asignada a especies de aluminio octaédrico coordinado con  $\text{H}_2\text{O}$  y especies  $(-\text{PO}_4^{3-})_x$  formando aluminofosfatos extrarreticulares,<sup>[11,20,21]</sup> o a átomos de aluminio en red en coordinación octaédrica y asociado a especies de fósforo y/o moléculas de agua.<sup>[11,15,22]</sup>

Una vez lavada con acetato amónico 3M la zeolita Al-STF calcinada, en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (fig. 27c) solamente se observa la señal de aluminio en red en coordinación tetraédrica a 54 ppm y una señal muy poco intensa a -14.5 asociada a aluminio octaédrico, lo que indica, a priori, que la mayoría del Al está incorporado en la red de la zeolita.

## Capítulo 6

Para poder determinar con exactitud la naturaleza de las especies de aluminio presentes en las zeolitas Al-STF tras cada uno de los tratamientos se realizaron experimentos de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  con cada uno de los materiales obtenidos.

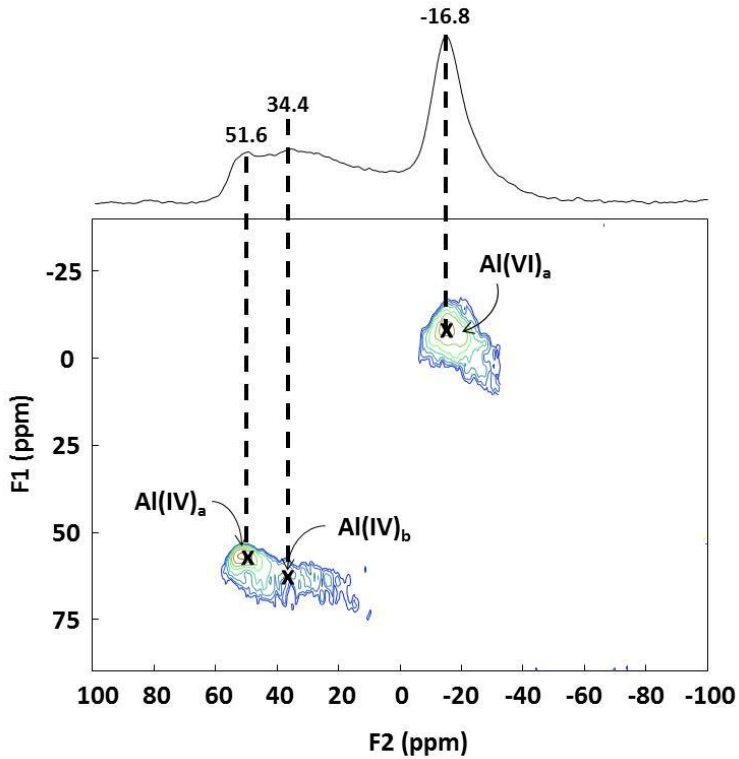


Fig. 28. Espectro de RMN de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  (3QMAS) de la zeolita Al-STF-35 calcinada en aire a  $750^{\circ}\text{C}$ .

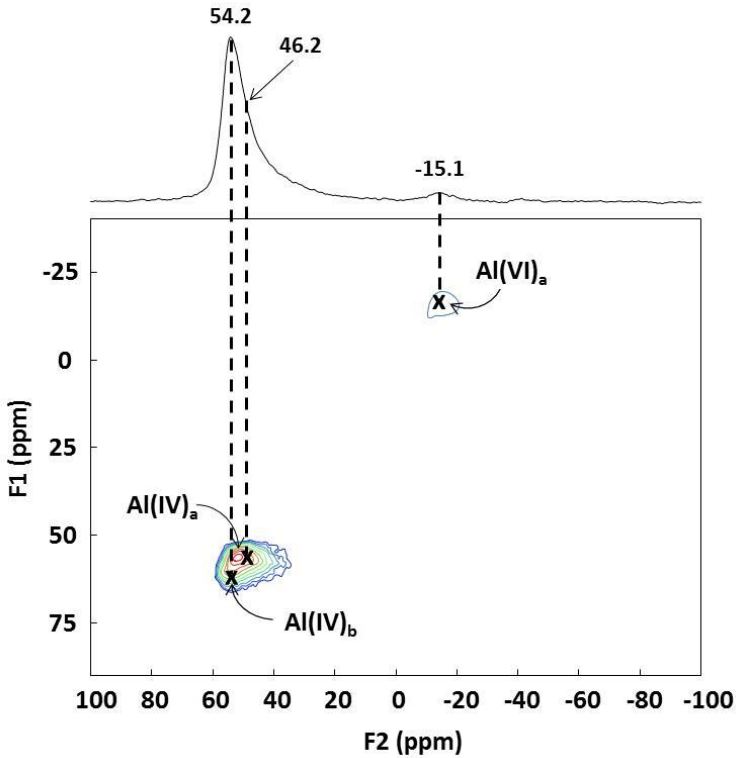


Fig. 29. Espectro de resonancia de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-STF-35 lavada con disolución de acetato amónico 3M.

Tabla 18. Valores de  $\delta_{F1}$ ,  $\delta_{F2}$ ,  $\delta_{ISO}$  y  $P_Q$  obtenidos a partir del espectro de resonancia de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  para cada una de las zeolitas Al-STF sin calcinar.

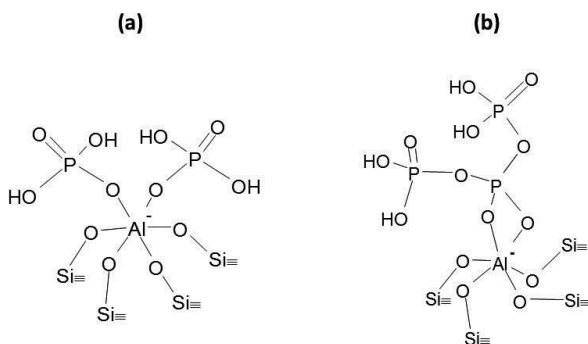
Material	Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{ISO}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
Al-STF-cal	Al(IV) <sub>a</sub>	57,0	51,6	55,0	2,50
	Al(IV) <sub>b</sub>	63,7	34,4	52,8	5,80
	Al(VI) <sub>a</sub>	-9,05	-16,8	-11,9	2,98
Al-STF-cal-iv	Al(IV) <sub>a</sub>	56,8	46,2	52,9	3,49
	Al(IV) <sub>b</sub>	61,6	54,2	58,9	2,91
	Al(VI) <sub>a</sub>	-11,9	-15,1	-13,1	1,92

Los valores de  $\delta_{ISO}$  y  $P_Q$  para cada uno de los sitios de aluminio calculados según se describe en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral se muestran en la tabla 18. De estos valores se puede concluir que:

## Capítulo 6

1. En la zeolita Al-STF calcinada existen al menos dos tipos de aluminio tetraédrico ocupando posiciones de red que se corresponderían con las señales Al(IV)<sub>a</sub> y Al(IV)<sub>b</sub> de la fig. 28, asignando esta última señal, cuyo valor de P<sub>Q</sub> es 5.80 MHz, a aluminio tetraédrico altamente distorsionado<sup>[11,15,23,]</sup> generado durante la calcinación de la zeolita por la presencia de especies de P en el interior de los canales de la zeolita.
2. La señal Al(VI)<sub>a</sub> se correspondería con átomos de aluminio en coordinación octaédrica asociados con especies de fósforo,<sup>[15,24,25]</sup> pero ocupando posiciones de red en la zeolita.

La asignación realizada anteriormente sobre los diferentes sitios de aluminio existentes en la zeolita Al-STF calcinada se puede relacionar con las señales observadas en el espectro de resonancia de <sup>31</sup>P mostrada anteriormente (fig. 26B(b)) en la que se observan, además de la señal a -1.3 ppm correspondiente a monómeros [PO<sub>4</sub>] no asociados a aluminios, dos señales intensas y mayoritarias centradas a -7.7 ppm y -28.7 ppm, asociadas a especies de fósforo que tienen, aluminio en su primera esfera de coordinación<sup>[26,27,28]</sup> o en la segunda esfera de coordinación,<sup>[21]</sup> respectivamente.

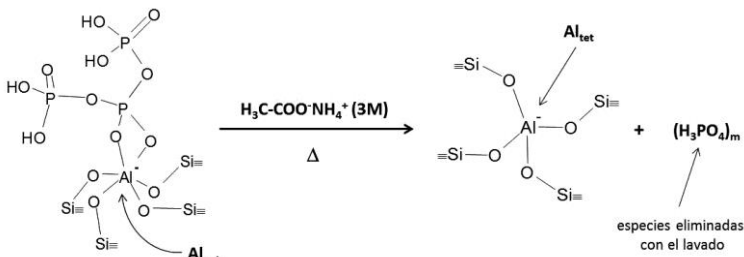


**Fig. 30. Posibles especies de Al(VI) presentes en la zeolita Al-STF calcinada<sup>[21]</sup>.**

A partir del experimento de triple cuanto de <sup>27</sup>Al de la zeolita Al-STF lavada con acetato amónico 3M de la fig. 29 se puede afirmar que:

1. La mayor parte de aluminio se corresponde con especies de aluminio en red en coordinación tetraédrica [Al(IV)<sub>a</sub> y Al(IV)<sub>b</sub>] a la vista del desplazamiento isotrópico de ambas señales (ver tabla 18).
2. La zeolita contiene todavía aluminio en coordinación octaédrica [Al(VI)<sub>a</sub>] asociado a especies de fósforo en forma de polifosfatos confirmándose la presencia de éstas en el espectro de resonancia de <sup>31</sup>P de la fig. 26B(c) con la señal que aparece en torno a -11 ppm, típica de este tipo de especies.<sup>[8,10]</sup>

Por último, cabe resaltar la reversibilidad en la coordinación del aluminio en la zeolita Al-STF calcinada; mediante el lavado con acetato amónico 3M la mayoría de especies de aluminio octaédrico pasan a coordinación tetraédrica probablemente debido a la hidrólisis de los enlaces P-O-Al en las especies octaédricas del tipo de la fig. 30b. El esquema de la posible despolimerización de estas especies se muestra en la fig. 31.



**Fig. 31. Posible reacción de despolimerización, provocada por el lavado con acetato amónico, de las especies de fósforo que interaccionan con los átomos de aluminio octaédrico en la zeolita Al-STF calcinada.**

Finalmente, cabe aclarar que en la zeolita Al-STF calcinada no se observa la formación de especies aluminofosfato extrarreticulares a pesar de observarse señales en el espectro de resonancia de <sup>31</sup>P (fig. 26B(b)) en el rango de -15 a -35 ppm, característico de estas especies.<sup>[29,30,31]</sup> En este caso, las señales en el espectro de resonancia de <sup>31</sup>P aparecen en forma de bandas anchas y solapadas mientras que en las especies aluminofosfato aparecen como señales estrechas y bien definidas.<sup>[23,32,33]</sup>

## Capítulo 6

El otro dato discriminante para descartar la presencia de aluminofosfatos extrarreticulares es el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (fig. 27b), en el cual se observa una señal a 32.4 ppm, para la cual una vez realizado el experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  se determinó un  $\delta_{\text{ISO}}$  de 52.8 ppm (ver tabla 18) descartándose la formación de algún tipo de aluminofosfato tras el proceso de calcinación de la zeolita y asignando finalmente esa señal a especies de aluminio tetraédrico en red distorsionado ( $\text{Al}_{\text{tet-dis}}$ ), distorsión causada por la presencia de las especies  $(\text{PO}_4^{3-})_x$  localizadas en los canales de la zeolita y generadas tras su calcinación.

### 3.2.1.1. Tratamiento con $\text{H}_2$ a alta temperatura y posterior lavado con acetato amónico 3M

El otro método para eliminar el ADE ocluido en el interior de las zeolitas Al-STF es el tratamiento de éstas con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

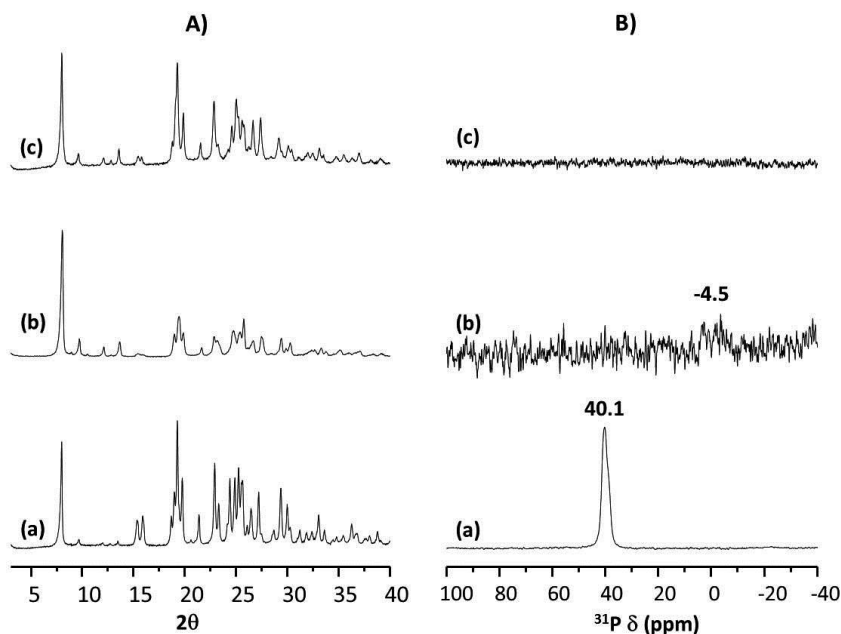


Fig. 32. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-STF sin calcinar, (b) zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y (c) zeolita lavada con acetato amónico 3M tras el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

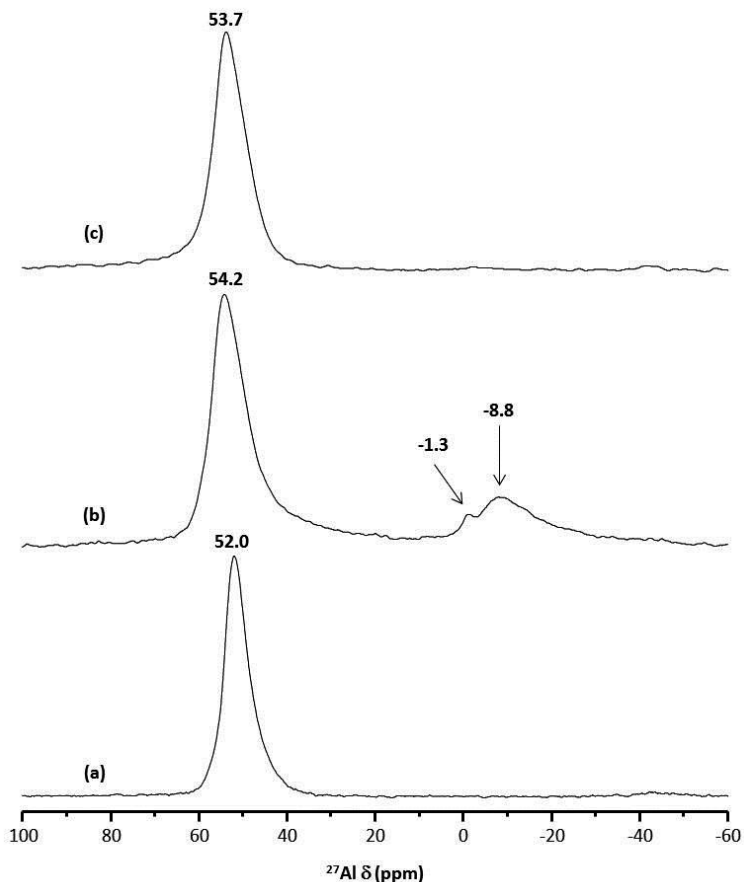
En los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 32A se puede ver como la cristalinidad de los materiales no queda afectada por el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura ni por el posterior lavado del material con acetato amónico.

El fósforo ocluido en el interior de la zeolita es eliminado en su práctica totalidad tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura y eliminado casi totalmente tras el posterior lavado como indican los datos de análisis químico presentados en la tabla 19; quedando una cantidad de P residual que sería en torno a un 4% del fósforo de partida, cuya señal centrada a -4.5 ppm se es observable en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la fig. 32B.

**Tabla 19. Análisis químico de las diferentes zeolitas Al-STF tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavadas.**

<b>Material</b>	<b>Si (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>(Si/Al)<sub>GEL</sub></b>	<b>(Si/Al)<sub>AQ</sub></b>
<b>Al-STF-50(tH<sub>2</sub>)</b>	40.97	0.12	0.87	50	45.2
<b>Al-STF-50(tH<sub>2</sub>-lv)</b>	39.03	0.08	0.85		44.1
<b>Al-STF-35(tH<sub>2</sub>)</b>	43.23	0.11	1.28	35	32.5
<b>Al-STF-35(tH<sub>2</sub>-lv)</b>	40.36	0.07	1.19		32.6
<b>Al-STF-25(tH<sub>2</sub>)</b>	40.06	0.12	1.48	25	26.1
<b>Al-STF-25(tH<sub>2</sub>-lv)</b>	39.02	0.06	1.42		26.4
<b>Al-STF-15(tH<sub>2</sub>)</b>	39.44	0.12	2.78	15	13.6
<b>Al-STF-15(tH<sub>2</sub>-lv)</b>	38.04	0.06	2.65		13.8





**Fig. 33.** Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de (a) zeolita Al-STF-25 sin calcinar, (b) zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y (c) zeolita lavada con acetato amónico 3M.

Como se puede observar en el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la fig. 33b, tras el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura, la mayor parte del aluminio contenido en el material se encuentra en coordinación tetraédrica en la red de la zeolita como indica la intensa señal a 54.2 ppm; adicionalmente a esta señal se pueden distinguir otras dos señales poco intensas, una señal ancha centrada a -8.8 ppm y una pequeña señal a -1.3 ppm, estas dos señales se pueden asignar a aluminio en coordinación octaédrica con diferentes entornos químicos asociados a especies de fósforo.<sup>[9,15,16]</sup>

Mediante la realización de un experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ (3QMAS) (fig.34) se pudo determinar con una mayor exactitud el número y la coordinación de

cada uno de los sitios de aluminio presentes en la zeolita Al-STF tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

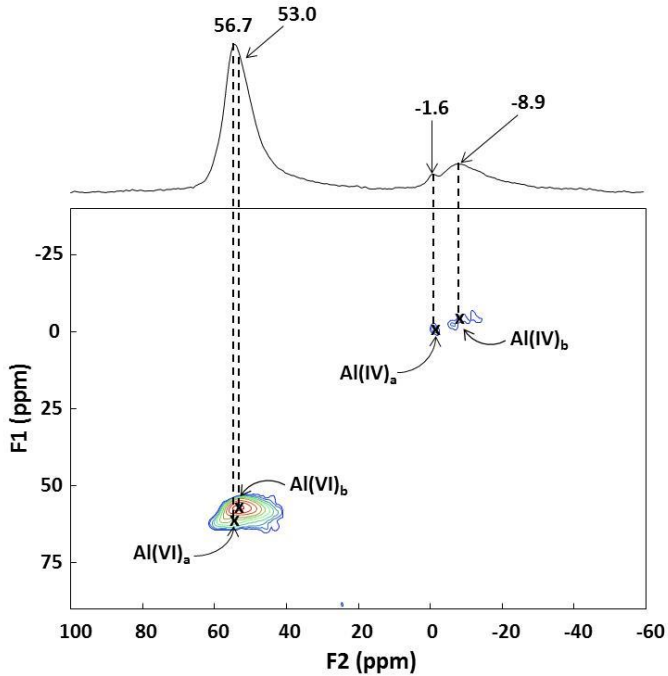


Fig. 34. Espectro de resonancia de triple cuanto de <sup>27</sup>Al de la zeolita Al-STF-25 tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Como se puede observar en el experimento de triple cuanto de <sup>27</sup>Al mostrado en la fig.34 existen hasta 4 sitios diferentes de Al en la zeolita Al-STF tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura, dos de ellos asignados a átomos de aluminio en posiciones reticulares en coordinación tetraédrica (Al(IV)<sub>a</sub> y Al(IV)<sub>b</sub>) y otros dos asignados a átomos de Al con coordinación octaédrica (Al(VI)<sub>a</sub> y Al(VI)<sub>b</sub>), los valores para el  $\delta_{ISO}$  y  $P_Q$  se muestran en la tabla 20, a partir de estos parámetros se puede concluir que:

1. Las señales asignadas como Al(IV)<sub>a</sub> y Al(IV)<sub>b</sub> se corresponden con átomos de Al en red en coordinación tetraédrica, los valores similares para el  $P_Q$  indican que el entorno químico de éstos es parecido y atendiendo al desplazamiento

## Capítulo 6

químico ( $\delta_{ISO}$ ) se puede pensar que ambos se corresponden con diferentes posiciones cristalográficas en la estructura de la zeolita.

- La señal asignada como  $Al(VI)_b$  se asigna a átomos de aluminio en coordinación octaédrica<sup>[15,25,26]</sup> en red asociado a especies de fósforo residuales que permanecen en la estructura de la zeolita tras el tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura.
- La señal asignada como  $Al(VI)_a$  es asignada a especies de Al extrarred en coordinación octaédrica, formadas durante el tratamiento térmico.

Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}Al$  3QMAS.

Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{ISO}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
$Al(IV)_a$	60,2	56,7	58,9	2,00
$Al(IV)_b$	57,1	53,0	55,6	2,17
$Al(VI)_a$	-1,0	-1,6	-1,2	0,81
$Al(VI)_b$	-4,3	-8,9	-6,0	2,29

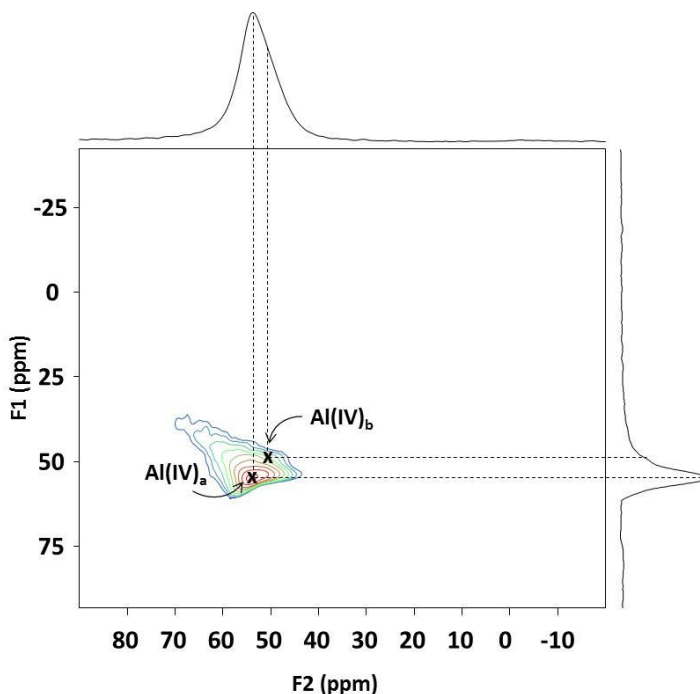


Fig. 35. Espectro de RMN de  $^{27}Al$ (3QMAS) de la zeolita Al-STF-25 tratada con  $H_2$  a alta temperatura y lavada con acetato de amonio 3M.

A través del experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ (3QMAS) de la zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y posteriormente lavada mostrado en la fig. 35 y de los valores de  $\delta_{\text{ISO}}$  y  $P_{\text{Q}}$  calculados para los dos sitios de aluminio observados y que se muestran en la tabla 21 se puede concluir que todo el aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica en posiciones de red y que por tanto la señal  $\text{Al(VI)}_{\text{b}}$  en el material tratado con  $\text{H}_2$  a alta temperatura se correspondería efectivamente con Al octaédrico en red asociado a especies de fósforo remanentes en el material las cuales serían eliminadas con el lavado posterior con acetato de amonio 3M cambiando, de este modo, la coordinación de las especies de aluminio de  $\text{Al}_{\text{OCT}}$  a  $\text{Al}_{\text{TET}}$ .

**Tabla 21. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS de la zeolita Al-STF tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y posteriormente lavada con acetato amónico 3M.**

Señal	$\delta_{\text{F1}}$ (ppm)	$\delta_{\text{F2}}$ (ppm)	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	$P_{\text{Q}}$ (MHz)
$\text{Al(IV)}_{\text{a}}$	54,6	54,0	54,4	0,77
$\text{Al(IV)}_{\text{b}}$	50,1	49,2	49,7	1,03

### 3.3. Estudio de las propiedades ácidas de la zeolita Al-STF

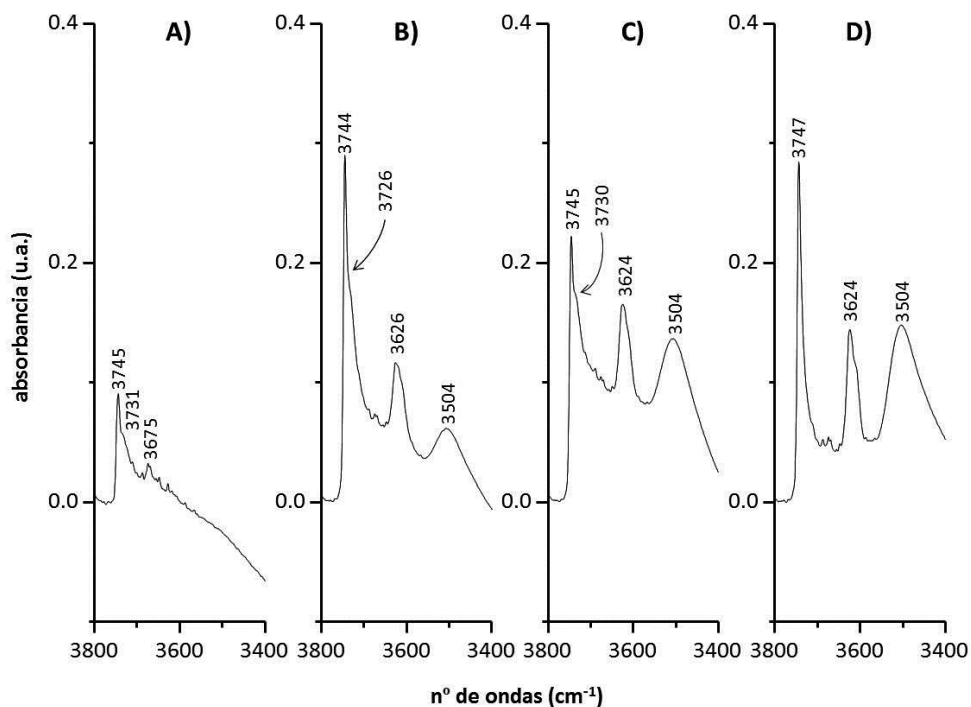
Las propiedades ácidas de las zeolitas Al-STF se estudiaron mediante experimentos de adsorción/desorción de piridina (la metodología ha sido descrita en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral).

En la fig. 36 se muestran los espectros de IR de la zeolita Al-STF-15 en la zona de vibraciones de tensión del enlace OH tras tratamiento a 400 °C y vacío; en todos los casos se observa una banda a  $3745\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $3726\text{ cm}^{-1}$ , ambas asignadas a grupos silanoles libres externos<sup>[34,35]</sup> o a defectos en el interior de la zeolita,<sup>[36]</sup> es de resaltar que la intensidad de éstas aumenta para los materiales que han sido lavados con acetato de amonio 3 M (figs. 36B y D) con respecto a los tratados térmicamente (figs. 36A y C), este hecho es explicable debido a la generación de silanoles en la estructura por hidrólisis de los enlaces Si-O-Si durante el lavado amónico al que se somete a los materiales.

## Capítulo 6

A excepción de la zeolita calcinada, en el resto de espectros de IR de los materiales (fig. 36B, C y D) se observan las bandas asignadas a grupos OH asociados a átomos de aluminio en red (centradas en torno a  $3626\text{ cm}^{-1}$ ) junto a una banda ancha centrada a  $3504\text{ cm}^{-1}$ , esta banda ha sido asignada previamente<sup>[41]</sup> a grupos OH que establecen enlaces de H con otros grupos adyacentes.

La presencia en el interior de la zeolita calcinada de la gran mayoría del fósforo inicial se confirma por la presencia de una banda centrada a  $3675\text{ cm}^{-1}$  (fig. 36A) asignada a vibraciones de los grupos hidroxilo unidos a fósforo (P-OH).<sup>[37,38]</sup>

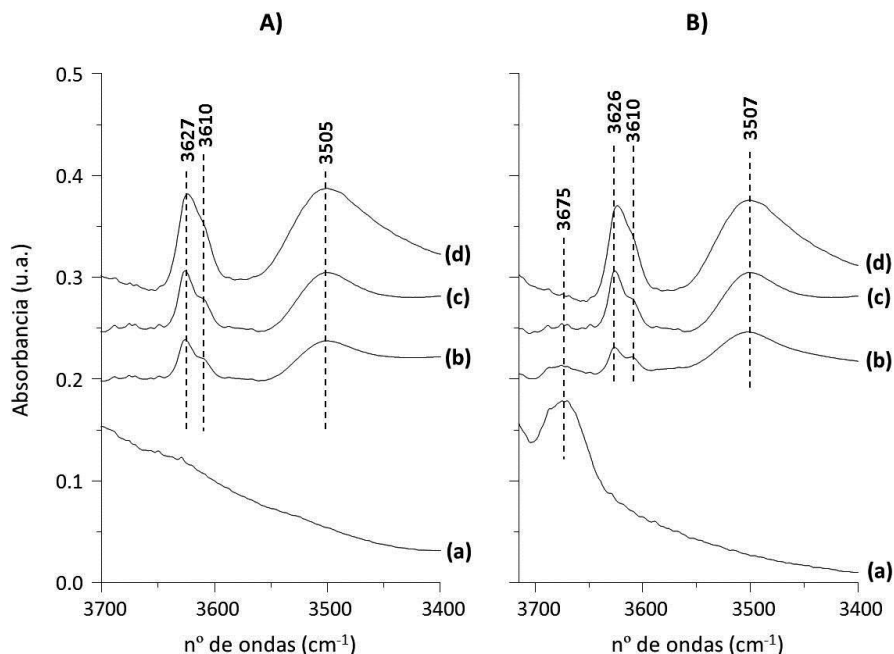


**Fig. 36.** Espectros de IR después del tratamiento a  $400\text{ °C}$  y vacío de la zeolita Al-STF A) calcinada en aire a  $750\text{ °C}$ , B) lavada con acetato amónico 3M, C) tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y D) lavada con acetato de amonio 3M tras ser tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

En la fig. 37 se muestra la región de tensión del enlace O-H de los espectros de IR de las zeolitas Al-STF con distinto contenido en aluminio, tanto tratadas con  $\text{H}_2$  a

alta temperatura (fig. 37A) como para las lavadas con acetato de amónico 3M (fig. 37B), a partir de éstos se puede concluir lo siguiente:

1. Se confirma la presencia de un mayor contenido en fósforo en la zeolita SiO<sub>2</sub>-STF lavada con acetato amónico 3M con respecto a la zeolita tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura a la vista de la intensidad de la banda situada a 3675 cm<sup>-1</sup> (fig. 37B(a)) inexistente en el espectro del material tratado con H<sub>2</sub> (fig. 37A(a)), y que se asigna a hidroxilos de grupos fosfato.
2. En los espectros de IR de muestras lavadas y tratadas con H<sub>2</sub> aparecen dos bandas asignadas a grupos hidroxilo asociados a aluminios en posiciones de red (3627/3610 cm<sup>-1</sup> en las lavadas y 3626/3610 cm<sup>-1</sup> en las tratadas con H<sub>2</sub>). La aparición de estas dos bandas sería debido a la existencia de diferentes tipos de aluminios en red en la estructura de la zeolita, hecho este confirmado anteriormente mediante los experimentos de resonancia de triple cuanto de <sup>27</sup>Al (ver figs. 29 y 34, tablas 18 y 20).
3. La intensidad de las bandas asociadas a hidroxilos del tipo (Si-OH-Al), como cabría esperar, aumenta con el contenido en aluminio de las zeolitas Al-STF.



**Fig. 37.** Espectros de IR de adsorción/desorción de piridina diferencia entre el espectro a (400°C y vacío) y el de 250°C en la región de OH de las zeolitas Al-STF A) tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y B) zeolitas calcinadas-lavadas con acetato amónico 3M. Siendo: (a) SiO<sub>2</sub>-STF, (b) Al-STF-50, (c) Al-STF-35 y (d) Al-STF-15.

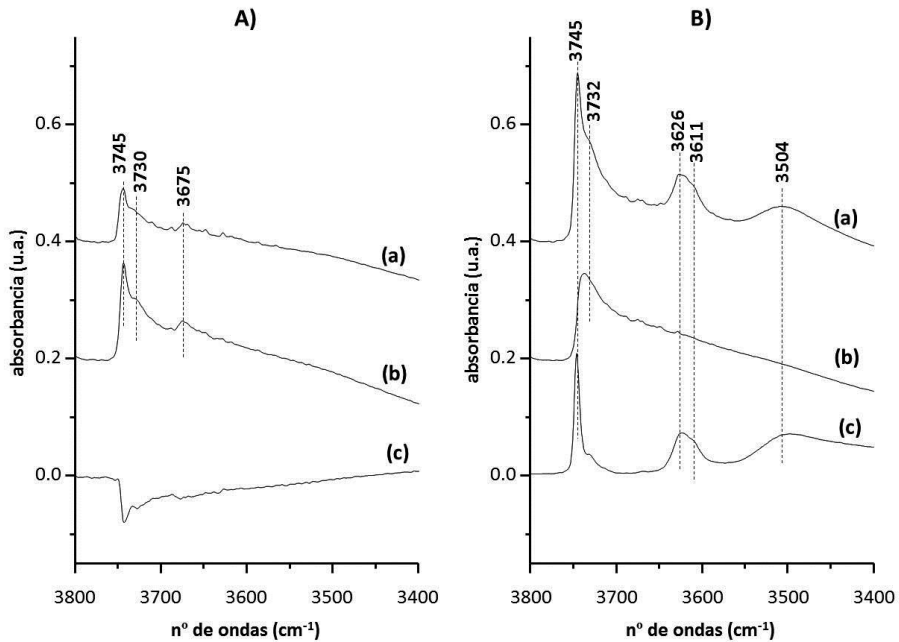
### 3.3.1. Acidez de las zeolitas Al-STF calcinada y calcinada/lavada

En los espectros de IR de la zeolita Al-STF-15 calcinada en aire (fig. 38A) y lavada con acetato amónico 3M (fig. 38B) se aprecia con claridad la diferencia entre la calcinación y el lavado, atendiendo a la cantidad de fósforo presente en la zeolita, así, en la zeolita lavada se observan unas bandas intensas a 3626 cm<sup>-1</sup> y 3611 cm<sup>-1</sup> asignadas a grupos hidroxilo asociados a aluminio en posiciones de red (Si-OH-Al), las cuales no se aprecian en el espectro de IR de la zeolita calcinada. Además, aparece una banda ancha centrada en torno a 3504 cm<sup>-1</sup> generalmente asignada a silanoles internos interaccionando mediante puentes de hidrógeno con otros silanoles.

Sin embargo en las muestras Al-STF esta asignación debe ser cuestionada, puesto que la banda a 3504 cm<sup>-1</sup> desaparece al adsorber piridina y es capaz de

retenerla incluso a 250°C y vacío. Lo que indica un carácter ácido fuerte, únicamente atribuida a los grupos Si-OH-Al en los espectros de IR de la fig. 37B.

En el espectro de la zeolita calcinada (fig. 38A) no se aprecia ninguna de estas bandas debido a la presencia de fósforo en forma de fosfatos con distinto grado de polimerización, éste permanece asociado a las especies de aluminio eliminando casi completamente la acidez de estos materiales.



**Fig. 38.** Espectro de IR de adsorción/desorción de piridina en la región de OH de la zeolita Al-STF (14.5) A) zeolita calcinada en aire y B) lavada con acetato amónico 3M. Los espectros se corresponden con (a) pre-tratamiento a 400 °C y vacío, (b) adsorción de piridina a 250 °C y (c) diferencia entre ambos espectros.

En la fig. 39 se muestran los espectros de IR en la zona de vibración del anillo aromático de la piridina para ambos materiales, así para la zeolita calcinada la intensidad de las bandas de adsorción asociadas a piridina interaccionando tanto con centros Lewis ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) como Brönsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) son casi imperceptible en



Capítulo 6

comparación con las de la zeolita lavada, confirmando nuevamente el bloqueo de centros ácidos por parte de las especies fosfato presentes en el material calcinado.

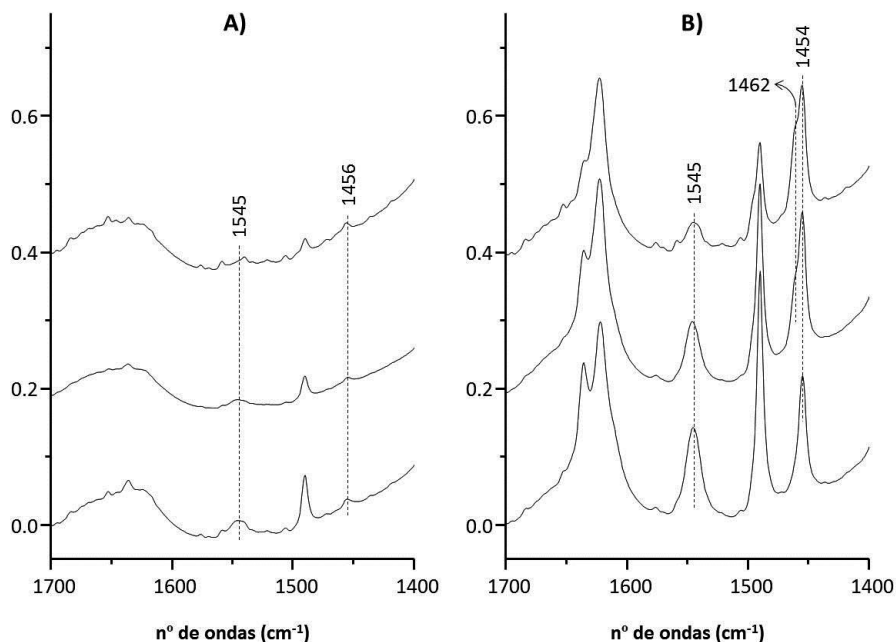


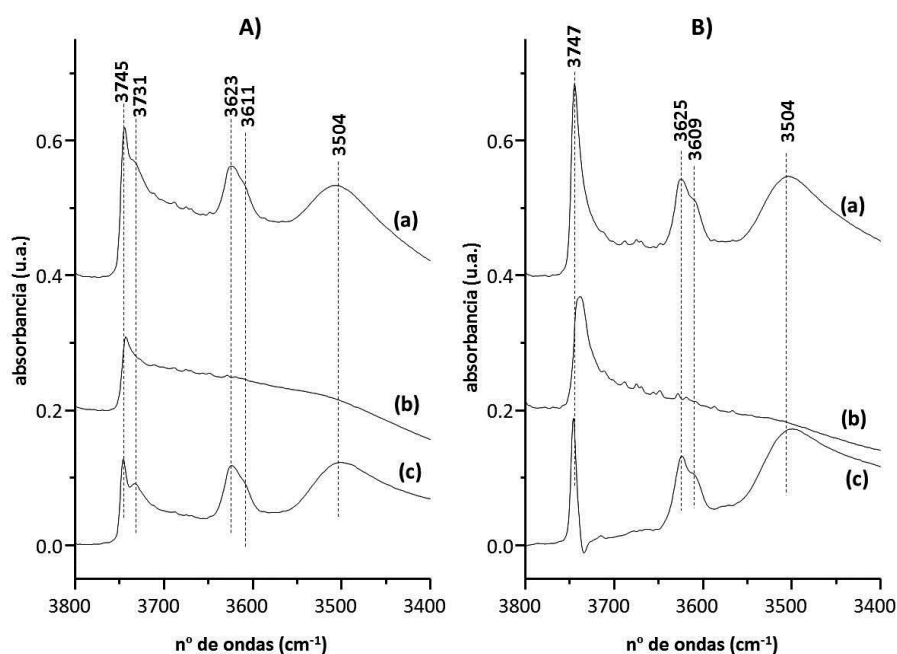
Fig. 39. Espectro de IR de adsorción de piridina de la zeolita Al-STF-15 A) calcinada en aire a 750°C y B) lavada con acetato de amonio 3M; siendo (a) desorción a 250°C, (b) desorción a 350°C y (c) desorción a 400°C.

Tabla 22. Número de centros ácidos y tipo en cada una de las zeolitas Al-STF estudiadas mediante adsorción/desorción de piridina.

Material	(Si/Al)	Concentración de centros ácidos ( $\mu\text{mol Py/g}_z$ )					
		$C_{L250}$	$C_{L350}$	$C_{L400}$	$C_{B250}$	$C_{B350}$	$C_{B400}$
Al-STF-15(cal)	14.5	0,10	0,10	0,07	0,49	0,31	0,13
Al-STF-15(c-lv)		4.46	5.07	4.43	5.43	3.88	1.50
Al-STF-35(cal)	36.0	0	0	0	0	0	0
Al-STF-35(c-lv)		1.48	1.17	0.83	3.40	1.73	0.52
Al-STF-50(cal)	48.0	0	0	0	0	0	0
Al-STF-50(c-lv)		0.70	0.44	0.23	2.43	0.91	0.17

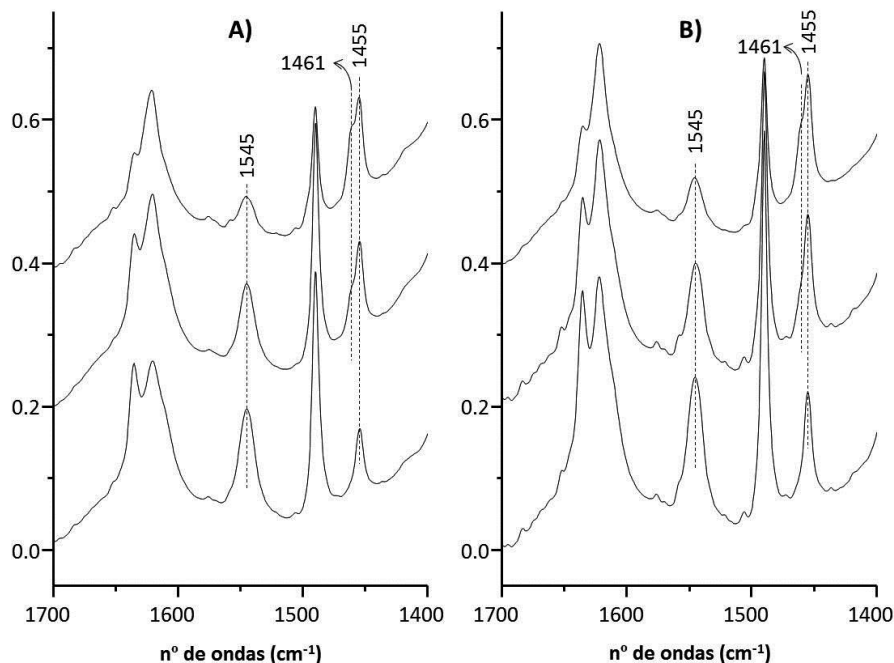
### 3.3.2. Acidez de las zeolitas Al-STF tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavadas con acetato amónico 3M

En los espectros de IR de la zeolita Al-STF(14.5) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 40A) y posteriormente lavada con acetato amónico 3M (fig. 40B) en la zona de tensión de los grupos OH, prácticamente ambos materiales presentan el mismo comportamiento, y se podrían comparar con el mostrado por el material calcinado-lavado mostrado en la fig. 38B.



**Fig. 40.** Espectro de IR de adsorción/desorción de piridina en la región de OH de la zeolita Al-STF (14.5) A) zeolita tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura y B) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavada con acetato amónico 3M. Los espectros se corresponden con (a) pretratamiento a 400 °C y vacío, (b) adsorción de piridina a 250 °C y (c) diferencia entre ambos espectros.

El análisis cuantitativo de las bandas que aparecen a 1545 y 1455 cm<sup>-1</sup>, (cuyos espectros de IR se muestran en la fig. 41) asignadas a piridina quimisorbida sobre centros ácidos Brønsted y Lewis, respectivamente, se muestra en la tabla 23.



**Fig. 41. Espectro de IR de adsorción de piridina de la zeolita Al-STF-15 A) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura y B) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura y posteriormente lavada con acetato amónico 3M; siendo (a) desorción a 250°C, (b) desorción a 350°C y (c) desorción a 400°C.**

De los espectros de IR en la región de las vibraciones C-C y C-N de la piridina adsorbida en la muestra (fig. 41A y 41B) es destacable la aparición de dos bandas superpuestas a  $1455\text{ cm}^{-1}$  y  $1461\text{ cm}^{-1}$  asignadas a piridina adsorbida sobre especies ácidas de tipo Lewis,<sup>[39,40]</sup> atribuyéndose la banda a mayor frecuencia a sitios Lewis de una mayor fuerza acida relativa.

Sin embargo, existe otra posible explicación para la presencia de dos bandas a  $1455$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$ , la banda a menor frecuencia podría ser asignada a sitios ácidos Lewis ‘reales’ mientras que la banda a mayor frecuencia podría ser atribuida a iones iminio,<sup>[41, 42]</sup> que son formados por la interacción de protones fuertemente ácidos y por lo tanto móviles con los complejos ya formados de PyL (estos protones podrían provenir de centros Brönsted cercanos) Esto estaría en consonancia con los datos de resonancia de <sup>27</sup>Al, especialmente los experimentos bidimensionales, al observarse

especies de aluminio octaédrico pero todas éstas asignarse a especies en red asociadas a compuestos de fósforo y justifica el aumento de la intensidad de la banda a  $1460\text{ cm}^{-1}$  al aumentar la temperatura.

**Tabla 23. Número de centros ácidos y tipo en cada una de las zeolitas Al-STF estudiadas mediante adsorción/desorción de piridina.**

Material	(Si/Al)	Concentración de centros ácidos ( $\mu\text{mol Py/g}_z$ )					
		C <sub>L250</sub>	C <sub>L350</sub>	C <sub>L400</sub>	C <sub>B250</sub>	C <sub>B350</sub>	C <sub>B400</sub>
Al-STF-15(tH <sub>2</sub> )	14.5	3.03	4.46	4.36	9.32	7.22	3.22
Al-STF-15(tH <sub>2</sub> -lv)		4.65	5.60	5.48	10.15	7.21	3.74
Al-STF-35(tH <sub>2</sub> )	36.0	2.00	1.92	1.80	4.98	2.44	1.22
Al-STF-35(tH <sub>2</sub> -lv)		1.75	2.89	2.11	4.54	3.36	1.51
Al-STF-50(tH <sub>2</sub> )	48.0	1.68	0.32	0.11	3.26	1.09	0.58
Al-STF-50(tH <sub>2</sub> -lv)		0.83	0.48	0.28	4.51	1.92	0.69

#### 4. CONCLUSIONES

El empleo del catión 1,4-bis(triisopropilfosfonio)butano es extremadamente selectivo para la cristalización de la zeolita STF, obteniéndose estas con un amplio rango de composiciones desde los materiales puramente silíceo hasta en forma de aluminosilicato de relación (Si/Al) igual a 15.

El proceso de calcinación de los materiales STF obtenidos dan lugar a la formación de especies extrarred de P que disminuyen tanto la accesibilidad al interior de la zeolita como la fuerza y número de centros ácidos asociados a la incorporación de Al en la red de la zeolita.

El tratamiento térmico con H<sub>2</sub> a alta temperatura (750°C) permite la eliminación casi completa de todo el dicatión fosfonio (85%) desarrollándose en este caso propiedades ácidas fuertes junto con una elevada porosidad y superficie específica.

## Capítulo 6

Las especies fosfato formadas durante la calcinación pueden ser eliminadas mediante un tratamiento de lavado con acetato amónico. Tras este lavado los materiales Al-STF presentan propiedades acidas fuertes y elevado volumen de microporo y superficie específica.

Por medio de experimentos de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  se han identificado hasta 2 posiciones diferentes de Al incorporado en la red de la zeolita STF. Este resultado está soportado por la presencia de hasta tres tipos de centros ácidos detectados mediante espectroscopía de IR.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] L.A. Villaescusa, W. Zhou, R.E. Morris, P.A. Barrett, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1982.
- [2] P. Wagner, S.I. Zones, M. E. Davis, R.C. Medrud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1269.
- [3] L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Camblor, *Chem. Commun.*, **1998**, 21, 2329.
- [4] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, L.A. Villaescusa, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7770.
- [5] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2823.
- [6] H. Koller, R.F. Lobo, S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12588.
- [7] J.M. Chezeau, L. Delmotte, J.L. Guth, Z. Gabelica, *Zeolites*, **1991**, 11, 598.
- [8] G. Oehlmann, H.G. Jerschke, G. Lischke, R. Eckelt, B. Parlitz, E. Schreier, B. Zibrowius, E. Loeffler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 65, 1.
- [9] T.M. Duncan, D.C. Douglas, *Chem. Phys.*, **1984**, 87, 339.
- [10] <http://www.iza-structure.org/>
- [11] J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A.P.M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12842.
- [12] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6743.
- [13] G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau, A.W. Chester, *Zeolites*, **1986**, 6, 14.
- [14] E. Lipmaa, M. Mai, A. Samoson, A.R. Grimer, G.J. Engelhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4889.
- [15] J. Caro, M. Bülow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.*, **1990**, 124, 367.
- [16] A.R. Grimmer, U. Haubenreisser, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 99, 487.
- [17] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, 194, 153.
- [18] G. Lischke, R. Eckelt, H.G. Jerschke, B. Parlitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, G. Oehlmann, *J. Catal.*, **1991**, 132, 229.
- [19] Z. Yu, A. Zheng, A. Wang, Q. Wang, L. Chen, J. Xu, J.P. Amoreux, F. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 8657.

- [20] S.M.C. Menezes, V.L. Camorim, Y.L. Lam, R.A.S. San Gil, A. Bailly, J.P. Amoureux, *Appl. Catal. A*, **2001**, 207, 367.
- [21] S.M.C. Menezes, Y.L. Lam, K. Damodaran, M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2006**, 95, 286.
- [22] K. Damodaran, J.W. Wiench, S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, J. Trebosc, J.-P. Amoureux, M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2006**, 95, 296.
- [23] A. Omega, J.A. van Bokhoven, R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8854.
- [24] H. Vinek, G. Rimplmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.*, **1989**, 115, 291.
- [25] M. Kojima, F. Lefebvre, Y.B. Taârit, *Zeolites*, **1992**, 12, 724.
- [26] E.C.O. Lima, J.M. Moita Neto, F.Y. Fujiwara, F. Galembeck, *J. Colloid Interface*, **1995**, 176, 388.
- [27] L. Zhang, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2004**, 26, 132.
- [28] L. Montagne, G. Palavit, M. Draoui, *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 155, 115.
- [29] D. Akporiaye, M. Stocker, *Zeolites*, **1992**, 12, 351.
- [30] S. Caldarelli, A. Meden, A. Tuel, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5477.
- [31] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 5697.
- [32] C. Fernandez, C. Morais, J. Rocha, M. Pruski, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2002**, 21, 61.
- [33] J.W. Wiench, M. Pruski, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2004**, 26, 51.
- [34] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckenr, V. Patzelová, *Zeolites*, **1987**, 7, 11.
- [35] A. Janin, M. Maache, J.C. Lavalley, J.F. Joly, F. Raatz, N. Szydlowski, *Zeolites*, **1991**, 11, 391.
- [36] V. Bosáček, V. Patzelová, Z. Tvaruzková, D. Freude, U. Lohse, W. Schirmer, H. Stach, H. Thamm, *J. Catal.*, **1980**, 61, 435.
- [37] G. Dwoizek, G. Rimplmayr, H. Mayer, J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1985**, 21, 163.
- [38] A. Janin, J.C. Lavalley, E. Benazzi, C. Schott-Daric, H. Kessler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 94, 124.
- [39] H. Bludau, H.G. Karge, W. Niessen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 22, 297.
- [40] B. Gil, S.I. Zones, S.-J. Hwang, M. Bejblová, J. Cejka, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 2997.
- [41] C. Jia, P. Massiani, D. Barthmeuf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 3659.
- [42] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, J.F. Joly, E. Benazzi, *Zeolites*, **1993**, 13, 419.





# Capítulo 7

**SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO HIDRÓXIDO DE  
1,4-BIS(TRI-TERTBUTILFOSFONIO)BUTANO COMO ADE:**

**Zeolitas ITQ-45 e ITQ-49**



## 1. CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA

En este capítulo se estudiará el efecto director de estructura en la síntesis de zeolitas del hidróxido de 1,4-bis-(tri-tert-butilfosfonio)butano. La síntesis detallada del dicatión organofosforado se describe en el apartado 1.1.2.2. del capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

La tabla 1 muestra los datos de análisis químico del compuesto obtenido en el laboratorio (experimental) junto a los teóricos del yoduro de 1,4-bis-(tri-tertbutilfosfonio)butano, los cuales concuerdan con los esperados teóricamente para dicho compuesto.

**Tabla 1. Análisis químico del catión orgánico.**

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>P (%)</b>
<b>Experimental</b>	46.8	9.39	8.65
<b>Teórico</b>	46.7	9.45	8.61

La relación C/P determinada a partir de los resultados de análisis químico (13.9) es muy similar a la esperada (14.0) para la sal de difosfonio que se pretendía sintetizar.

Las figs. 1 y 2 muestran los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del yoduro de difosfonio en disolución, y las tablas 2 y 3 muestran los valores de los desplazamientos químicos de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  observadas junto a la asignación de los correspondientes átomos de H y de C, indicando tanto su intensidad relativa, como el acoplamiento J si éste es observado.

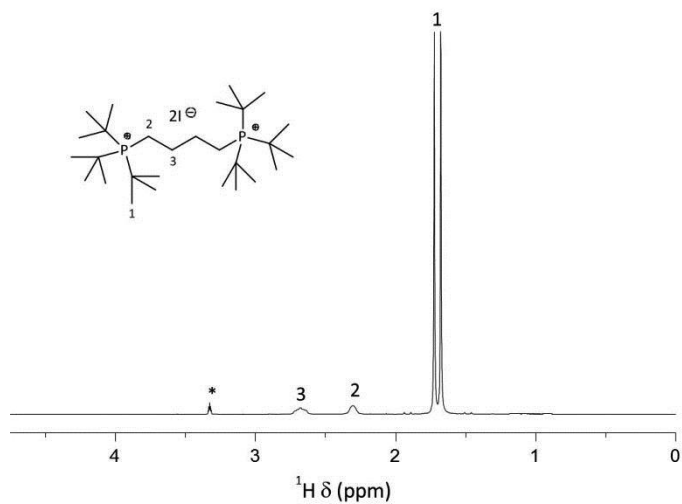


Fig. 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ADE en MeOD. (\*) metanol.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$ .

	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	multiplicidad	J (Hz)	Int. Rel.
$\text{H}_1$	1.7	d	13.6	54
$\text{H}_2$	2.3	t	n.a.	4
$\text{H}_3$	2.7	m	n.a.	4

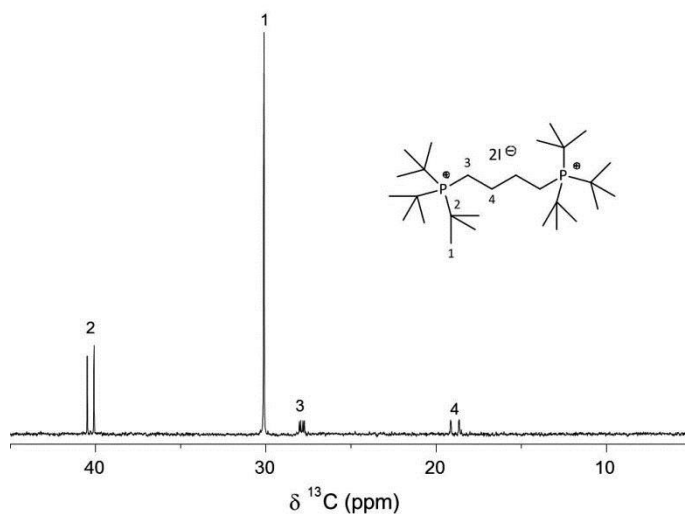


Fig. 2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ADE en disolución de MeOD.

Tabla 3. Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  del espectro del ADE en MeOD.

	$\delta_c$ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)
$\text{C}_1$	30.15	s	n.a.
$\text{C}_2$	40.3	d	29.6
$\text{C}_3$	27.9	d	15.4
$\text{C}_4$	18.9	d	36.3

La fig. 3 muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  en el cual se observa una única señal a 50.3 ppm, rango típico de átomos de P en compuestos fosfonio. Por tanto, se puede concluir que el producto sintetizado es el yoduro de 1,4-bis(tri-tertbutilfosfonio)butano, el cuál una vez intercambiado a su forma hidróxido será empleado como ADE en la síntesis de zeolitas.

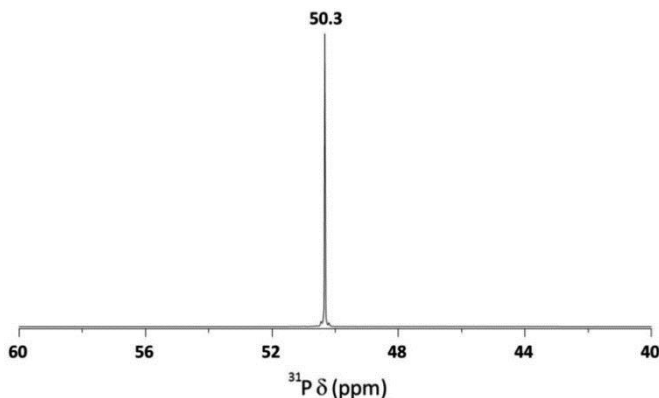


Fig. 3. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  del ADE en  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS: ESTUDIO DE CONDICIONES

### 2.1. Síntesis de zeolitas puramente silíceas en medio fluoruro

El primer paso una vez convertido el yoduro en hidróxido fue estudiar el efecto director en síntesis de zeolitas puramente silíceas del hidróxido de 1,4-bis(tri-tertbutilfosfonio)butano.

Para las reacciones de síntesis de zeolitas utilizando el anión fluoruro como agente mineralizante las relaciones molares finales empleadas en los geles para cada uno de los reactivos fueron:

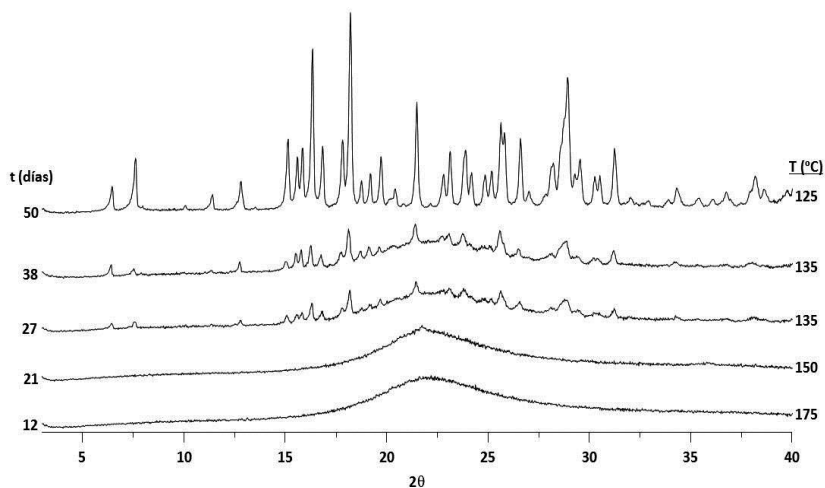


Se estudiaron cuatro temperaturas diferentes, variando para cada una de ellas el tiempo de cristalización. Los valores tanto de temperaturas y tiempos de cristalización así como las fases identificadas en los sólidos recuperados vienen reflejados en la tabla 4:

**Tabla 4. Productos obtenidos a partir de la síntesis pura sílice.**

<b>Exp.</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (días)</b>	<b>Producto</b>
192a	175	5	amorfo
192b	150	5	amorfo
192c	175	12	amorfo
192d	150	21	amorfo
192e	135	27	amorfo + fase desconocida (f.d.)
192f	135	38	amorfo + (f.d.)
192g	125	50	(f.d.)
192h	125	51	(f.d.)

Los difractogramas de rayos X de alguno de los sólidos obtenidos más representativos en la serie de zeolitas pura sílice (síntesis 192) anteriormente descrita y cuyos datos figuran en la tabla 4 se muestran en la fig. 4.



**Fig. 4. Difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos a partir del gel de síntesis pura sílice 192.**

Al observar los difractogramas de rayos X representados en la fig. 4, y viendo la aparición de una fase cristalina desconocida hasta ahora (posteriormente denominada zeolita ITQ-45) a temperaturas de síntesis de 125°C, se volvió a preparar un gel puramente síliceo en el que la proporción de H<sub>2</sub>O del mismo se redujo a la mitad, (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) = 3.5, para así intentar acortar los tiempos de cristalización de esta fase.

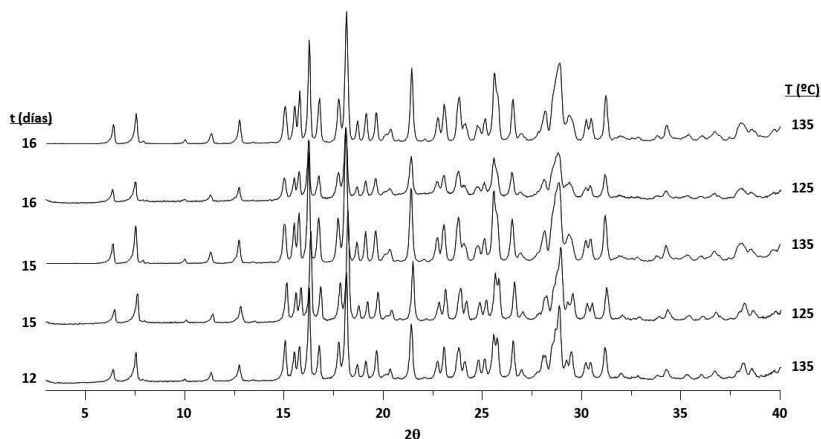
En esta síntesis solamente se introdujeron autoclaves a las dos temperaturas más bajas (135°C y 125°C) ya que las temperaturas más elevadas condujeron a sólidos amorfos (ver tabla 4) en todos los casos estudiados.

El tiempo y la temperatura de cristalización, así como los productos obtenidos en esta síntesis vienen reflejados en la tabla 5.

**Tabla 5. Resultados obtenidos en la síntesis pura sílice a bajas temperaturas.**

Exp.	T (°C)	t (días)	Producto
207a	125	12	Lam2 + fase desconocida (f.d.)
207b	135	12	(f.d.)
207c	125	15	(f.d.)
207d	135	15	(f.d.)
207e	125	16	(f.d.)
207f	135	16	(f.d.)

Como se puede observar a partir de los difractogramas de rayos X representados en la fig. 5, el producto de síntesis mayoritario es la fase desconocida la cual se denominó zeolita ITQ-45, este mismo material fue sintetizado simultáneamente empleando fosfacenos como ADEs, y la resolución estructural se detallará en una tesis doctoral que se presentará próximamente.



**Fig. 5. Difractogramas de rayos X de los sólidos materiales obtenidos a partir del gel de síntesis con relación (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) = 3.5.**

## 2.2. ZEOLITA ITQ-45

La zeolita ITQ-45 es un polimorfo de la sílice cuyo diagrama de difracción de rayos X del material calcinado se indexó mediante el programa TREOR<sup>[1]</sup> en el sistema ortorrómbico, con unos parámetros de celda unidad  $a = 17.8896 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.4278 \text{ \AA}$  y  $c$



## Capítulo 7

= 13.8626 Å, y en el grupo espacial *Ima2* con un volumen de celda unidad de  $V_c = 5562.0 \text{ \AA}^3$ .

La celda unidad de la zeolita ITQ-45 contiene  $92\text{TO}_4$  distribuidos en 15 posiciones T independientes (siendo T átomos de Si) para las que se calculó mediante el programa KRIBER<sup>[2]</sup> la posición de 26 oxígenos (-O-) puente, para posteriormente y mediante el programa DLS-76<sup>[3]</sup> optimizar las coordenadas de todos los átomos. Los residuales del refinamiento son  $R_{wp} = 0.120$ ,  $R_{exp} = 0.053$ ,  $R_B = 0.060$  y  $R_F = 0.056$ .

El número de posiciones cristalográficas independientes de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica así como las conectividades de los diferentes sitios T, los ángulos (T-O-T) promedios y el desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$  teórico para cada una de las posiciones cristalográficas se muestran en la tabla 6:

**Tabla 6. Posiciones cristalográficas independientes en la zeolita ITQ-45 calcinada.**

$T_y$	conectividad	$(T_y\text{-O-T})_m$	$\delta_t (^{29}\text{Si})$
T <sub>1</sub>	T <sub>3</sub> +T <sub>7</sub> +T <sub>9</sub> +T <sub>12</sub>	142,5	-108,0
T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> +T <sub>5</sub> +T <sub>6</sub> +T <sub>8</sub>	153,4	-114,3
T <sub>3</sub>	T <sub>1</sub> +T <sub>2</sub> +T <sub>4</sub> +T <sub>6</sub>	143,4	-108,5
T <sub>4</sub>	T <sub>3</sub> +T <sub>5</sub> +T <sub>9</sub> +T <sub>15</sub>	147,2	-110,7
T <sub>5</sub>	T <sub>2</sub> +T <sub>4</sub> +T <sub>10</sub> +T <sub>14</sub>	152,6	-113,8
T <sub>6</sub>	T <sub>2</sub> +T <sub>3</sub> +T <sub>7</sub> +T <sub>11</sub>	158,7	-117,4
T <sub>7</sub>	T <sub>1</sub> +T <sub>7</sub> +T <sub>8</sub> +T <sub>6</sub>	158,1	-117,0
T <sub>8</sub>	T <sub>2</sub> +T <sub>7</sub> +T <sub>10</sub> +T <sub>13</sub>	152,6	-113,8
T <sub>9</sub>	2T <sub>1</sub> +2T <sub>4</sub>	141,2	-107,2
T <sub>10</sub>	2T <sub>5</sub> +2T <sub>8</sub>	161,7	-119,1
T <sub>11</sub>	2T <sub>6</sub> +T <sub>12</sub> +T <sub>13</sub>	153,7	-114,5
T <sub>12</sub>	2T <sub>1</sub> +T <sub>11</sub> +T <sub>15</sub>	152,5	-113,8
T <sub>13</sub>	2T <sub>8</sub> +T <sub>11</sub> +T <sub>14</sub>	152,2	-113,6
T <sub>14</sub>	2T <sub>5</sub> +T <sub>13</sub> +T <sub>15</sub>	150,3	-112,5
T <sub>15</sub>	2T <sub>4</sub> +T <sub>12</sub> +T <sub>14</sub>	152,6	-113,8

En la tabla 7 se muestran los datos de coordenadas atómicas así como los parámetros térmicos y las ocupaciones de cada uno de los átomos en la estructura de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica.

**Tabla 7. Coordenadas atómicas, ocupaciones y parámetros termales de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica.**

T	Átomo	Ocup. <sup>(a)</sup>	x <sup>(b)</sup>	y <sup>(b)</sup>	z <sup>(b)</sup>	U <sub>iso</sub> <sup>(c)</sup>
T1	Si	1	0.3972(5)	0.0967(3)	0.3615(6)	0.0177(8)
T2	Si	1	0.4774(5)	0.2036(4)	0.8896(5)	0.0177(8)
T3	Si	1	0.4941(4)	0.3153(4)	0.7583(7)	0.0177(8)
T4	Si	1	0.5918(5)	0.0944(4)	0.1639(5)	0.0177(8)
T5	Si	1	0.5974(4)	0.1065(4)	0.9352(6)	0.0177(8)
T6	Si	1	0.3900(4)	0.2258(3)	0.0822(6)	0.0177(8)
T7	Si	1	0.3384(4)	0.1386(4)	0.5654(6)	0.0177(8)
T8	Si	1	0.4029(5)	0.0973(4)	0.7692(6)	0.0177(8)
T9	Si	1	0.5000	0.0000	0.2905(9)	0.0177(8)
T10	Si	1	0.5000	0.0000	0.8521(8)	0.0177(8)
T11	Si	1	0.2500	0.1458(4)	0.0657(7)	0.0177(8)
T12	Si	1	0.2500	0.0825(4)	0.2620(6)	0.0177(8)
T13	Si	1	0.2500	0.0669(4)	0.8784(7)	0.0177(8)
T14	Si	1	0.7500	0.0613(4)	0.9408(6)	0.0177(8)
T15	Si	1	0.7500	0.0484(5)	0.1736(7)	0.0177(8)
O1	O	1	0.552(3)	0.0478(13)	0.906(3)	0.027(2)
O2	O	1	0.4398(17)	0.0336(9)	0.3541(19)	0.027(2)
O3	O	1	0.4204(9)	0.1558(11)	0.304(3)	0.027(2)
O4	O	1	0.449(3)	0.9543(16)	0.231(3)	0.027(2)
O5	O	1	0.6850(6)	0.1082(10)	0.920(3)	0.027(2)
O6	O	1	0.5497(12)	0.1665(8)	0.923(3)	0.027(2)
O7	O	1	0.5071(14)	0.2515(12)	0.811(3)	0.027(2)
O8	O	1	0.3151(9)	0.0761(15)	0.3388(17)	0.027(2)
O9	O	1	0.5687(10)	0.3533(13)	0.734(2)	0.027(2)
O10	O	1	0.5801(13)	0.1023(13)	0.048(5)	0.027(2)
O11	O	1	0.380(2)	0.113(2)	0.4714(12)	0.027(2)
O12	O	1	0.3296(7)	0.1767(8)	0.056(3)	0.027(2)
O13	O	1	0.4499(12)	0.2192(19)	0.9967(12)	0.027(2)
O14	O	1	0.3552(12)	0.2082(5)	0.576(6)	0.027(2)
O15	O	1	0.5404(20)	0.9591(12)	0.7737(12)	0.027(2)
O16	O	1	0.4430(18)	0.1528(13)	0.822(3)	0.027(2)
O17	O	1	0.4343(16)	0.2918(20)	0.6805(16)	0.027(2)
O18	O	1	0.8208(8)	0.4077(13)	0.690(3)	0.027(2)
O19	O	1	0.377(2)	0.391(2)	0.1602(12)	0.027(2)
O20	O	1	0.3323(9)	0.4256(16)	0.332(2)	0.027(2)
O21	O	1	0.2500	0.0931(10)	0.9867(11)	0.027(2)
O22	O	1	0.2500	0.1248(14)	0.572(7)	0.027(2)
O23	O	1	0.2500	-0.0043(4)	0.8721(13)	0.027(2)

Continuación Tabla 7.

T	Átomo	Ocup. <sup>(a)</sup>	x <sup>(b)</sup>	y <sup>(b)</sup>	z <sup>(b)</sup>	U <sub>ISO</sub> <sup>(c)</sup>
O24	O	1	0.2500	0.0110(6)	0.2414(19)	0.027(2)
O25	O	1	0.2500	0.4069(8)	0.6466(8)	0.027(2)
O26	O	1	0.7500	0.0602(16)	0.0583(6)	0.027(2)

<sup>(a)</sup>Cada posición T posee una ocupación total de 1.

<sup>(b)</sup>Parámetros sin error estándar refinado. Las coordenadas iguales a 0.2500, 0.5000 o 0.7500 están fijadas por simetría.

<sup>(c)</sup>Todos los sitios T han sido refinados con un parámetro U<sub>ISO</sub> común, al igual que para todos los átomos O.

La red microporosa de esta zeolita está constituida por canales con aperturas formadas por 8 y 10 tetraedros TO<sub>4</sub> que se cruzan entre sí, dando lugar a cavidades no esféricas, a las que se accede a través de dos ventanas de 8 tetraedros (8MR) y otras dos de 10 tetraedros (10MR).

El espacio no ocupado por estas cavidades se completa por otras cavidades de menor tamaño con forma de dodecaedro distorsionado [4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6] (fig. 6A). Estas cajas, a su vez, se unen dos a dos por la única cara hexagonal de las mismas para formar una unidad doble, la cual, se fusiona con otros cuatro dodecaedros para formar las unidades estructurales de la zeolita ITQ-45 tal y como se muestra en la fig. 6B.

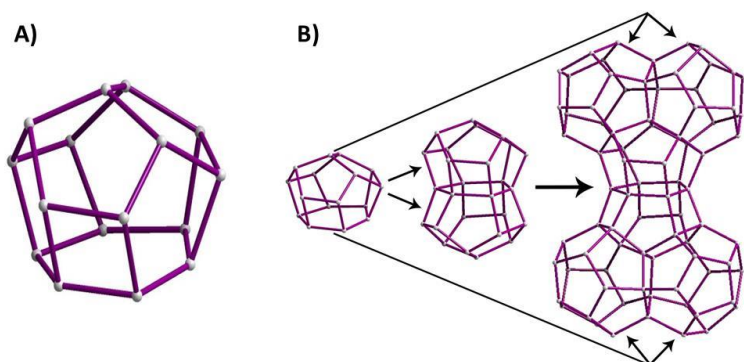


Fig. 6. A) Dodecaedro distorsionado de la ITQ-45. B) Proceso de construcción de las unidades estructurales de la zeolita ITQ-45.

La proyección de la estructura de la zeolita ITQ-45 vista desde cada uno de los ejes cristalográficos se muestra en la fig. 7.

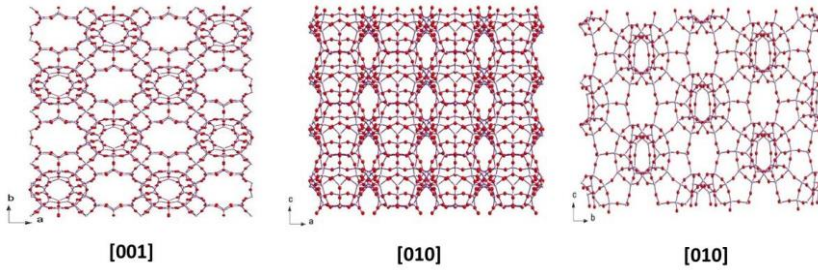


Fig. 7. Estructura de la zeolita ITQ-45 vista a través de los diferentes ejes cristalográficos.

En la fig. 8 se muestra el patrón de difracción de la zeolita ITQ-45 pura sílice calcinada a 750°C y el calculado a partir de la estructura descrita anteriormente y afinada mediante el ajuste de Rietveld.

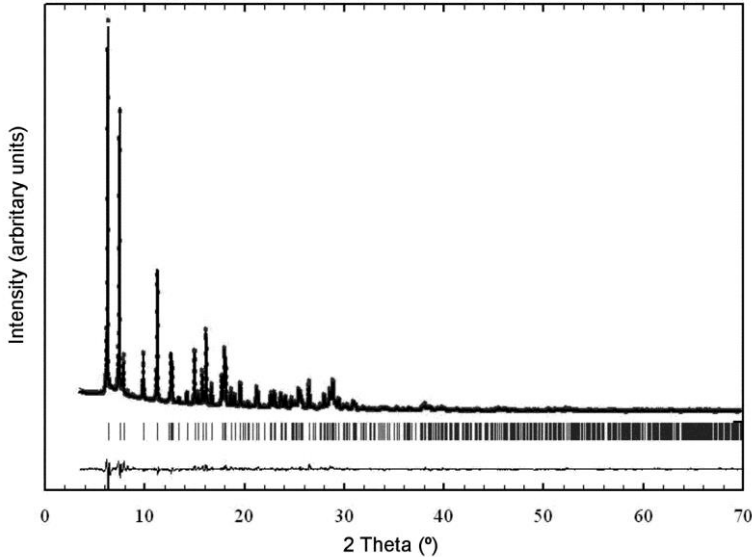


Fig. 8. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-45 observado (círculos) y calculado, incluyéndose las diferencias entre ambos (parte inferior). Las pequeñas marcas debajo del patrón de difracción indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

## Capítulo 7

Una vez realizado el estudio estructural mediante los datos de difracción de rayos X de la muestra de zeolita ITQ-45 obtenida, se realizó un estudio del material por medio de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) tanto de la zeolita conteniendo el ADE como tras la eliminación del catión orgánico ocluido en el interior de ella.

### 2.2.1. Estudio de RMN de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45

El primer paso fue comprobar que el catión 1,4-bis-(tri-tertbutilfosfonio)butano empleado como ADE en el gel de síntesis se encontraba intacto tras el proceso de cristalización de la zeolita.

En la fig. 9 se muestran los espectros de resonancia de <sup>13</sup>C y de <sup>31</sup>P de la muestra de zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 sin calcinar, la comparación con los espectros del catión orgánico en disolución muestra que ambos presentan las mismas señales y a similares desplazamientos químicos.

Así mismo, los datos de análisis químico de la zeolita sin calcinar (presentados en la tabla 8), de los que se obtiene que la relación (C/P) en la zeolita es similar a la del dicatión (14), nos permite afirmar que el ADE permanece intacto ocluido en las cavidades de la zeolita tras el proceso de cristalización.

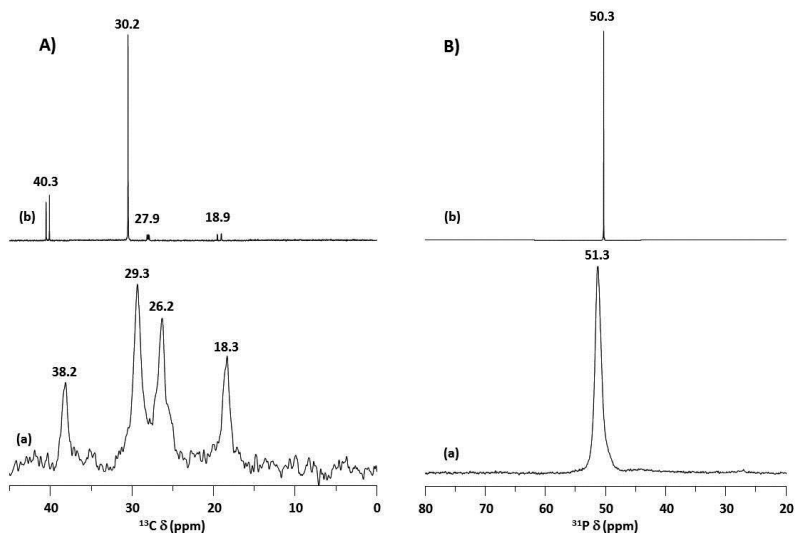


Fig. 9. Espectros de RMN de A)  $^{13}\text{C}$  y B)  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita ITQ-45 sin calcinar y (b)  $\text{ADE}^{2+}$  en disolución de MeOD.

Tabla 8. Análisis químico de la zeolita sin calcinar y del dicatión fosfonio.

	P (%)	C (%)	H (%)	(C/P)
<b>SiO<sub>2</sub>-ITQ-45</b>	2.09	11.24	2.15	13.9
<b>ADE</b>	8.65	46.8	9.31	14

La fig. 10 muestra el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -ITQ-45 sin calcinar, observándose varias señales poco resueltas comprendidas entre -100 y -108 ppm asignadas inicialmente a especies de silicio  $\text{Q}^3$  o defectos de red<sup>[4]</sup> y un grupo de señales entre -110 y -120 ppm correspondientes con especies de silicio totalmente condensadas ( $\text{Q}^4$ ). También se puede distinguir con claridad un doblete centrado a -148.3 ppm correspondiente a especies de silicio pentacoordinado<sup>[5,6,7]</sup> con cuatro átomos de O y un átomo de F.

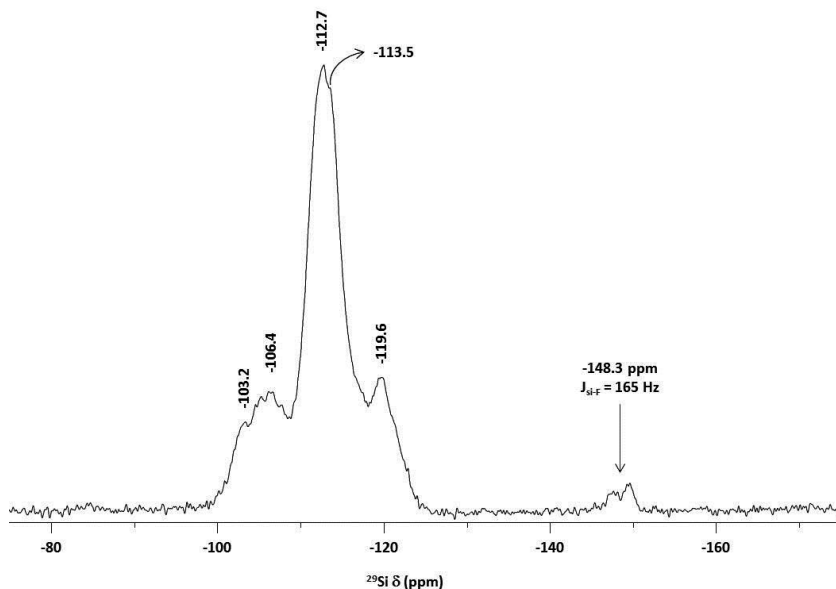


Fig. 10. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 sin calcinar.

En la fig. 11 se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita ITQ-45 sin calcinar, en él se aprecian 3 señales muy resueltas. Las dos situadas a campo más bajo se corresponden con aniones fluoruro situados en alguna de las cavidades presentes en la zeolita ITQ-45.

La señal situada en torno a -130 ppm se atribuye a aniones hexafluorosilicato<sup>[8]</sup> que permanecen en el sólido y que no han sido eliminados completamente con el lavado de éste tras el proceso de filtración-lavado una vez recuperado el producto de síntesis.

El sucesivo lavado del sólido recuperado con agua caliente elimina casi completamente las especies de hexafluorosilicato ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) presentes en el material según indica la disminución de la intensidad de la señal a -130 ppm, manteniéndose invariable la intensidad de las otras dos señales. Sin embargo, no fue posible eliminar completamente la pequeña impureza de hexafluorosilicato con sucesivos lavados.

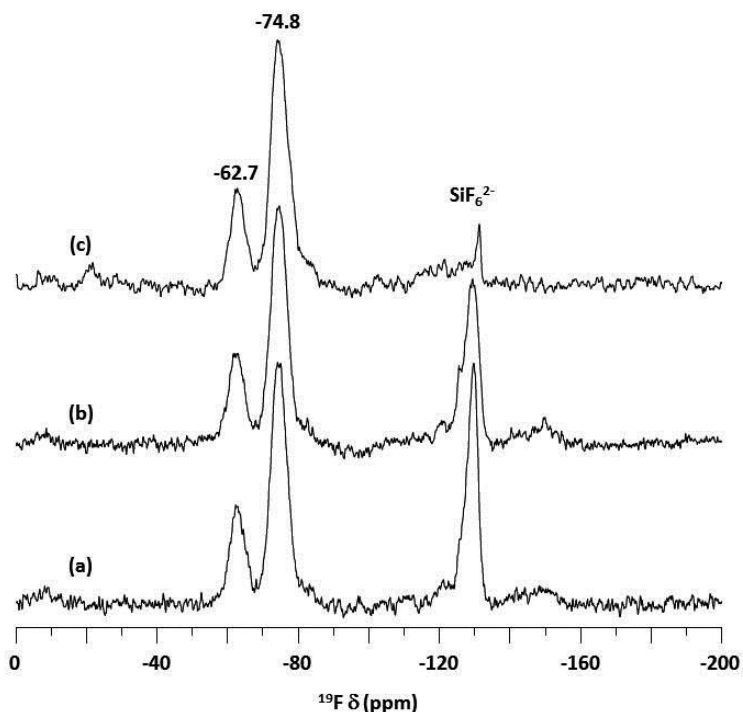


Fig. 11. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita  $\text{SiO}_2$ -ITQ-45 sin calcinar (a) recuperada tras un lavado, (b) tras 2 lavados y (c) tras 3 lavados con  $\text{H}_2\text{O}$  a  $80^\circ\text{C}$ .

## 2.2.2. Eliminación del ADE del interior de la zeolita

Una vez caracterizada la zeolita con el ADE ocluido en su interior, se procedió a la eliminación del agente orgánico ocluido en el interior de ésta. Como se ha realizado con todos los materiales estudiados a lo largo de esta tesis doctoral, la eliminación del ADE se realizó por dos procedimientos diferentes: la calcinación en aire y posterior lavado del material calcinado con una disolución de acetato amónico 3M y el tratamiento con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

### 2.2.2.1. Tratamiento con $\text{H}_2$ a alta temperatura.

La zeolita ITQ-45 sin calcinar se sometió al proceso de tratamiento térmico con  $\text{H}_2$  a alta temperatura descrito en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral. El



## Capítulo 7

diagrama de difracción de rayos X de la fig 12A permite afirmar que la cristalinidad del material no se ve afectada por el tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura. Tanto el espectro de resonancia de  $^{31}P$  (ver fig. 12B) como los datos de análisis químico presentado en la tabla 9, indican que la práctica totalidad del catión ha sido eliminado del interior del material.

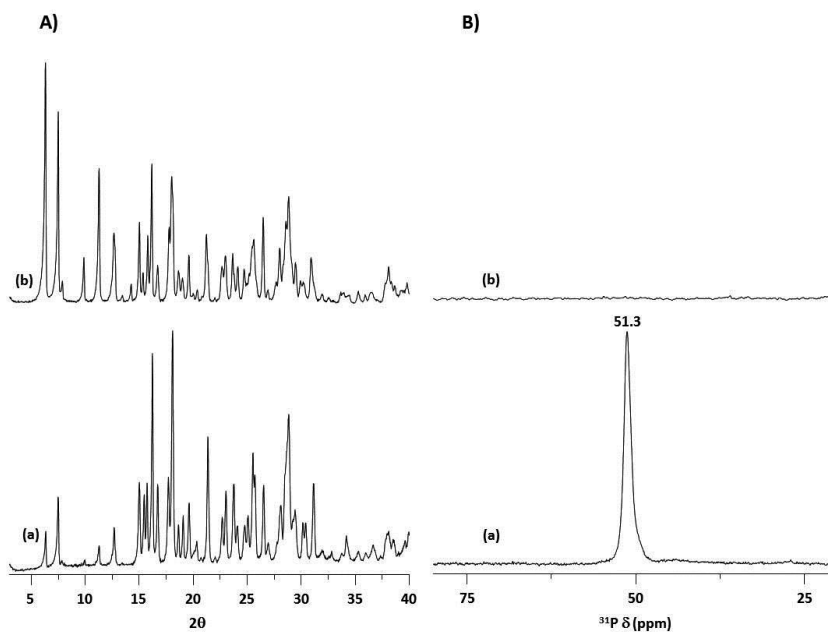


Fig. 12. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de RMN de  $^{31}P$  de (a) zeolita ITQ-45 sin calcinar y (b) zeolita tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

Tabla 9. Análisis químico de una muestra de zeolita ITQ-45 sin calcinar y tratada con  $H_2$  a alta temperatura.

Muestra	Si (%)	P (%)
$SiO_2$ -ITQ-45	38.43	1.95
$SiO_2$ -ITQ-45- $tH_2$	46.81	0.01

En la fig. 13 se muestran los espectros de resonancia de  $^{29}Si$  de la muestra sin calcinar y de la muestra tratada con  $H_2$  a alta temperatura. La señal correspondiente al silicio pentacoordinado desaparece debido a la salida de los aniones fluoruro del

interior del material tras el tratamiento térmico para quedar solamente señales de especies de Si totalmente condensadas ( $\text{Si}(\text{OSi})_4, \text{Q}_4$ ).

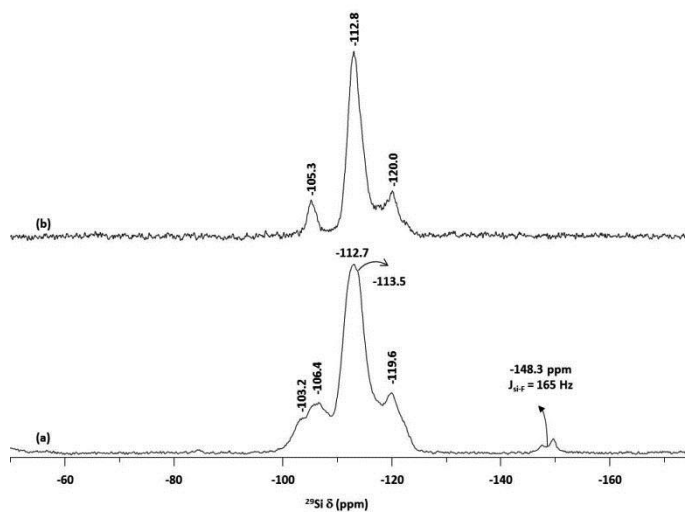
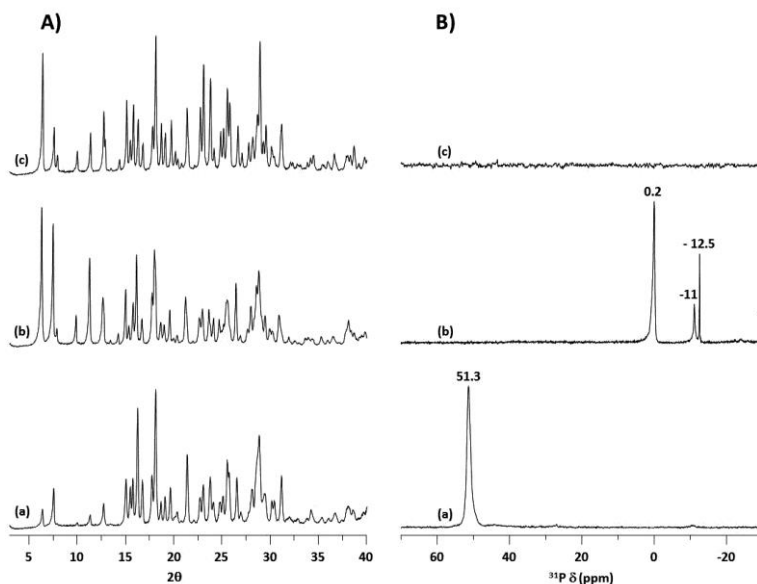


Fig. 13. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 (a) sin calcinar y (b) tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

### 2.2.2.2. Calcinación y lavado de las muestras de ITQ-45

El proceso de calcinación y posterior lavado de las muestras se describe con detalle en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral. En la fig. 14A se representan los difractogramas de rayos X de la zeolita ITQ-45 sin calcinar, así como los de la zeolita calcinada y lavada con acetato de amónico 3M respectivamente, pudiéndose afirmar que los tratamientos a los que fue sometido el material mantienen la cristalinidad del mismo.



**Fig. 14. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la zeolita ITQ-45 (a) sin calcinar (b) calcinada en aire y (c) lavada con NH<sub>4</sub>Ac 3M.**

Los espectros de resonancia de <sup>31</sup>P de la fig. 14B confirman, junto a los datos de análisis químico de la tabla 10, que el fósforo es eliminado en un 85 % del interior del material mediante el lavado con NH<sub>4</sub>Ac 3M. En el material calcinado se observa la aparición de señales correspondientes a ácido fósfórico (0.2 ppm) y aniones fosfato poco condensados (-11 y -12.5 ppm),<sup>[9,10]</sup> que con el posterior lavado desaparecen prácticamente.

**Tabla 10. Análisis químico de una muestra de zeolita ITQ-45 sin calcinar y de los materiales tratados.**

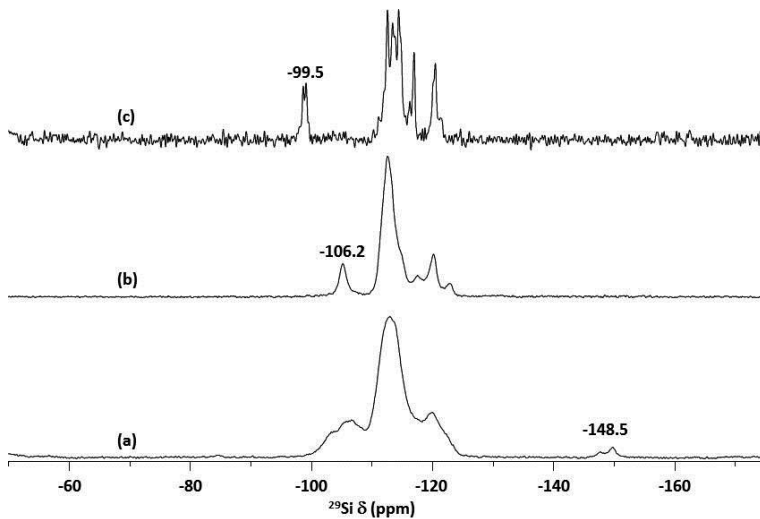
Muestra	Si (%)	P (%)
SiO <sub>2</sub> -ITQ-45	38.43	1.90
SiO <sub>2</sub> -ITQ-45-cal	44.34	1.12
SiO <sub>2</sub> -ITQ-45-cal-lv	41.79	0.33

### 2.2.3. 'Apertura' de la estructura de la zeolita ITQ-45

En los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si (fig. 15) del material calcinado junto con el lavado se observa algo significativo. Al calcinar (fig. 15b) se aprecian tres señales

anchas en la región característica de las especies de Si totalmente condensadas, especies  $Q_4(\text{Si}(4\text{Si}))$ , muy similar al obtenido con el tratamiento térmico con  $\text{H}_2$  a alta temperatura. Una vez lavado el material con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M (fig. 15c) se aprecia que la señal observada a campo más bajo en el material calcinado (-105.3 ppm, fig. 15b) desaparece, observándose una nueva señal en torno a -99.5 ppm (fig. 15c), la cual aparece en el rango de los silanoles o átomos de silicio parcialmente condensados ( $Q_3$ ,  $\text{Si}(3\text{Si}1\text{OH})$ ). Además y de forma sorprendente el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  en la región de las especies  $Q_4$  se resuelve observándose 16 señales muy estrechas.

Este resultado sería indicativo de que alguno de los enlaces Si-O-Si se hidroliza selectivamente durante el proceso de lavado, dando lugar a la formación de especies Si-OH ( $Q^3$ ), mientras que la estructura se relaja dando lugar a entornos de silicio mucho más regulares.

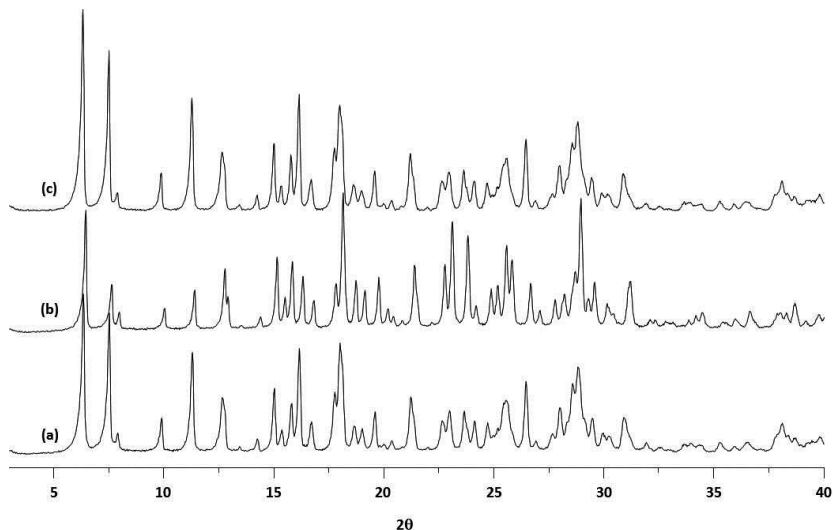


**Fig. 15. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire y (c) calcinada y lavada con acetato amónico 3M.**

Se estudió la reversibilidad del proceso de formación de grupos silanol( $Q^3$ ), para ello la muestra lavada con acetato amónico 3M se sometió a otro proceso de

## Capítulo 7

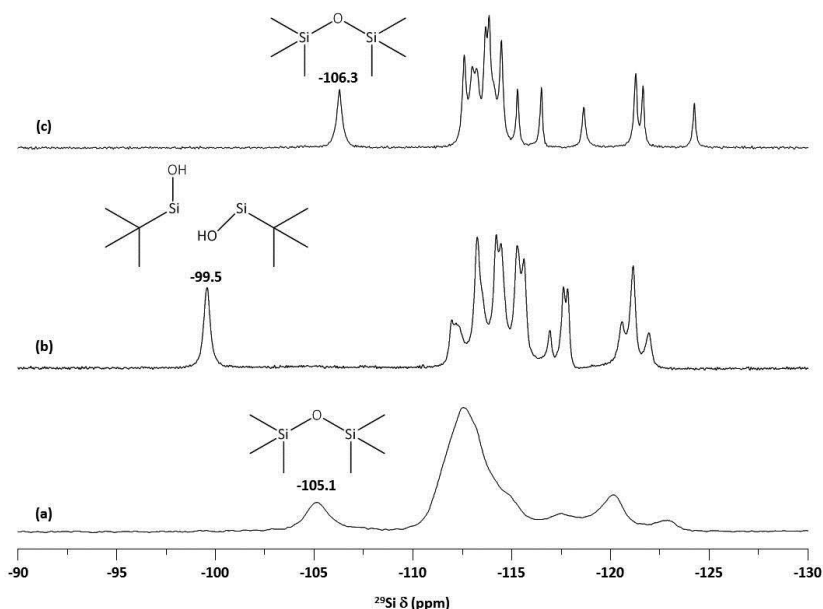
calcinación en aire a 750°C y, como se puede apreciar en los difractogramas de rayos X de la fig. 16, este nuevo proceso de calcinación no afecta a la cristalinidad del material.



**Fig. 16. Difractogramas de rayos X de la zeolita ITQ-45 (a) calcinada, (b) lavada con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M y (c) calcinada nuevamente a 750°C.**

En la fig. 17 se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras de ITQ-45 calcinada (a), calcinada-lavada (b) y nuevamente calcinada (c), se observa que la señal que aparece a campo más bajo en torno a -99 ppm (fig. 17b) desaparece tras la calcinación (fig. 17c) volviendo a aparecer una señal a -106.3 ppm como inicialmente (fig. 17a), manteniéndose la excelente resolución en la región  $\text{Q}^4$  del espectro.

Con esto se puede afirmar que las dos señales son debidas a los mismos átomos de silicio, el proceso de lavado con acetato conlleva la ruptura de un enlace Si-O-Si para formar grupos silanoles en la estructura de la zeolita ITQ-45, los cuales mediante una nueva calcinación condensan para dar nuevamente una señal en la zona de las especies  $\text{Q}^4$ ,  $(\text{Si}(\text{OSi})_4)$ , manteniéndose un espectro muy resuelto en la región de especies  $\text{Q}^4$ , indicando que los entornos alrededor de los átomos de Si son muy regulares.



**Fig. 17.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 (a) calcinada en aire, (b) lavada con acetato amónico 3M y (c) zeolita ITQ-45 nuevamente calcinada en aire.

En la fig. 18 se muestran los espectros de polarización cruzada de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita calcinada-lavada (fig. 18A) y de la zeolita ITQ-45 nuevamente calcinada (fig. 18B), ambos comparados con sus correspondientes espectros de resonancia de  $^{29}\text{Si}$ .

Este experimento produce un aumento de las señales de los átomos de Si con átomos de H próximos. Como se puede observar en la fig. 18A se produce un gran aumento en la intensidad de la señal a -99.5 ppm, lo cual confirma que dicha señal se corresponde con grupos silanol  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  o especies  $\text{Q}^3$ ; por el contrario, la señal a -106.3 ppm no solo no aumenta su intensidad en el espectro de polarización cruzada (fig. 18B) sino que además, en este caso no se observa señal alguna en el espectro de polarización cruzada, indicando la total ausencia de defectos en el material.

Junto con la formación de silanoles se observa que en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la muestra lavada con acetato amónico, en la zona de especies  $\text{Q}^4$  está mucho más resuelto que en el sólido calcinado, lo que indicaría que durante el proceso de lavado de la muestra calcinada tiene lugar la ruptura de enlaces Si-O, lo que permite

## Capítulo 7

que el sólido se relaje dando lugar a un sólido con enlaces Si-O-Si mucho menos tensionados que en la zeolita calcinada (fig. 17a y b) e incluso en la zeolita sin calcinar. La presencia de entornos de Si poco tensionados se mantiene en la muestra recalcinada tras el tratamiento con acetato amónico.

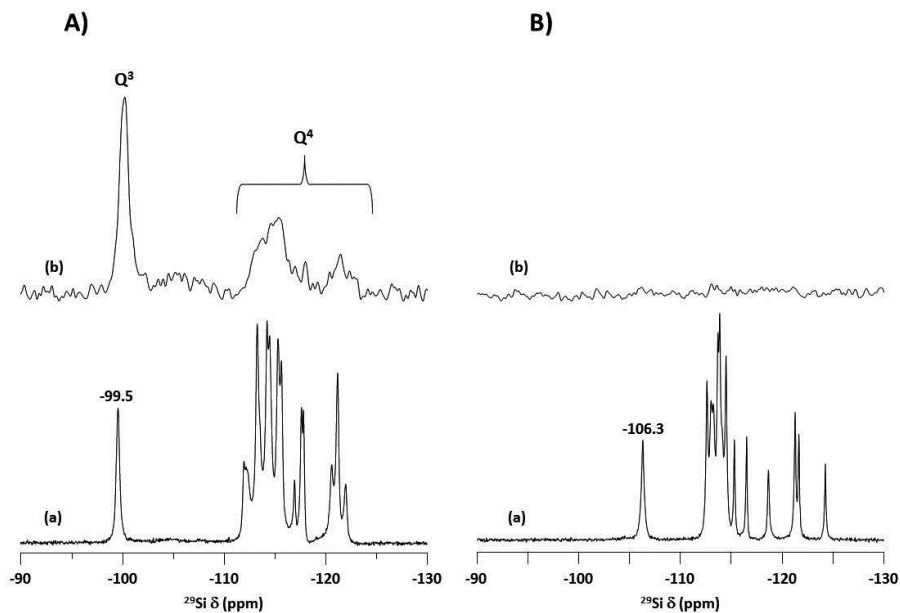


Fig. 18. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 A) calcinada-lavada y B) zeolita calcinada tras el lavado, siendo: (a) espectro BD y (b) espectro de polarización cruzada (PC) de  $^1\text{H}$  a  $^{29}\text{Si}$ .

Una vez corroborado que la estructura se ‘abría’ al ser lavada, se estudió si ocurría el mismo proceso lavando la zeolita tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura, observándose que en este caso también se producía esa ruptura del enlace Si-O-Si para formarse especies  $\text{Q}^3$ , en la fig. 19 se muestra el espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de ambos materiales.

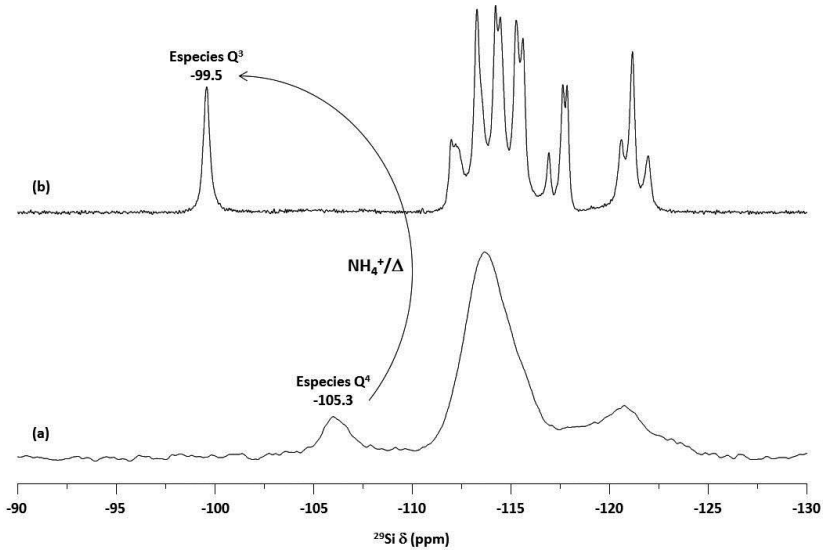


Fig. 19. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-45 (a) tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura y (b) posteriormente lavada con disolución de  $\text{NH}_4\text{Ac}$  3M a  $90^\circ\text{C}$ .

### 2.2.4. Determinación de conectividades en la zeolita $\text{SiO}_2$ -ITQ-45 mediante experimentos de doble cuanto $^{29}\text{Si}$ INADEQUATE

En un intento por determinar/establecer las conectividades existentes entre los diferentes átomos de silicio independientes en la estructura de la zeolita ITQ-45, en su forma ‘abierta’ y ‘cerrada’, se realizaron experimentos de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE<sup>[11,12]</sup> para ambos materiales.

En este tipo de experimentos no se observan las señales de núcleos de Si equivalentes cristalográficamente conectados entre sí. Mientras que darán señal en el experimento 2D aquellos núcleos que cumplan la siguiente relación:

$$\delta_{F2A} + \delta_{F2B} = \delta_{F1}$$

siendo,

$\delta_{F2A}$  : desplazamiento químico del átomo A en el eje F2 (ejes de las x).

$\delta_{F2B}$  : desplazamiento químico del átomo B en el eje F2 (eje de las x).



## Capítulo 7

$\delta_{F1}$  : desplazamiento químico en el eje F1 (eje de las y).

Los espectros bidimensionales de ambos experimentos se muestran en la fig. 20 (zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 ‘abierta’) y en la fig. 21 (zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 ‘cerrada’), en ambos, se han resaltado para más claridad todas las conectividades observadas. La tabla 11 detalla las conectividades entre los diferentes sitios de Si(T) independientes establecidas mediante el análisis de los experimentos <sup>29</sup>Si INADEQUATE..

**Tabla 11. Conectividades entre los diferentes sitios T de la zeolita ITQ-45 ‘abierta’ y ‘cerrada’ determinadas a partir de los experimentos de resonancia de doble cuanto de <sup>29</sup>Si INADEQUATE.**

ABIERTA			CERRADA		
Sitio T	$\delta$ (ppm)	Conectividad	Sitio T	$\delta$ (ppm)	Conectividad
A	-99.6	H	A	-106.3	D+E+F
B	-112.0	E+F+G	B	-112.4	D+E+K+I
C	-112.3	G+I	C	-112.6	L+G+H
D	-113.2	G+H+O	D	-113.2	A+B+L
E	-113.4	B+H	E	-113.7	A+B+I
F	-114.2	B+H	F	-113.9	A+J+H
G	-114.5	B+C+D+N	G	-114.1	M+C
H	-115.3	A+D+E+F	H	-114.5	N+F+C
I	-115.6	C+K+N	I	-115.3	E+B
J	-116.9	M	J	-116.5	F+L
K	-117.6	I+M	K	-118.7	B+N+M
L	-117.8	N	L	-121.2	C+D+N+J
M	-120.6	J+K	M	-121.3	G+K
N	-121.2	G+I+L	N	-124.2	H+K+L
O	-121.9	D			

Al comparar los resultados obtenidos de conectividades que figuran en la lista de conectividades calculada a partir de los datos cristalográficos (tabla 6) y la observada tanto a partir de los experimentos de <sup>29</sup>Si INADEQUATE se observa que no existe concordancia posible entre ellos, tanto para el material ‘cerrado’ como ‘abierto’. Esto sugiere que la resolución estructural de la zeolita ITQ-45 podría presentar algún problema, especialmente teniendo en cuenta que se resolvió sobre material calcinado.

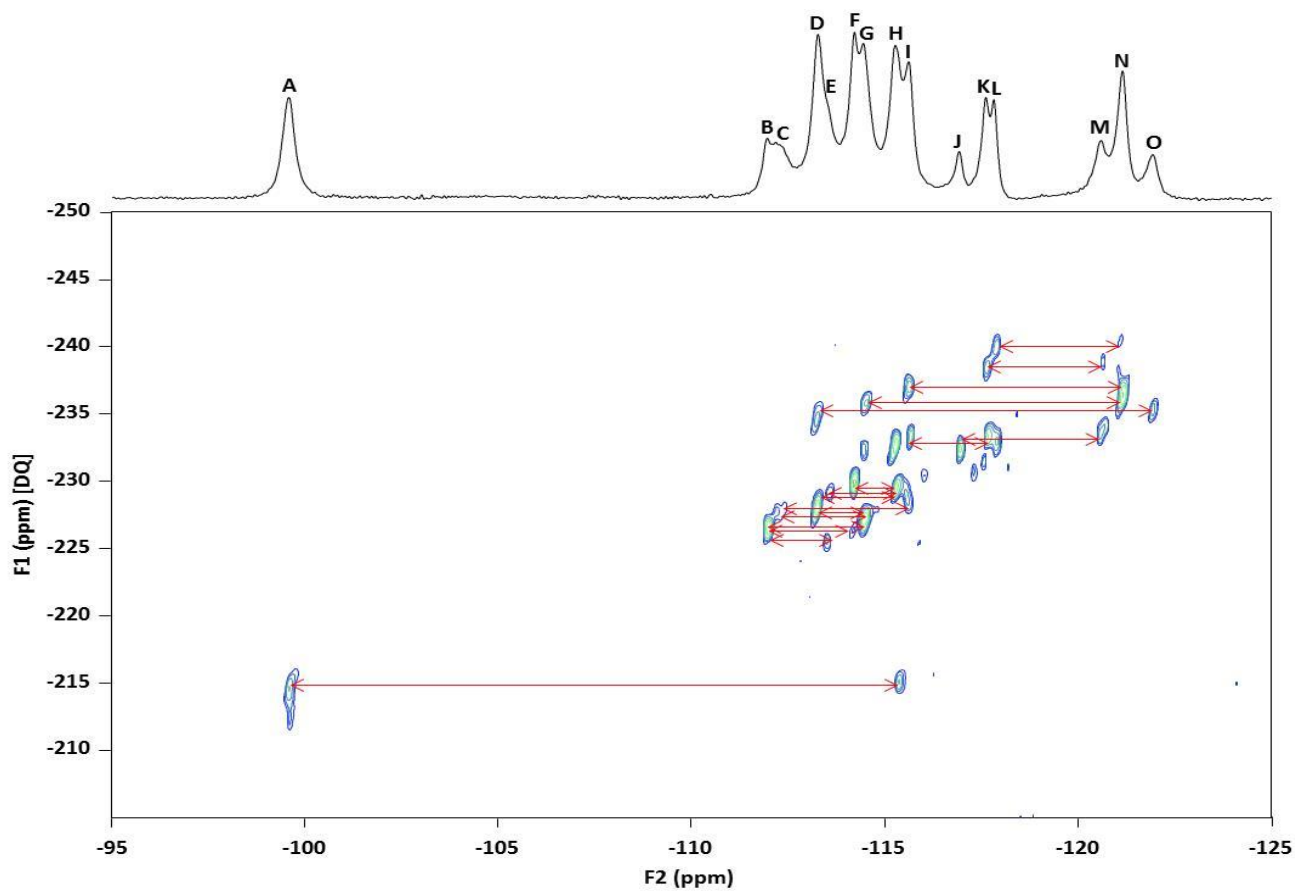


Fig. 20. Experimento de doble cuanto de  $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE de la zeolita ITQ-45 calcinada en aire a  $750^\circ\text{C}$  y lavada con acetato ('abierta').

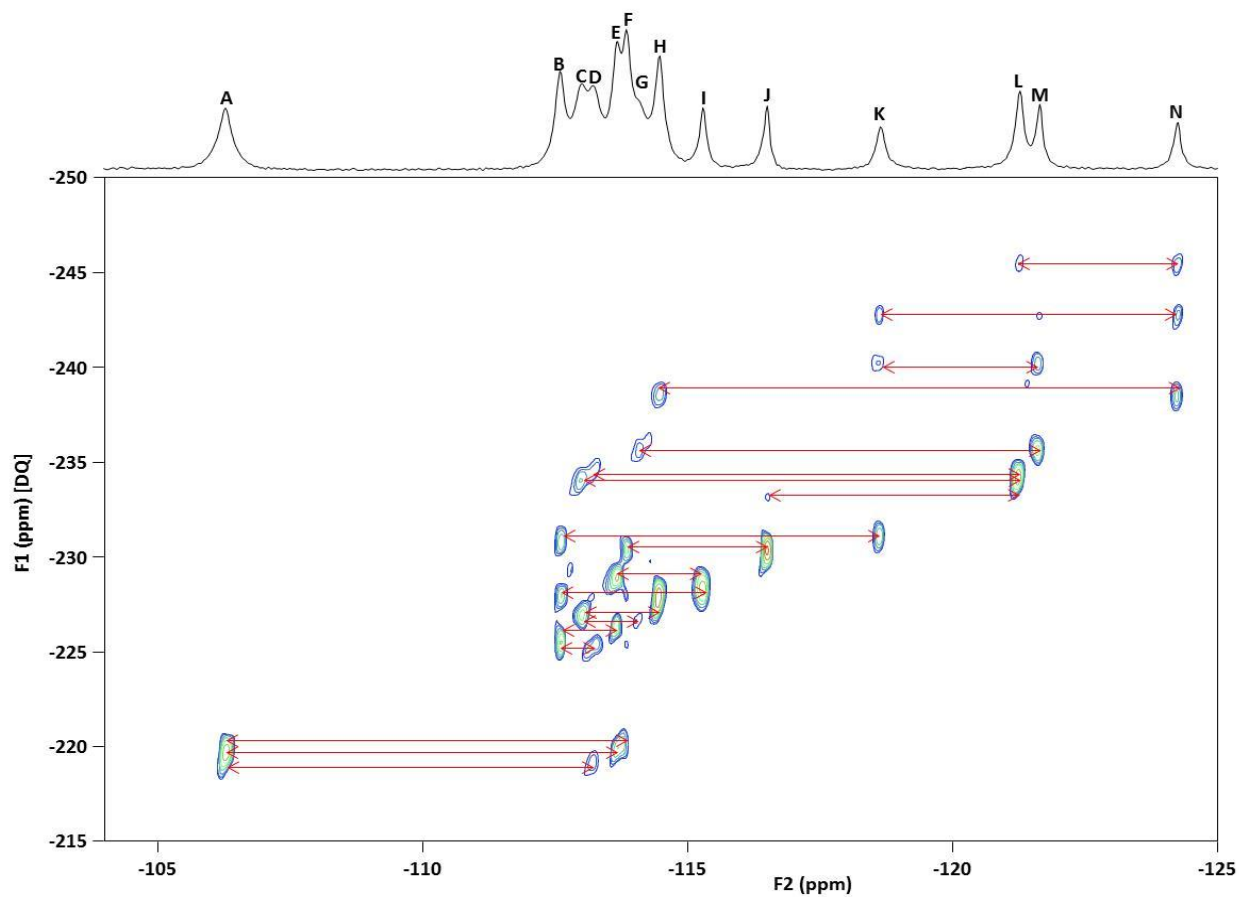


Fig. 21. Experimento de doble cuanto de  $^{29}\text{Si}$  INADEQUATE de la zeolita ITQ-45 calcinada/lavada con acetato/calcinada ('cerrada')

### 2.2.4.1. Cambio de simetría en la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45

La no coincidencia entre los datos cristalográficos de conectividades y los datos obtenidos mediante los experimentos bidimensionales de <sup>29</sup>Si INADEQUATE, llevó a realizar un nuevo análisis de los patrones de difracción de ambas muestras.

Como se puede observar en los difractogramas de rayos X mostrados en la figura 22, aparentemente ambos patrones de difracción son iguales vistos en todo el rango de  $2\theta$ , pero cuando se observa más detalladamente en un rango  $2\theta$  más estrecho, se observa que algunos picos de difracción varían tanto en intensidad como en número de la forma ‘abierta’ a la forma ‘cerrada’ de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45.

Una medida muy cuidadosa de los patrones de difracción de rayos X sobre la muestra de zeolita ITQ-45 de mayor cristalinidad obtenida en ambas formas permitió observar un cambio de simetría ortorrómbica a monoclinica en la estructura una vez que la zeolita era nuevamente ‘cerrada’ tras el lavado con acetato amónico 3M.

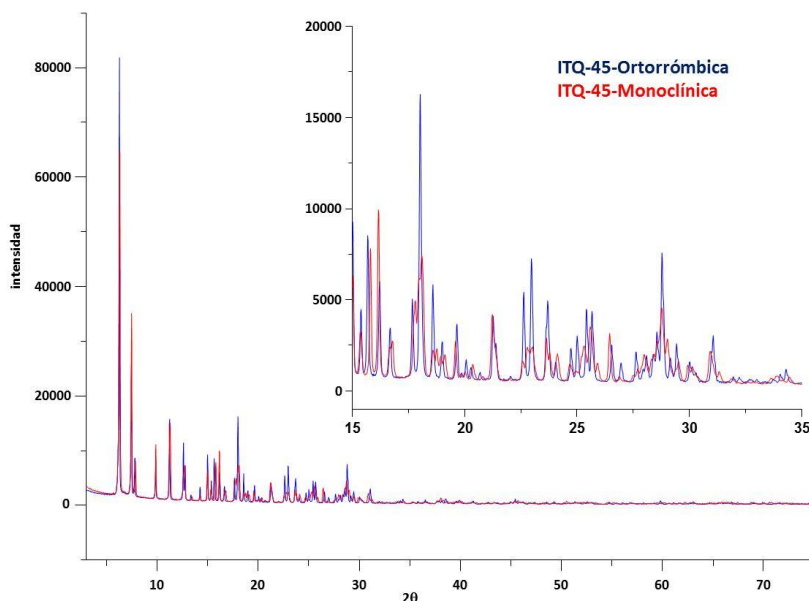


Fig. 22. Difractogramas de rayos X de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica (línea azul) y de la zeolita ITQ-45 monoclinica (línea roja)

Capítulo 7

En la tabla 12 se muestran los parámetros de celda determinados para cada una de las simetrías de la zeolita ITQ-45:

Tabla 12. Parámetros de celda de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 en su forma ortorrómbica y monoclinica.

SiO <sub>2</sub> -ITQ-45 (ORTO)		SiO <sub>2</sub> -ITQ-45 (MONO)	
<i>a</i>	17.829 Å	<i>a</i>	22.420 Å
<i>b</i>	22.549 Å	<i>b</i>	13.873 Å
<i>c</i>	13.807 Å	<i>c</i>	17.898 Å
$\alpha$	90.0°	$\alpha$	90.0°
$\beta$	90.0°	$\beta$	90.5°
$\gamma$	90.0°	$\gamma$	90.0°

En el esquema mostrado en la fig. 23 se muestra los tratamientos a los que es sometida la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 y los cambios de simetría observados en el material tras cada uno de los mismos.

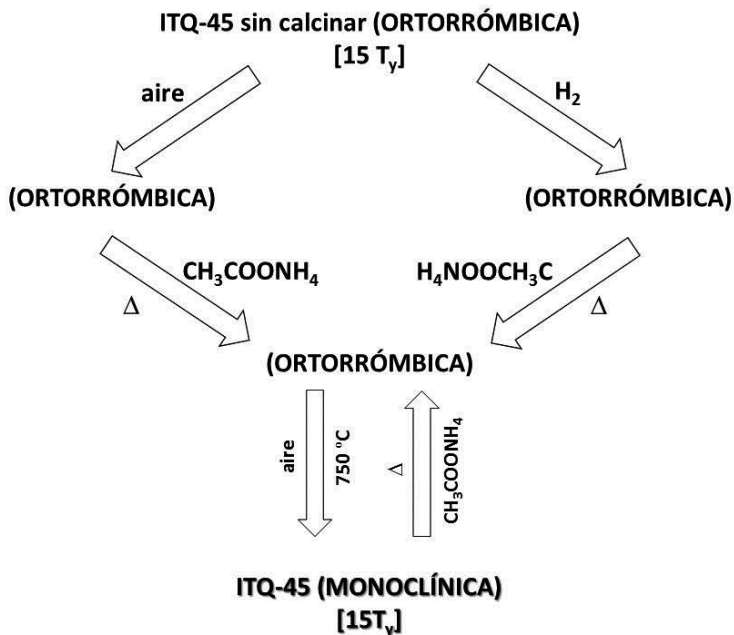


Fig. 23. Esquema de tratamientos de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 conducentes al cambio de simetría (ORTO-MONO).

### 2.2.5. Propiedades texturales de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45

La presencia de fósforo residual en el material calcinado influye en las propiedades texturales del material. Así, en la fig 24A se representan las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45 tratada térmicamente en aire y en H<sub>2</sub> para eliminar el ADE de su interior.

Los valores de las áreas superficiales (BET) y volumen de microporo determinados a partir de esas isothermas figuran en la tabla 13, y como se puede observar, el material calcinado presenta valores menores de superficie específica y volumen de microporo, lo que se atribuye a la presencia, de restos de fósforo en el interior de la zeolita tras calcinar en aire. Este P extrarred bloquea parcialmente los poros de la zeolita.

**Tabla 13. Datos texturales de la zeolita ITQ-45 tratada. (El pre-tratamiento ha sido realizado a 400 °C y vacío)**

<b>Material</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-plot (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
ITQ-45-cal	350	338	0.166
ITQ-45-tH <sub>2</sub>	425	397	0.197

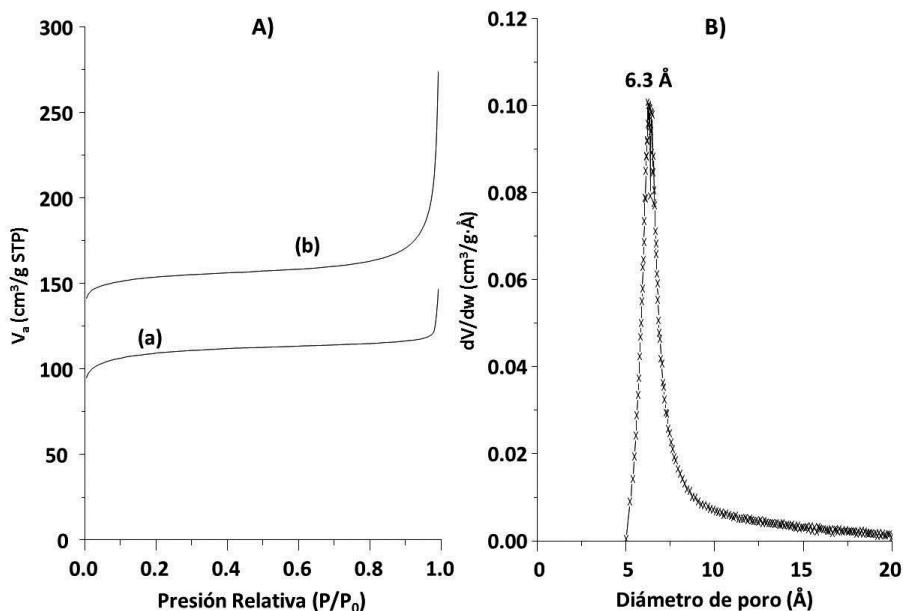


Fig. 24. A) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ITQ-45 (a) calcinada y (b) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura. B) Adsorción de Ar de la zeolita ITQ-45 tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Finalmente, se han comparado las propiedades texturales de la zeolita calcinada con los de la zeolita lavada, observándose valores de área superficial y volumen de microporo similares a los de la muestra de ITQ-45-tH<sub>2</sub>. Esto sería consecuente con que la eliminación del fósforo permite el acceso del N<sub>2</sub> a los canales y cavidades del material. Sin embargo, el volumen de microporo es algo menor al de la muestra tratada con H<sub>2</sub>.

La distribución de volumen de microporo obtenida a partir de la isoterma de Ar a 87 K se muestra en la fig. 24B, en ella se observa que el diámetro de poro estimado según esta técnica es de aproximadamente 6.3 Å, lo que podría indicar que se trata de una zeolita con apertura de canales de 12 tetraedros o bien, de una zeolita cuyo sistema de poro estaría formado por cavidades accesibles a través de canales de 10 MR, siendo esta segunda opción la correcta tal y como se demostró en la elucidación estructural de la zeolita.

### 3. ADICIÓN DE HETEROÁTOMOS A LOS GELES DE SÍNTESIS

#### 3.1. Síntesis de zeolita Al-ITQ-45

Una vez resuelta la estructura de la zeolita ITQ-45 y optimizada la síntesis de la zeolita en forma puramente silíceas, se procedió a estudiar la incorporación isomórfica de Al en la estructura de la zeolita ITQ-45. Para ello se prepararon geles con la siguiente proporción molar final:



En la siguiente tabla se muestran los experimentos estudiados con distinta cantidad de Al adicionado al gel de síntesis así como la proporción de H<sub>2</sub>O de los mismos:

**Tabla 14. Proporciones molares de Al y H<sub>2</sub>O introducidas en los geles.**

Exp.	x	y	R (Si/Al) <sub>GEL</sub>
222	0.038	7	25.3
240	0.038	3	25.3
246	0.02	3	50
247	0.028	3	35

Al contrario de lo observado en las síntesis de muestras puramente silíceas, a partir del gel con una relación H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> de 7 solamente se obtienen sólidos amorfos. Sin embargo, en las síntesis llevadas a cabo con relación (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) = 3 se observó la formación de zeolita Al-ITQ-45 (ver tabla 15).

**Tabla 15. Síntesis llevadas a cabo con Al en los geles.**

Exp	Nombre	T (°C)	R(H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> )	t (días)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	Producto
222B		135	7	22	25.3	amorfo
222D		125	7	24		
240B	Al-ITQ-45(25)	135	3	20		
240E		125	3	27		ITQ-45



Continuación Tabla 15.

Exp	Nombre	T (°C)	R(H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> )	t (días)	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	Producto
246C	Al-ITQ-45(50)	135	3	18	50	ITQ-45
246F		125	3	20		
247B	Al-ITQ-45(35)	135	3	16	35	
247E		125	3	18		

En la fig. 25 se muestran los difractogramas de rayos X de alguno de los productos obtenidos en las síntesis en las que se incorporó Al, en todos los geles (a excepción del más diluido) se obtuvo la zeolita Al-ITQ-45 con elevada cristalinidad.

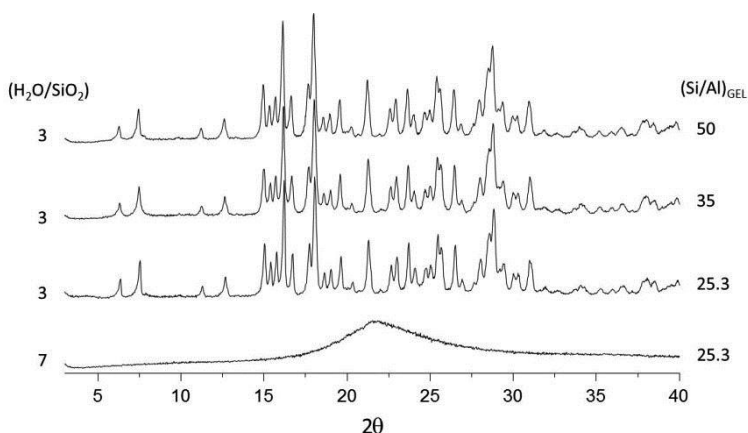


Fig. 25. Difractogramas de rayos X de sólidos recuperados de síntesis de geles con Al.

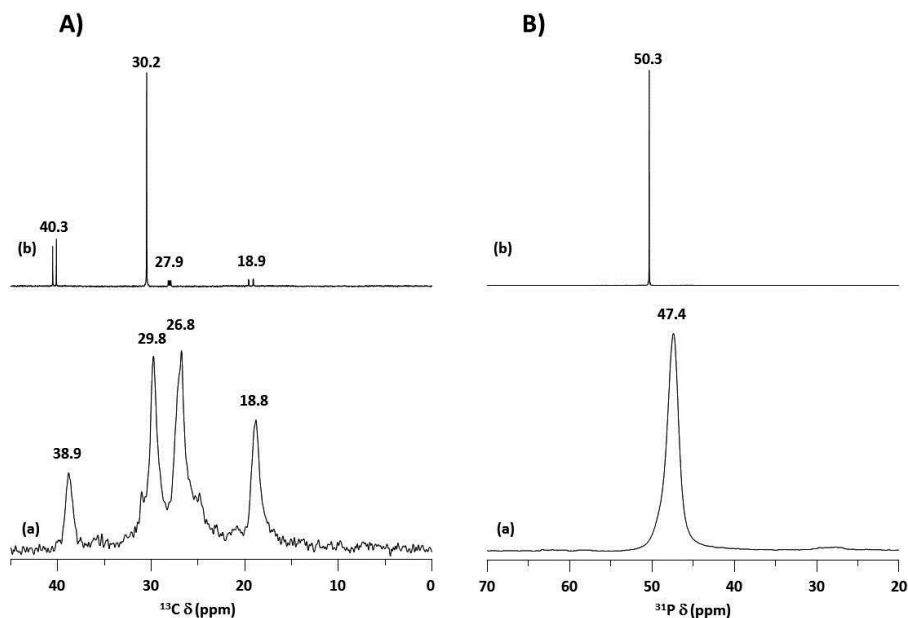
La tabla 16 muestra los resultados de análisis químico de una muestra de cada una de las series estudiadas. En ella se muestra tanto la relación (Si/Al) inicial del gel así como la relación en los sólidos recuperados, observándose que las relaciones (Si/Al) de éstos son en todos los casos muy cercanas a las de los geles de partida.

Tabla 16. Análisis Químico muestras Al-ITQ-45.

Muestra	(Si/Al) <sub>GEL</sub>	Si (%)	P (%)	Al (%)	C (%)	H (%)	(Si/Al) <sub>ICP</sub>
Al-ITQ-45(25)	25	38.45	2.11	1.28	11.27	2.19	28.8
Al-ITQ-45(35)	35	38.71	2.06	1.04	11.23	2.22	36.0
Al-ITQ-45(50)	50	38.75	2.02	0.80	11.63	2.36	46.9

### 3.1.1. Estudio por RMN de la zeolita Al-ITQ-45

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{31}\text{P}$  mostrados en la fig. 26 confirman que el ADE empleado permanece intacto en el interior de los materiales cristalinos obtenidos tras el proceso de cristalización de la zeolita Al-ITQ-45.



**Fig. 26. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita Al-ITQ-45 (Si/Al) = 35 sin calcinar (b) ADE en disolución de  $\text{D}_2\text{O}$ .**

A continuación se determinó si el aluminio se había incorporado isomórficamente en la red cristalina de los materiales. Para ello se realizó un estudio mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas Al-ITQ-45 sin calcinar; en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  que se muestra en la fig. 27 se observa una señal principal a 53.5 ppm acompañada por un hombro a 46.8 ppm. Ambas señales aparecen en la región típica de átomos de Al en red en coordinación tetraédrica, aunque claramente, ambas señales, se corresponden con átomos de Al que se encuentran en entornos ligeramente diferentes.

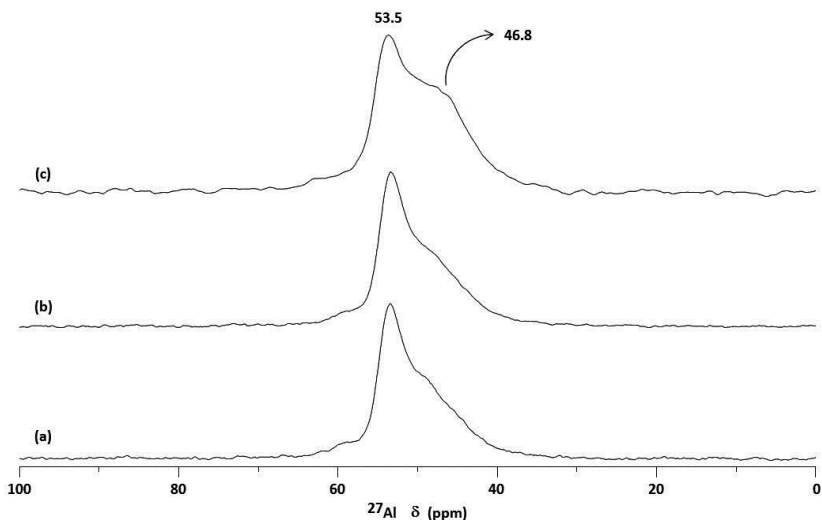


Fig. 27. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de Al-ITQ-45 sin calcinar con (Si/Al) en el gel de (a) 50 (b) 35 y (c) 25.

### 3.1.1.1. Experimento de triple cuanto de $^{27}\text{Al}$ (3QMAS)

La determinación exacta de la coordinación de los átomos de Al en la estructura de las zeolitas Al-ITQ-45 puede ser determinada a través del valor del desplazamiento químico isotrópico obtenido a partir de experimentos de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$ (3QMAS), este parámetro junto con el valor de la constante de acoplamiento cuadrupolar ( $P_Q$ ) se determina con las siguientes ecuaciones:<sup>[13]</sup>

$$\delta_{iso} = \frac{17\delta_{F1} + 10\delta_{F2}}{27}$$

$$P_Q = \left( \frac{17}{162000} v_L^2 (\delta_{F1} - \delta_{F2}) \right)^{1/2}$$

Siendo  $\delta_{F1}$  y  $\delta_{F2}$  los valores para los centros de gravedad de las señales en el experimento bidimensional de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  de las señales observadas en ambas dimensiones (F1 y F2).

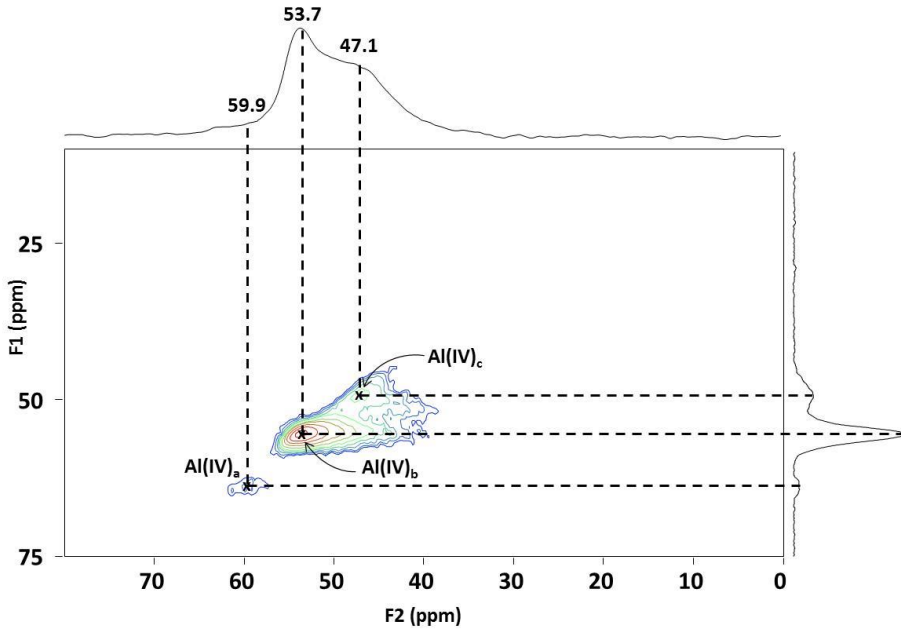


Fig. 28. Experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS RMN de la zeolita AI-ITQ-45-25 sin calcinar.

En la tabla 17 se muestran los valores de los parámetros calculados ( $\delta_{\text{ISO}}$  y  $P_Q$ ) a partir de los desplazamientos de las señales observadas en el experimento de triple cuanto representado en la fig. 28.

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS.

Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
<b>Al(IV)<sub>a</sub></b>	63,8	59,9	62,4	2,12
<b>Al(IV)<sub>b</sub></b>	55,3	53,7	54,7	1,36
<b>Al(IV)<sub>c</sub></b>	49,4	47,1	48,5	1,62

A partir del espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS (fig. 28) y teniendo en cuenta los valores de los parámetros del experimento de triple cuanto que figuran en la tabla 17 se puede concluir que todo el aluminio se incorpora en la estructura en coordinación tetraédrica en posiciones de red, observándose átomos de aluminio con diferentes entornos electrónicos (denominados Al(IV)<sub>a</sub>, Al(IV)<sub>b</sub> y Al(IV)<sub>c</sub>) pero que no afectan al número de O vecinos de este elemento en la estructura de la zeolita ITQ-45.

## Capítulo 7

Las diferencias entre los diferentes sitios de Al observados serán debidas a la diferente localización de los átomos de Al en la zeolita, principalmente debido a diferentes ángulos (Si-O-Al) en la estructura.

### 3.1.2. Eliminación del ADE del interior de la zeolita Al-ITQ-45

Al igual que con las muestras pura sílice, las muestras de zeolita Al-ITQ-45 fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos con el fin de eliminar el agente orgánico ocluido en el interior de los materiales y empleado como ADE. Así, fueron calcinadas en aire y lavadas con disolución de acetato amónico 3M; y por otro fueron tratadas con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

#### 3.1.2.1. Calcinación en aire y lavado con NH<sub>4</sub>Ac 3M.

Los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 29A permiten afirmar que la cristalinidad de los materiales no se ve afectada por el proceso de calcinación-lavado al que fueron sometidos.

El espectro de resonancia de <sup>31</sup>P (fig. 29B) indica que el fósforo proveniente del catión fosfonio empleado como ADE se transforma durante la calcinación en especies poliméricas del tipo (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sub>x</sub> y ácido fosfórico y que con el lavado con la disolución de acetato amónico 3M, estas especies son eliminadas en su gran mayoría del material. Estos datos se confirman con los análisis químicos mostrados en la tabla 18, aproximadamente el 90 % del fósforo inicial es eliminado con el lavado de la zeolita Al-ITQ-45 calcinada con acetato amónico 3M.

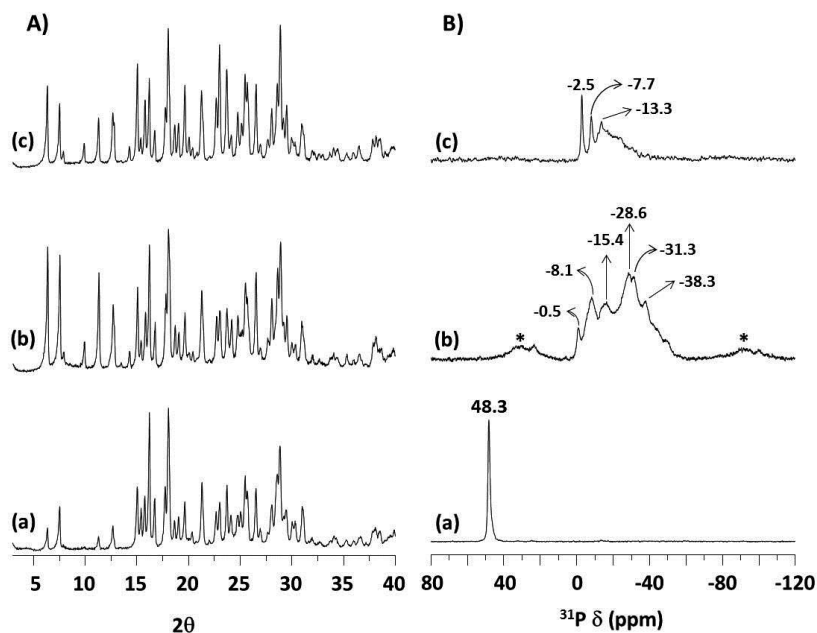


Fig. 29. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de resonancia de <sup>31</sup>P de la zeolita Al-ITQ-45 de relación (Si/Al = 25) (a) sin calcinar, (b) calcinada en aire a 750 °C y (c) lavada con acetato amónico 3M.

Tabla 18. Análisis químico de las muestras ITQ-45 (SAR)<sub>GEL</sub> = 25.3.

Muestra	Si (%)	P (%)	Al (%)	(Si/Al) <sub>ICP</sub>
Al-ITQ-45(25)	38.45	2.11	1.28	28.9
Al-ITQ-45(25)-cal	39.73	1.95	1.27	30.1
Al-ITQ-45(25)-cal-lv	40.31	0.24	1.29	30.0

### 3.1.2.2. Tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

En la fig. 30A se muestran los difractogramas de rayos X de la zeolita Al-ITQ-45 de relación (Si/Al)<sub>GEL</sub> = 25 sin calcinar y tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura. Al igual que en las muestras calcinadas y lavadas se observa un aumento en la intensidad de los picos de difracción para la muestra tratada con respecto a las muestra sin calcinar, característico de la eliminación del agente orgánico ocluido en su interior, pudiéndose afirmar que el tratamiento no afecta a la cristalinidad de las muestras.

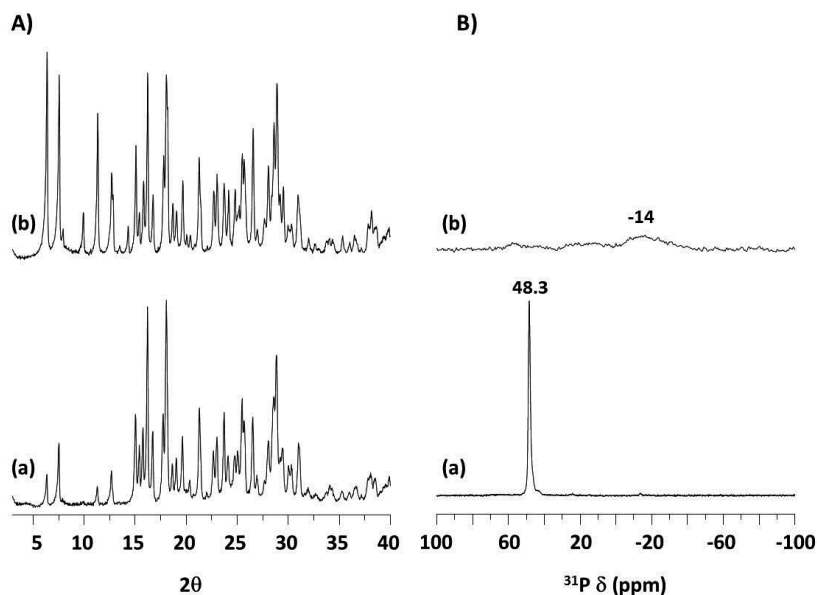


Fig. 30. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectros de RMN de <sup>31</sup>P de (a) zeolita Al-ITQ-45 sin calcinar y (b) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

Por otro lado, se muestra en la fig.30B el espectro de resonancia de <sup>31</sup>P de las mismas muestras de Al-ITQ-45, que junto con el análisis químico de la tabla 19, indica que el catión fosfonio ocluido en el interior del material ha sido eliminado en su práctica totalidad del interior de la zeolita.

Tabla 19. Análisis Químico muestras tratadas con H<sub>2</sub>.

Muestra	Si (%)	P (%)	Al (%)	(Si/Al) <sub>ICP</sub>
Al-ITQ-45(25)	38.45	2.11	1.28	28.9
Al-ITQ-45(25)-tH <sub>2</sub>	44.87	0.12	1.65	26.1

### 3.1.3. Estudio por RMN de <sup>27</sup>Al de las especies de aluminio en las zeolitas Al-ITQ-45 tratadas

#### 3.1.3.1. Calcinación y lavado con acetato amónico 3M

Ya se ha visto anteriormente que el aluminio se incorpora en posiciones tetraédricas en la estructura de la zeolita ITQ-45 (ver fig. 27 y 28). En la fig. 31 se

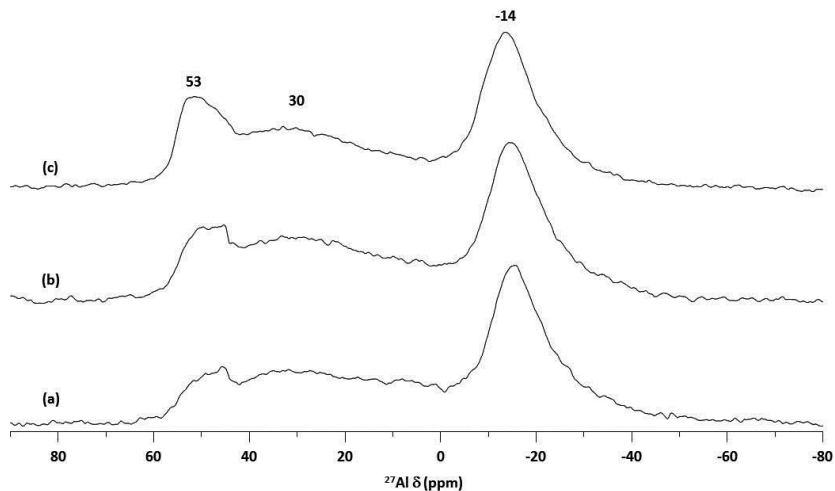
muestra el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de Al-ITQ-45 calcinadas en aire, apreciándose con claridad dos señales intensas y simétricas centradas a 52 y -14 ppm, y una tercera señal asimétrica centrada en torno a 30 ppm.

La presencia de estas señales indica, a priori, que una parte importante del aluminio originalmente en coordinación tetraédrica se transforma en Al en coordinación octaédrica (señal a -14 ppm) o se encuentra en entornos tetraédricos muy distorsionados (señal a 30 ppm). Quedando una parte minoritaria en la coordinación tetraédrica original.

En el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-ITQ-45 lavada con acetato de amonio 3M mostrado en la fig. 32 se observa una única e intensa señal centrada en 52 ppm, característica de Al que permanece en posiciones tetraédricas de red una vez lavada la zeolita.

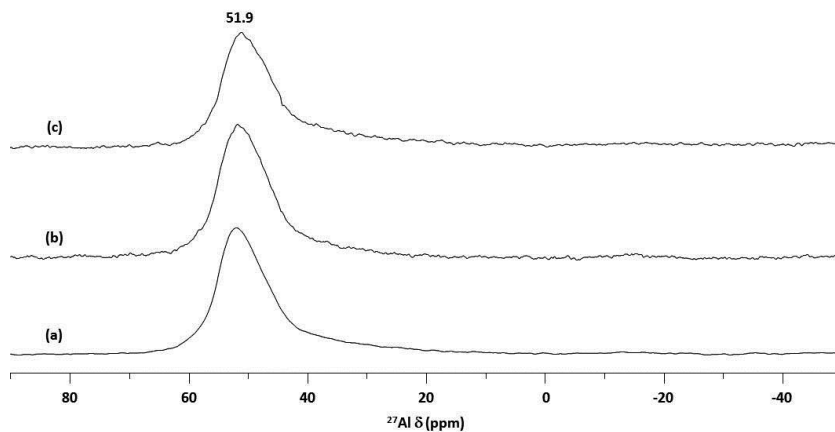
La desaparición de las señales asociadas a Al octaédrico o Al tetraédrico distorsionado, sin modificación importante del contenido en Al (ver tabla 17) indica que la presencia de  $\text{Al}_{\text{OCT}}$  y Al(IV) distorsionado se puede atribuir a que la presencia de especies  $(\text{PO}_4^{3-})_x$  localizadas en los poros de la zeolita están interaccionando con los átomos de aluminio. Resulta destacable que todo el aluminio tetraédrico permanece en posiciones de red, sugiriendo que el P puede tener un papel importante como estabilizador del Al en posiciones de red durante el proceso de calcinación.





**Fig. 31.** Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de cada una de las zeolitas AI-ITQ-45 calcinadas obtenidas a partir de los geles con relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{GEL}}$  de (a) 25, (b) 35 y (c) 50.

El lavado con acetato amónico 3M revierte todas las especies de Al octaédricas presentes en la zeolita calcinada, tras el lavado, a aluminio en posiciones de red en coordinación tetraédrica en la estructura de la zeolita AI-ITQ-45 como se observa, a priori, en el espectro mostrado en la figura 32.



**Fig. 32.** Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de cada una de las zeolitas AI-ITQ-45 calcinadas y posteriormente lavadas con acetato amónico 3M, la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{GEL}}$  de los geles de partida era: (a) 25, (b) 35 y (c) 50.

En la zeolita Al-ITQ-45 sin calcinar se han identificado mediante experimentos de  $^{27}\text{Al}$  de triple cuanto hasta 3 entornos diferentes para los átomos de Al incorporados en la estructura en posiciones tetraédricas de red. Por lo que se realizó un estudio similar para la muestra de zeolita Al-ITQ-45 lavada con acetato de amonio 3M.

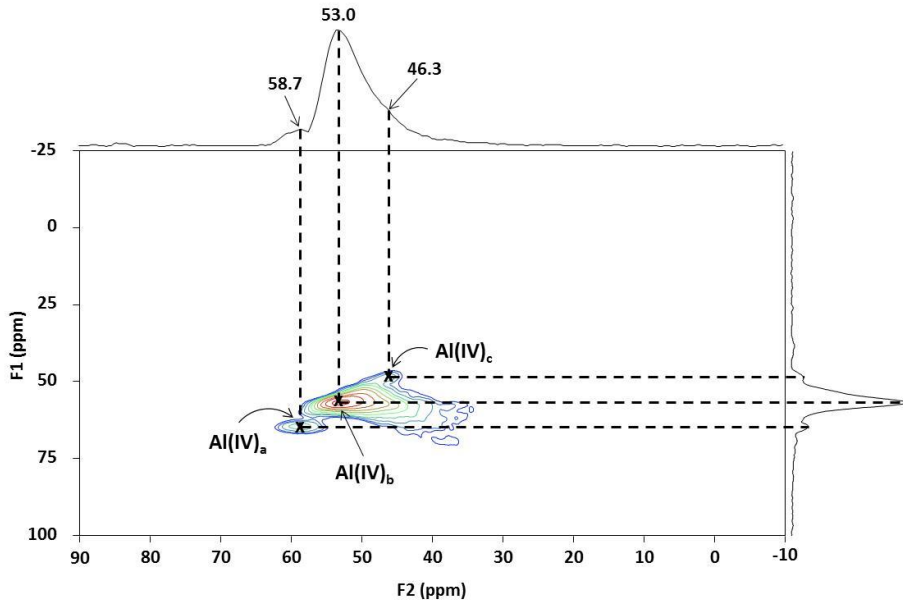


Fig. 33. Espectro de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-ITQ-45 lavada con disolución de acetato amónico 3M de relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{GEL}} = 25$ .

En la tabla 20 se muestran los valores obtenidos para los parámetros  $\delta_{\text{ISO}}$  y  $P_{\text{Q}}$  calculados a partir de los desplazamientos químicos de las señales del experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  de la fig. 33:

Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS.

Señal	$\delta_{\text{F1}}$ (ppm)	$\delta_{\text{F2}}$ (ppm)	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	$P_{\text{Q}}$ (MHz)
Al(IV) <sub>a</sub>	64,3	58,7	62,2	2,53
Al(IV) <sub>b</sub>	56,7	53,0	55,3	2,06
Al(IV) <sub>c</sub>	48,5	46,3	47,7	1,59

## Capítulo 7

Se puede concluir, por tanto, que los tres entornos tetraédricos en la muestra sin calcinar permanecen en la muestra tras la eliminación del agente director de estructura.

### 3.1.3.2. Al-ITQ-45 tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura

El tratamiento de las muestras de Al-ITQ-45 con H<sub>2</sub> a alta temperatura conduce a una situación diferente al de los materiales obtenidos tras calcinar y lavar con acetato amónico 3M la zeolita Al-ITQ-45. El espectro de resonancia de <sup>27</sup>Al (fig. 34) nos indica, a priori, la existencia de átomos de Al en dos entornos químicos diferentes, por un lado la gran mayoría de Al se encuentra en red en entornos tetraédricos como se deduce de la intensidad de la señal a 51.1 ppm, mientras que una pequeña parte del Al se encuentra en coordinación octaédrica que puede deberse a que parte del Al esté interaccionando con restos de fosforo (ver tabla 18) que quedan en la zeolita tras el tratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura o bien a la migración de una pequeña porción de Al de red a posiciones extrarreticulares.

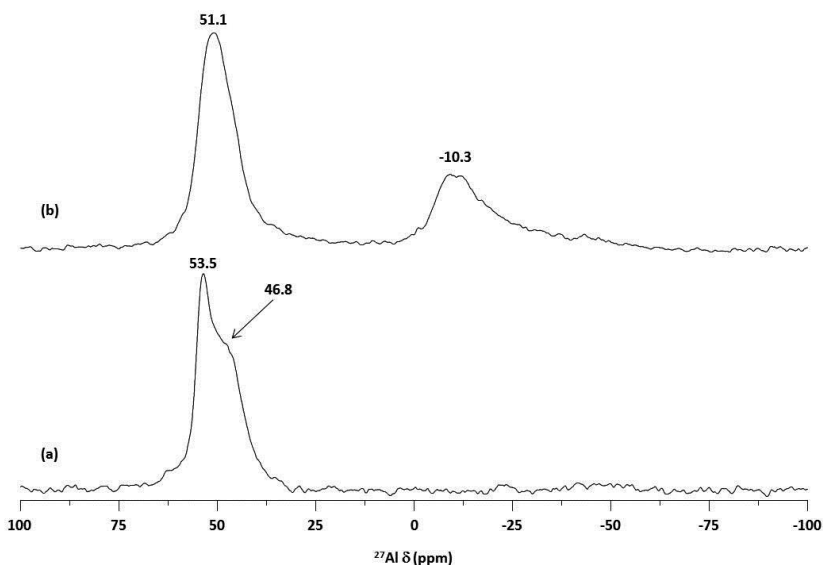


Fig. 34. Espectro de RMN de <sup>27</sup>Al de la zeolita Al-ITQ-45 relación (Si/Al) = 25 (a) sin calcinar y (b) tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura.

El experimento de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  3QMAS mostrado en la fig. 35 confirma que la señal a -10.3 ppm es debida a la presencia de Al extrarred como se deduce de los valores de  $\delta_{\text{ISO}}$  y  $P_Q$  mostrados en la tabla 20. Por otro lado, sólo se observa la presencia de dos entornos de Al en posiciones de red, lo que podría indicar que una de las posiciones de Al tetraédrico observado en la muestra original y calcinada-lavada es más lábil y, que son estas especies de Al las que migrarían a posiciones extrarreticulares.

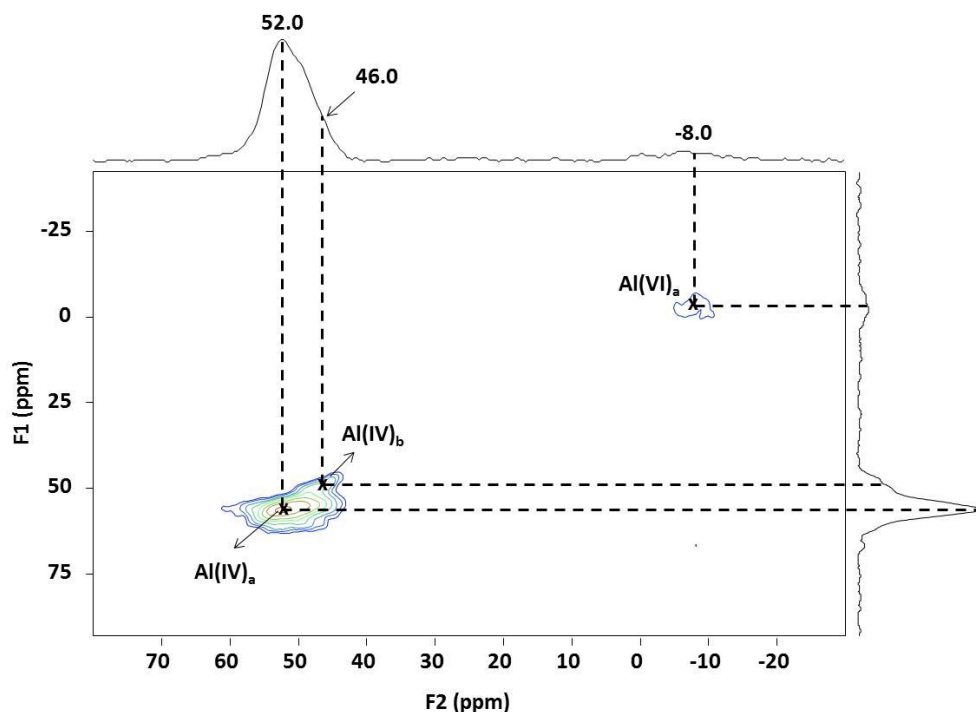


Fig. 35. Espectro de resonancia de triple cuanto de  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Al-ITQ-45 tratada con  $\text{H}_2$  a alta temperatura.

Tabla 21. Parámetros obtenidos a partir del experimento  $^{27}\text{Al}$  3QMAS.

Señal	$\delta_{F1}$ (ppm)	$\delta_{F2}$ (ppm)	$\delta_{\text{ISO}}$ (ppm)	$P_Q$ (MHz)
Al(IV) <sub>a</sub>	55,8	52,0	54,4	2,09
Al(IV) <sub>b</sub>	48,8	46,0	47,7	1,80
Al(VI) <sub>a</sub>	-3,4	-8,0	-5,1	2,29

## Capítulo 7

La zeolita ITQ-45 también ha podido ser sintetizada incorporando en su estructura otros elementos tales como boro y titanio.

### 3.2. Síntesis de zeolita B-ITQ-45

Una vez alcanzado el objetivo de obtener por métodos de síntesis directa la zeolita Al-ITQ-45, se estudió la síntesis de zeolita B-ITQ-45 adicionando B a los geles de síntesis. Se preparó un gel de síntesis al que se añadió boro en forma de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). La composición molar final del gel estudiado fue:



Las temperaturas estudiadas para este gel fueron 135 y 125°C, y, a pesar de lo diluido del gel (recordemos que para la síntesis de Al-ITQ-45, ésta solamente cristalizaba para geles en los que la relación ( $H_2O/SiO_2$ ) era igual a 3) se obtuvo la zeolita B-ITQ-45 en ambas temperaturas a partir de los 12 días. La zeolita B-ITQ-45 es altamente cristalina como se puede observar en los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 36.

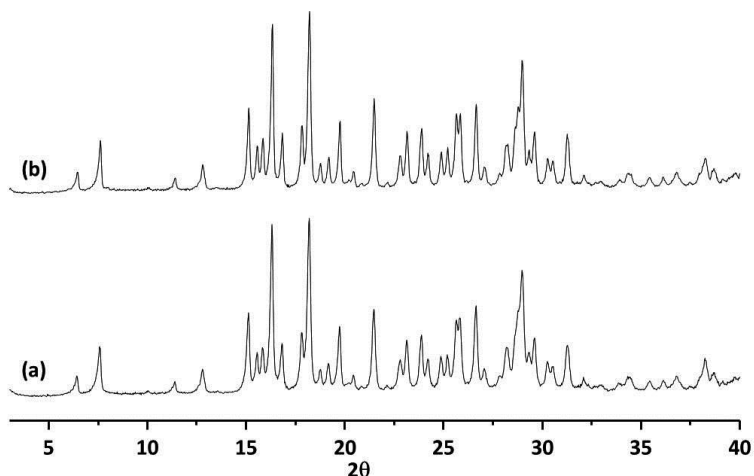


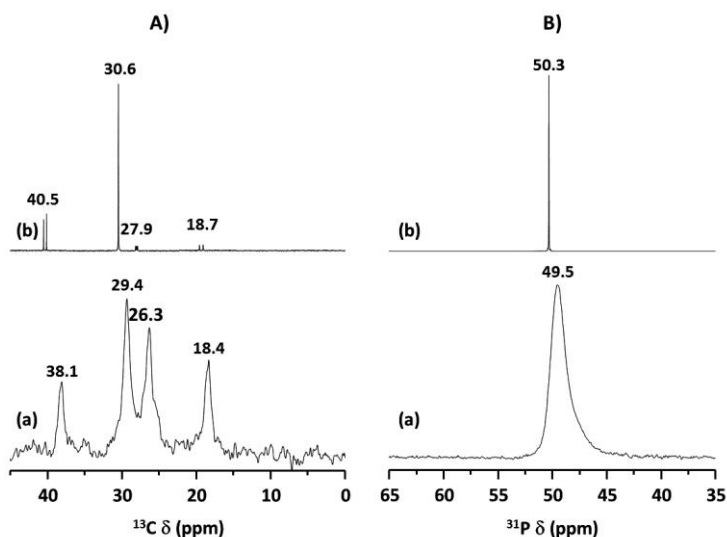
Fig. 36. Difractogramas de rayos X de la zeolita B-ITQ-45 obtenida (a) 135°C y (b) 125°C el tiempo de cristalización fue de 12 días para ambos materiales.

La tabla 22 muestra el análisis químico de la zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y calcinada en aire, en ambos materiales la relación (Si/B) es similar a la adicionada al gel de síntesis inicial, pudiendo concluir que el boro se incorpora al material tras la cristalización y permanece en éste tras el proceso de calcinación. Al igual que para el resto de zeolitas sintetizadas a lo largo de este trabajo empleando cationes fosfonio, el fósforo permanece en su totalidad en el material tras la calcinación.

**Tabla 22. Análisis químico zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y calcinada.**

Material	Si (%)	P (%)	B (%)	(Si/B)
B-ITQ-45	38.58	2.05	0.603	24.6
B-ITQ-45-cal	40.65	1.95	0.612	25.6

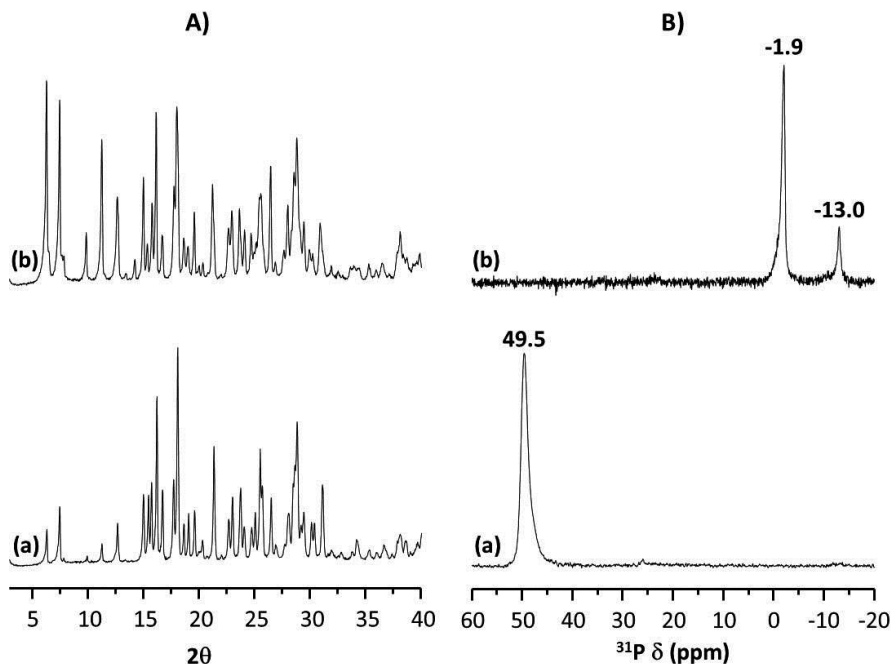
Como se puede observar en la fig. 37 el ADE permanece íntegro tras el proceso de cristalización de la zeolita B-ITQ-45, apareciendo el mismo número de señales y a un desplazamiento químico similar tanto en los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y de  $^{31}\text{P}$  de la zeolita sin calcinar como en el ADE en disolución.



**Fig. 37. A) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y (b) ADE en disolución de MeOD.**

## Capítulo 7

La zeolita B-ITQ-45 mantiene su cristalinidad inicial una vez calcinada en aire según se aprecia en el difractograma de rayos X de la fig. 38A, todo el fósforo inicial permanece en el interior transformado en especies fosfato ( $\text{PO}_4$ ) $_n^-$  a la vista de las señales a -13.0 y -1.9 ppm en el espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$  de la fig. 38B.



**Fig. 38. A) Difractogramas de rayos X y B) Espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y (b) zeolita B-ITQ-45 calcinada en aire.**

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita B-ITQ-45 (fig. 39A(a)) sin calcinar se observan las señales correspondientes a especies  $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$  situadas a -112.4 y -119.5 ppm junto a otra señal a -104.3 ppm atribuida a átomos de Si con especies de B del tipo  $(\text{Si}(\text{OB})(\text{OSi})_3)$  en su segunda esfera de coordinación, la resolución de las señales no es muy buena debido, sobre todo, a la presencia en el interior de la zeolita de las moléculas del ADE, ésta mejora considerablemente en las señales observadas en el espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  (fig. 39A(b)) de la zeolita calcinada, donde la estructura se encuentra más relajada y se observan las señales debidas a las especies

Q<sup>4</sup> bastante más definidas junto a la señal a -105.0 ppm asignada a especies (Si(OB)(OSi)<sub>3</sub>).

En el espectro de resonancia de <sup>19</sup>F de la zeolita sin calcinar (fig. 39B) se observan dos señales intensas a -62.7 y -74.8 ppm, correspondientes a aniones fluoruro ocluidos en alguna de las cavidades presentes en la estructura de la zeolita ITQ-45. Al igual que se observaba para la zeolita SiO<sub>2</sub>-ITQ-45.

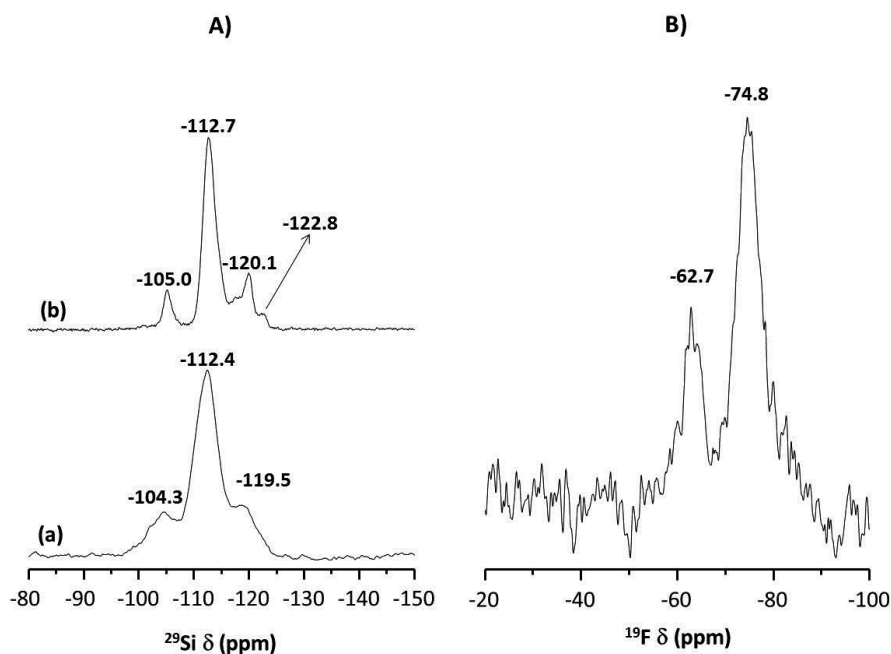


Fig. 39. A) Espectro de resonancia de <sup>29</sup>Si de (a) zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y (b) zeolita B-ITQ-45 calcinada. B) Espectro de resonancia de <sup>19</sup>F de la zeolita B-ITQ-45 sin calcinar.

La incorporación del B en la estructura de la zeolita ITQ-45 se demuestra mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de <sup>11</sup>B, en la fig. 40A se muestra el espectro de resonancia de <sup>11</sup>B de la zeolita B-ITQ-45 sin calcinar, en él se observan 4 señales simétricas en el rango típico de especies de boro tetraédrico (B[4], B(OSi)<sub>4</sub>)<sup>[14,15,16]</sup> compensando la carga negativa generada por la incorporación de B en la estructura por las moléculas del ADE, la diferencia en los desplazamientos químicos



## Capítulo 7

puede deberse a la localización del B en diferentes entornos en la estructura de la zeolita.

El espectro de resonancia de  $^{11}\text{B}$  de la zeolita B-ITQ-45 calcinada de la fig. 40B presenta dos señales simétricas a -4.6 y -3.9 ppm asignables a boro en coordinación tetraédrica en la red de la zeolita y una señal típica de núcleo cuádrupolar (centrada a 2.5 ppm) asignada a especies de boro en coordinación trigonal (B[3]).

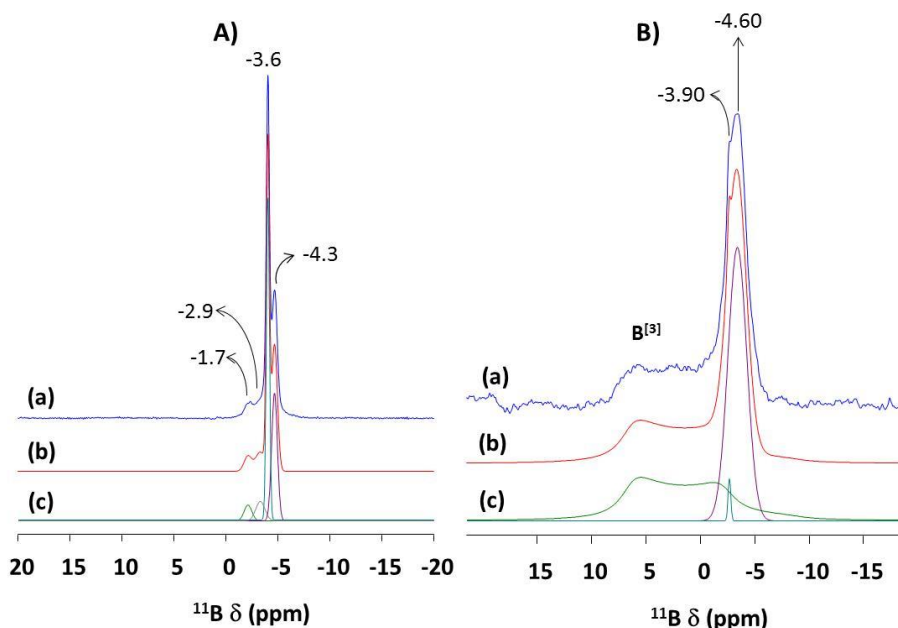
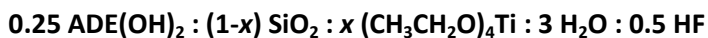


Fig. 40. Espectros de resonancia de  $^{11}\text{B}$  de A) zeolita B-ITQ-45 sin calcinar y B) zeolita B-ITQ-45 calcinada en aire siendo (a) espectro experimental, (b) simulado y (c) deconvolución de las señales

### 3.3. Síntesis de zeolita Ti-ITQ-45

Para la obtención de la zeolita Ti-ITQ-45, en un primer momento, se prepararon geles a los que se añadió Ti en forma de etóxido de titanio (IV) como único heteroátomo. La composición molar final de los geles de síntesis estudiados fue:



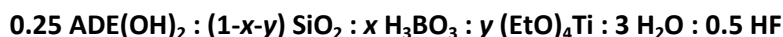
Las cantidades de Ti adicionadas a cada gel así como la relación final molar (Si/Ti) en cada uno de los geles se muestran en la tabla 23:

**Tabla 23. Relaciones molares (Si/Ti) de los geles preparados.**

Síntesis	x	(Si/Ti) <sub>GEL</sub>
<b>252</b>	0.01	100
<b>253</b>	0.013	75
<b>258</b>	0.02	50

Las temperaturas estudiadas para todos los geles preparados fueron 135°C y 125°C, y los tiempos variaron entre los 15 y los 60 días, sin obtenerse en ninguno de los casos producto cristalino alguno.

Otra forma de sintetizar zeolitas con Ti es la co-incorporación del Ti junto a elementos trivalentes (Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>...),<sup>[17,18,19]</sup> para ello, y debido a la rapidez de cristalización de la zeolita B-ITQ-45, se escogió como heteroátomo complementario para la síntesis el boro. Los geles preparados tenían la siguiente composición molar final:



**Tabla 24. Composición de los geles preparados para las síntesis de B/Ti-ITQ-45.**

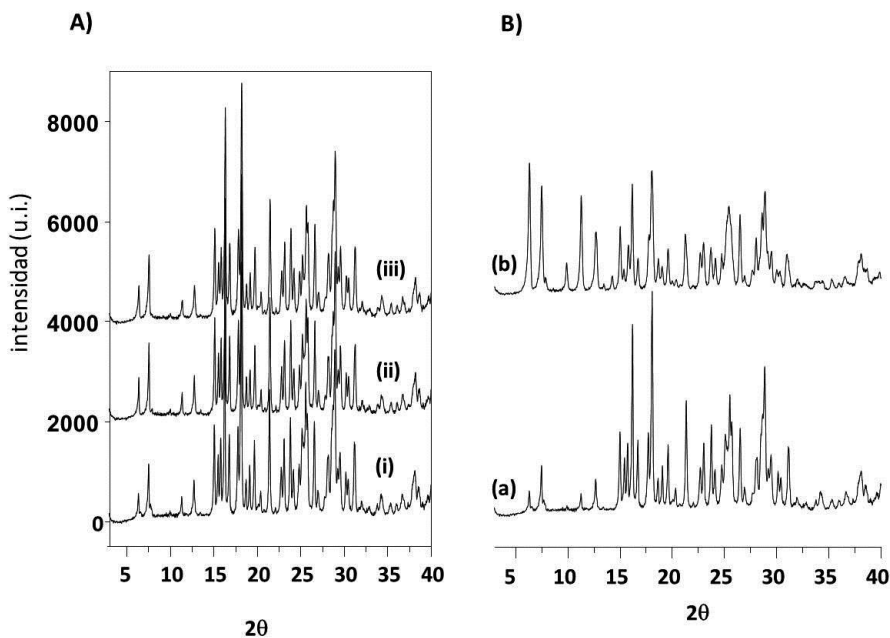
Síntesis	x	y	(Si/B) <sub>GEL</sub>	(Si/Ti) <sub>GEL</sub>
<b>268</b>	0.059	0.059	15	15
<b>322</b>	0.045	0.060	20	15
<b>323</b>	0.045	0.037	20	25

La temperatura estudiada para estos geles fue de 125°C y en este caso se obtuvo zeolita Ti/B-ITQ-45 a partir de los 20 días de síntesis.

En la fig. 41A se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos. Las zeolitas Ti/B-ITQ-45 obtenidas poseen una alta cristalinidad según se deduce de los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 41A. Así mismo, el

## Capítulo 7

tratamiento con  $H_2$  a alta temperatura no provoca ninguna disminución importante de la cristalinidad del material final como se aprecia en la fig. 43B donde se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a estas muestras.



**Fig. 41. A) Difractogramas de las diferentes zeolitas obtenidas con relación variable de Ti y B. B) Difractograma de (a) Ti/B-ITQ-45 sin calcinar y (b) Ti/B-ITQ-45 tratada con  $H_2$  a alta temperatura.**

En la tabla 25 se muestra el análisis químico de los materiales sin calcinar así como de los materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos. Un dato a destacar es que el contenido en B en los materiales sin calcinar (y por tanto en los posteriormente tratados) es muy inferior al adicionado en los geles de síntesis de partida, pensando inicialmente en la no incorporación de este heteroátomo en la estructura de la zeolita.

Este hecho, se estudiará más adelante con los datos de resonancia magnética nuclear de  $^{11}B$ .

Tabla 25. Análisis químico de las diferentes zeolitas Ti/B-ITQ-45 sin calcinar y tras diferentes tratamientos térmicos.

Material	% Ti	% P	% Si	% B	(Si/Ti)	(Si/B)
268m	3.90	1.93	35.30	0.21	15.4	64.1
322m	3.40	1.96	35.46	0.22	17.8	62.9
323m	1.33	2.12	36.88	0.27	47.3	52.8
322m-tH <sub>2</sub>	3.62	0.19	41.59	0.19	19.6	82.1
323m-tH <sub>2</sub>	1.37	0.15	43.79	0.20	54.5	83.9
268m-tH <sub>2</sub>	4.67	0.16	42.08	0.24	15.4	68.4
322m-tH <sub>2</sub> -lv	3.49	0.1	39.86	0.17	15.5	91.3
323m-tH <sub>2</sub> -lv	1.55	0.03	42.15	0.16	46.4	104
322m-tH <sub>2</sub> -lv-c	3.45	0	42.59	0.16	21.1	103
323m-tH <sub>2</sub> -lv-c	1.39	0	43.72	0.16	53.6	103
268m-tH <sub>2</sub> -c	4.27	0.165	41.75	0.20	16.7	80.0

Tras el proceso de cristalización de la zeolita Ti/B-ITQ-45 el ADE permanece intacto ocluido en el interior del material según se deduce de los espectros de resonancia de <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P mostrados en la fig. 42, en los cuales se observa el mismo número de señales y a desplazamientos químicos similares que en los espectros de RMN del dicatión fosfonio en disolución.

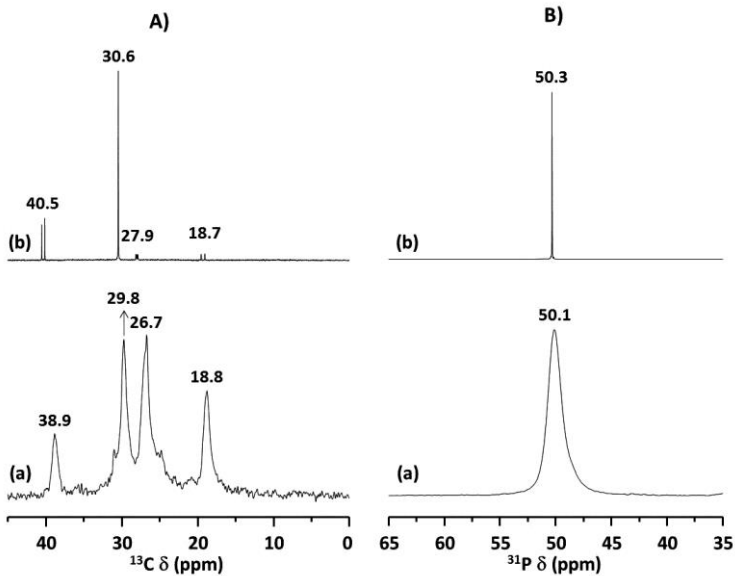


Fig. 42. Espectro de RMN de A) <sup>13</sup>C y B) <sup>31</sup>P de (a) zeolita Ti/B-ITQ-45 y (b) ADE.

## Capítulo 7

Aunque el B adicionado al gel de síntesis se incorpora en muy poca cantidad al material final (ver tabla 25), se puede afirmar que lo hace como especies en coordinación tetraédrica en la red de la zeolita según se concluye de las señales observadas en el espectro de resonancia de  $^{11}\text{B}$  de la fig. 43. En este espectro se aprecian señales en el rango típico de especies  $(\text{B}(\text{OSi})_4, \text{B}^{[4]})$ , las cuales se asignarían a átomos de B en diferentes sitios cristalográficos dentro de la estructura de la zeolita, la carga negativa generada por la introducción del B estaría compensada por la carga positiva del catión fosfonio empleado como ADE en la síntesis de esta zeolita.

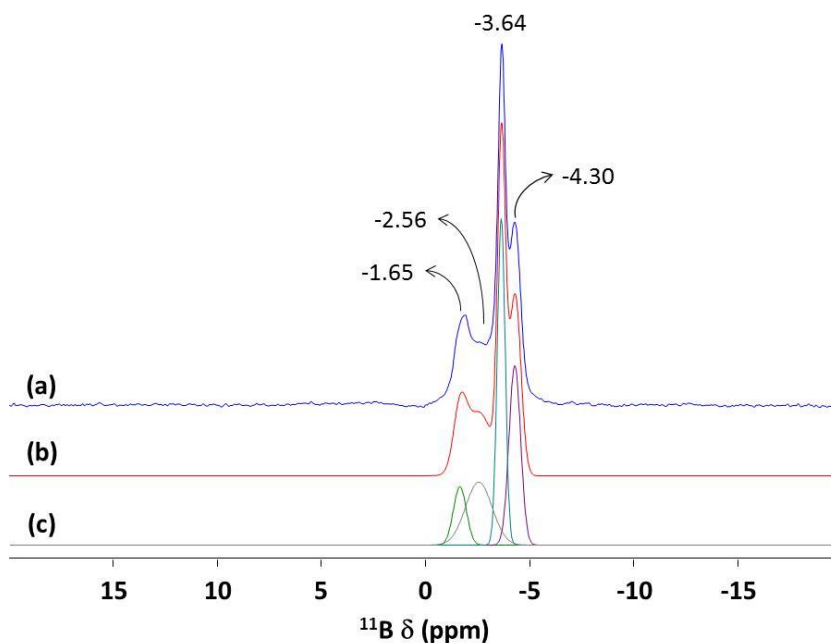


Fig. 43. Espectro de resonancia de  $^{11}\text{B}$  de la zeolita Ti/B-ITQ-45 sin calcinar.

La determinación de la incorporación del Ti en la estructura, o si éste está presente en forma de especies extrarred se realizó mediante espectroscopía UV-visible. En la fig. 44A se muestran los espectros de UV-Visible en reflectancia difusa de las diferentes muestras preparadas sin calcinar, la banda asociada a la presencia de especies de Ti en red<sup>[20,21,22]</sup> es la banda centrada a 210-215 nm, que se asigna a transiciones de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) de los átomos de oxígeno

al Ti en entorno tetraédrico. Por lo tanto se puede afirmar que en todos los casos las especies de titanio más abundantes son especies Ti(IV) tetraédricas aisladas. Sólo en el caso con un mayor contenido en Ti (fig. 44A(c)) se observa la banda a 330 nm indicativa de la presencia de especies poliméricas de Ti en posiciones extrarreticulares.

Los espectros de UV-visible de la zeolita Ti/B-ITQ-45 tratada con H<sub>2</sub> a alta temperatura (fig. 44B), muestran que la mayor parte del Ti permanece en posiciones tetraédricas, pudiéndose afirmar que los tratamientos a los que se somete la zeolita para eliminar el ADE de su interior afectan moderadamente a la coordinación del Ti en la red de la zeolita Ti/B-ITQ-45.

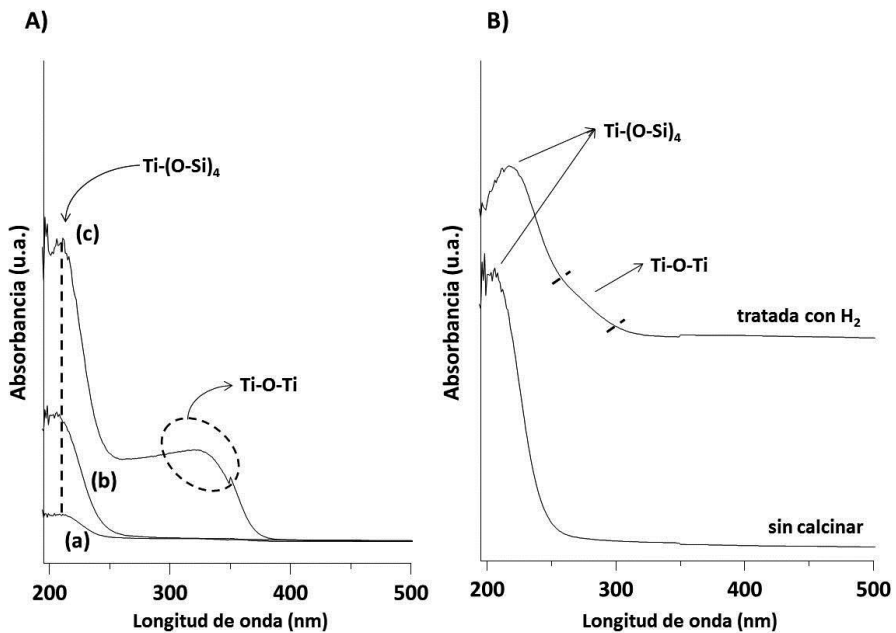


Fig. 44. Espectros de UV-Visible de A) zeolita Ti/B-ITQ-45 sin calcinar con un contenido en Ti de (a) 1.3 % (b) 3.4 % (c) 3.9 % y B) material sin calcinar y tratado con H<sub>2</sub> a alta temperatura de Ti/B-ITQ-45 con un 3.4 % en Ti.

### 3.4. Introducción de Ge en los geles de síntesis

El empleo de hidróxido de 1,4-bis(tri-tert-butilfosfonio)butano como ADE también se estudió en geles en los que se añadió Ge como heteroátomo. La composición molar final de los geles de síntesis fue:



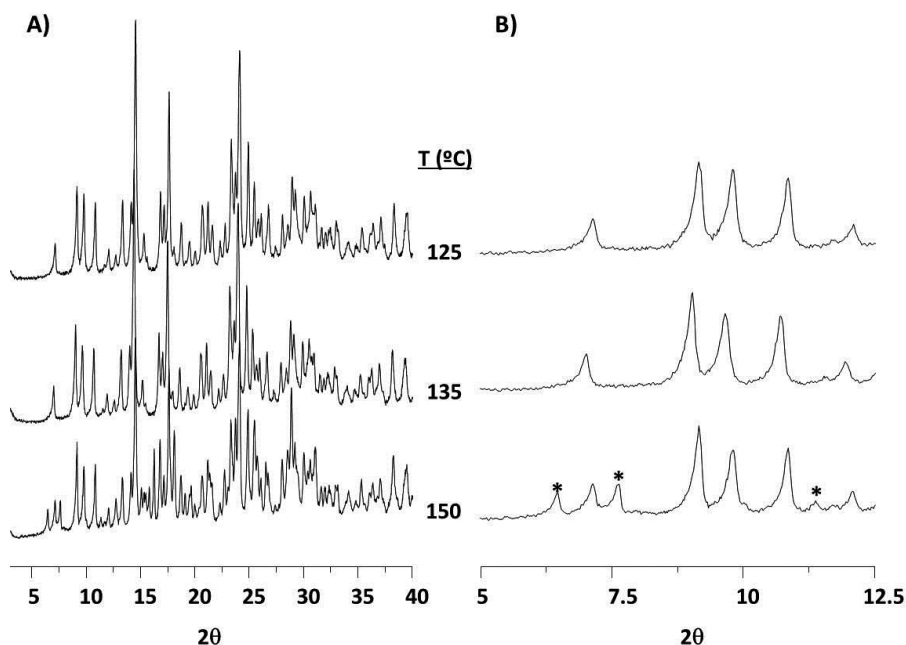
donde x se varió según se muestra en la tabla 26.

**Tabla 26. Composición de los geles preparados con germanio.**

Síntesis	x	(Si/Ge) <sub>GEL</sub>
<b>206</b>	0.118	7.5
<b>230</b>	0.167	5
<b>250</b>	0.222	3.5
<b>249</b>	0.5	1

La cristalización de los geles de síntesis se estudió a 4 temperaturas diferentes (175, 150, 135 y 125°C). La primera observación que se ha de hacer es que el Ge no se incorpora a estructura cristalina alguna a altas temperaturas, obteniéndose para todas las composiciones fases amorfas junto a GeO<sub>2</sub> con estructura tipo cuarzo.

A partir del gel con composición (Si/Ge) = 1 sólo se obtuvo GeO<sub>2</sub> como única fase a todas las temperaturas estudiadas. En el caso del gel con relación (Si/Ge) = 7.5 se obtuvieron mezclas de zeolita ITQ-45 con otras fases desconocidas, ninguna de las cuales se consiguió obtener pura al variar tiempos de cristalización manteniendo constante la temperatura.



**Fig. 45.** Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos a partir de los geles de relación (Si/Ge) 5 y 3.5. A) Difractograma completo y B) rango  $2\theta = 5^\circ - 12.5^\circ$ . (\*) picos de difracción correspondientes a la zeolita ITQ-45.

Principalmente, a temperaturas bajas se observó una competencia entre dos fases cristalinas, una conocida (ITQ-45) y otra fase nueva desconocida hasta el momento. Esta fase nueva se consiguió aislar para los geles de relación (Si/Ge) 5 y 3.5 empleando temperaturas inferiores a 150°C tal y como se observa en los difractogramas de rayos X mostrados en la fig. 45.

En la fig. 46 se pueden observar los difractogramas de rayos X de esa nueva fase (posteriormente denominada zeolita ITQ-49) obtenida a partir de los geles de relación (Si/Ge) 5 y 3.5, que fueron los únicos a partir de los cuales se obtuvo como fase cristalina pura.



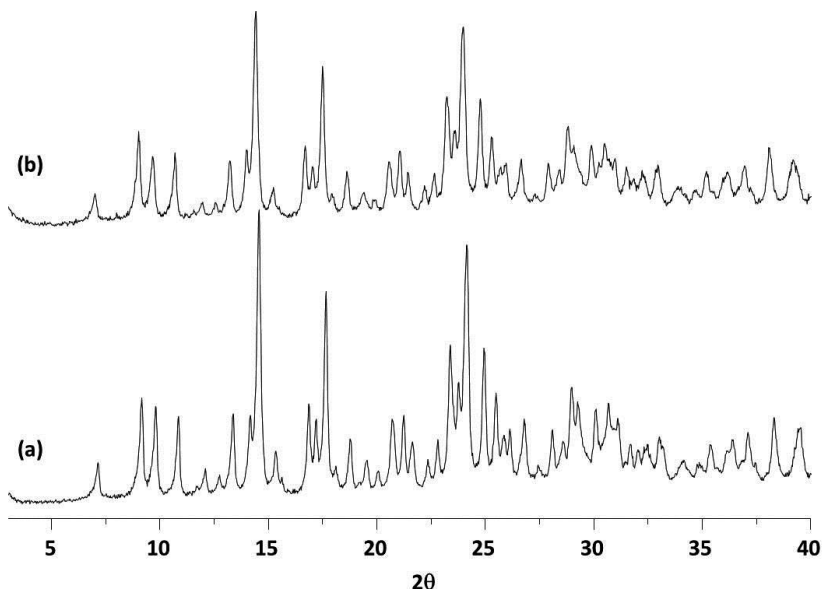


Fig. 46. Difractogramas zeolita ITQ-49 (a) gel con (Si/Ge) = 5 y (b) gel con (Si/Ge) = 3.5.

### 3.4.1. Zeolita ITQ-49

La estructura de la zeolita ITQ-49 fue resuelta mediante el empleo de métodos directos aplicados a los datos de difracción de rayos X de la muestra de zeolita ITQ-49 de relación (Si/Ge) igual a 5 calcinada a 650°C durante 4 horas en un flujo continuo de aire seco para eliminar todo el ADE ocluido en su interior.

El difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-49 calcinada fue indexado usando el programa TREOR,<sup>[1]</sup> obteniéndose una celda unidad ortorrómbica con unos parámetros de celda de  $a = 19.6005 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.3272 \text{ \AA}$  y  $c = 16.5333 \text{ \AA}$ . Las intensidades integradas se obtuvieron mediante el análisis de LeBail del difractograma de rayos X empleando el programa FULLPROF.<sup>[23]</sup> La estructura cristalina de la zeolita fue resuelta empleando el programa FOCUS<sup>[24]</sup> obteniendo un resultado satisfactorio al asignar el grupo espacial *Immm* a la estructura de la zeolita.

La celda unidad de la zeolita ITQ-49 contiene 92TO<sub>4</sub> distribuidos en 9 posiciones T independientes (siendo T átomos de Si o Ge) para las que se calculó

mediante el programa KRIBER<sup>[2]</sup> la posición de 17 oxígenos (-O-) puente, y cuyas coordenadas atómicas fueron optimizadas mediante el programa DLS-76.<sup>[3]</sup> Esta estructura fue refinada mediante el método de Rietveld aplicado al patrón de difracción de la zeolita ITQ-49. En la fig. 50 se muestra el patrón calculado y el experimental, así como el residual de ambos, indicando que la estructura es correcta, los residuales del refinamiento son  $R_{wp} = 0.097$ ,  $R_{exp} = 0.041$ ,  $R_B = 0.057$  y  $R_f = 0.093$ . En la tabla 27 se muestran los datos de coordenadas atómicas así como los parámetros termales y las ocupaciones de cada uno de los átomos en la estructura de la zeolita ITQ-49.

**Tabla 27. Coordenadas atómicas, ocupaciones y parámetros termales de la zeolita ITQ-49.**

T	Átomo <sup>(a)</sup>	Ocup. <sup>(a)</sup>	x <sup>(b)</sup>	y <sup>(b)</sup>	z <sup>(c)</sup>	U <sub>iso</sub> <sup>(c)</sup>	Multip. Wyckoff
T1	Si	0.784(7)	0.2356(3)	0.1191(3)	0.1778(4)	0.079(1)	16o
	Ge	0.216(7)					
T2	Si	0.771(8)	0.1638(3)	0.3801(4)	0.1796(4)	0.079(1)	16o
	Ge	0.229(8)					
T3	Si	0.891(9)	0	0.1430(4)	0.0911(5)	0.079(1)	8l
	Ge	0.109(9)					
T4	Si	0.916(6)	0.1388(4)	0.2357(4)	0.0960(4)	0.079(1)	16o
	Ge	0.084(6)					
T5	Si	0.838(10)	0.0810(4)	½	0.2578(5)	0.079(1)	8m
	Ge	0.162(10)					
T6	Si	0.665(8)	0.2482(4)	0	0.4064(4)	0.079(1)	8m
	Ge	0.335(8)					
T7	Si	0.781(10)	0.1472(4)	0	0.2633(4)	0.079(1)	8m
	Ge	0.219(10)					
T8	Si	0.903(9)	0.1804(4)	½	0.4069(4)	0.079(1)	8m
	Ge	0.097(9)					
T9	Si	0.927(13)	0	0	0.2059(6)	0.079(1)	4i
	Ge	0.073(13)					
O1	O	1	0.2847(9)	0.1484(7)	0.2503(10)	0.070(2)	16o
O2	O	1	0.1708(7)	0.0718(7)	0.2131(10)	0.070(2)	16o
O3	O	1	0.2003(7)	0.1900(7)	0.1359(11)	0.070(2)	16o
O4	O	1	0.2664(7)	0.0664(7)	0.1073(8)	0.070(2)	16o
O5	O	1	0.0966(6)	0.4322(7)	0.1952(9)	0.070(2)	16o
O6	O	1	0.2143(8)	0.4219(6)	0.116(1)	0.070(2)	16o
O7	O	1	0.1257(8)	0.3191(5)	0.1243(10)	0.070(2)	16o

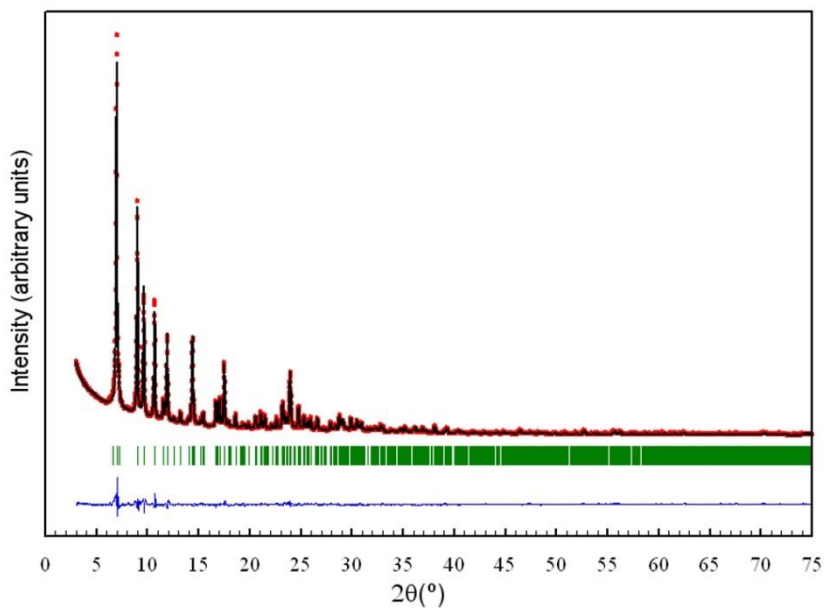
Continuación Tabla 27.

T	Átomo <sup>(a)</sup>	Ocup. <sup>(a)</sup>	x <sup>(b)</sup>	y <sup>(b)</sup>	z <sup>(c)</sup>	U <sub>ISO</sub> <sup>(c)</sup>	Multip. Wyckoff
O8	O	1	0	0.1103(12)	0	0.070(2)	4g
O9	O	1	0.0691(5)	0.1895(8)	0.1075(11)	0.070(2)	16o
O10	O	1	0	0.0656(7)	0.1393(10)	0.070(2)	8l
O11	O	1	0.1468(13)	0.2264(14)	0	0.070(2)	8n
O12	O	1	0.1154(8)	½	0.3471	0.070(2)	8m
O13	O	1	0	½	0.267(2)	0.070(2)	4j
O14	O	1	0.1759(7)	0	0.3567(7)	0.070(2)	8m
O15	O	1	0.2182(11)	0	½	0.070(2)	4f
O16	O	1	0.0648(4)	0	0.2647(10)	0.070(2)	8m
O17	O	1	0.1604(14)	½	½	0.070(2)	4e

<sup>(a)</sup>Cada posición T ha sido dividida en dos sub-posiciones equivalentes correspondientes con átomos de Si o Ge con una ocupación total de 1.

<sup>(b)</sup>Parámetros sin error estándar refinado. Las coordenadas iguales a 0 o ½ están fijadas por simetría.

<sup>(c)</sup>Todos los sitios T has sido refinados con un parámetro U<sub>ISO</sub> común, al igual que para todos los átomos O.



**Fig. 47.** Patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-49 calcinada a 650 °C junto al refinamiento de Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (círculos) y calculado, incluyéndose las diferencias entre ambos. Las pequeñas marcas debajo del patrón de difracción indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

La estructura de la zeolita ITQ-49 consiste en una red microporosa constituida por canales con aperturas formadas por 7 y 8 tetraedros  $TO_4$  que se cruzan entre sí dando lugar a cavidades no esféricas, a las que se accede a través de cuatro ventanas formadas por 7 tetraedros y otras dos de 8 tetraedros, siendo, por tanto, una zeolita que se clasifica entre las de poro pequeño.

La zeolita ITQ-49 puede ser construida empleando 4 unidades de construcción diferentes. La caja principal es una caja  $[4^8 5^4 6^8 7^2 8^1 10^1]$  que se fusiona por los anillos de 10 MR con otra caja para dar una supercaja en forma de cacahuete (fig. 48):

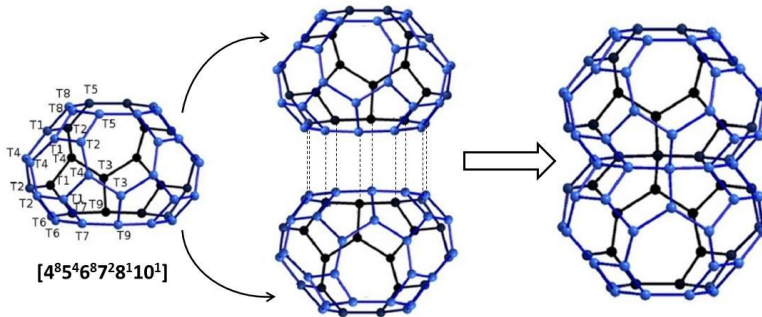


Fig. 48. Formación de la supercaja de la zeolita ITQ-49.

La estructura se completa con 3 tipos de cajas no accesibles  $[4^8 6^4 7^4]$ ,  $[4^4 5^4 6^3]$  y  $[4^6]$  que se ensamblan a la supercaja para formar la celda unidad de la zeolita ITQ-49 tal y como se muestra en la fig.49:

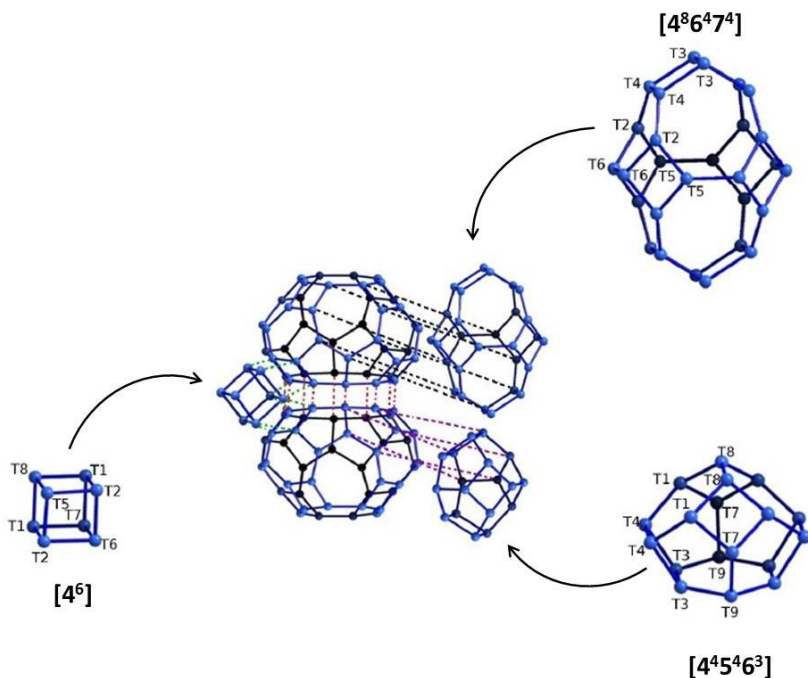


Fig. 49. Ensamblaje de las diferentes unidades de la que está compuesta la zeolita ITQ-49.

Las proyecciones de la estructura de la zeolita ITQ-49 a lo largo de cada uno de los ejes cristalográficos se muestran en la fig. 50.

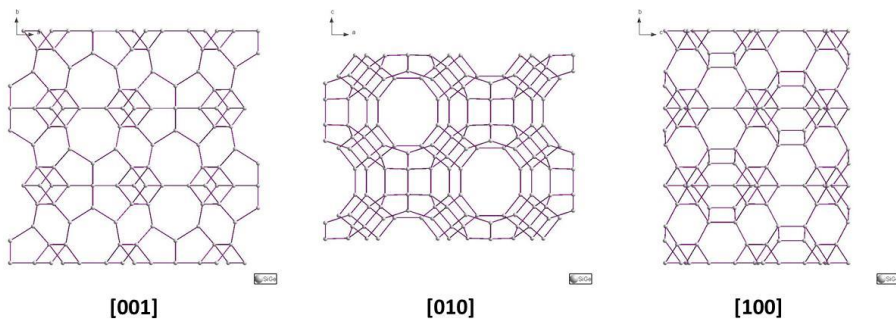


Fig. 50. Estructura de la zeolita ITQ-49 vista a través de los diferentes ejes cristalográficos.

La apertura de 7 miembros es muy poco común en zeolitas<sup>[25,26,2728]</sup> y, además es demasiado pequeña (3.7 Å x 2.2 Å) como para que pueda difundir alguna molécula relevante para separación o catálisis excepto el agua, con lo cual la estructura de la

zeolita ITQ-49 se puede considerar como una zeolita monodireccional de 8 miembros en vez de una bidireccional de 7 y 8 miembros.

Es interesante mencionar que la superficie de la zeolita ITQ-49 alterna cavidades abiertas hacia el exterior a través de ventanas formadas por 8 y 10 tetraedros respectivamente tal y como se muestra en la fig. 51.

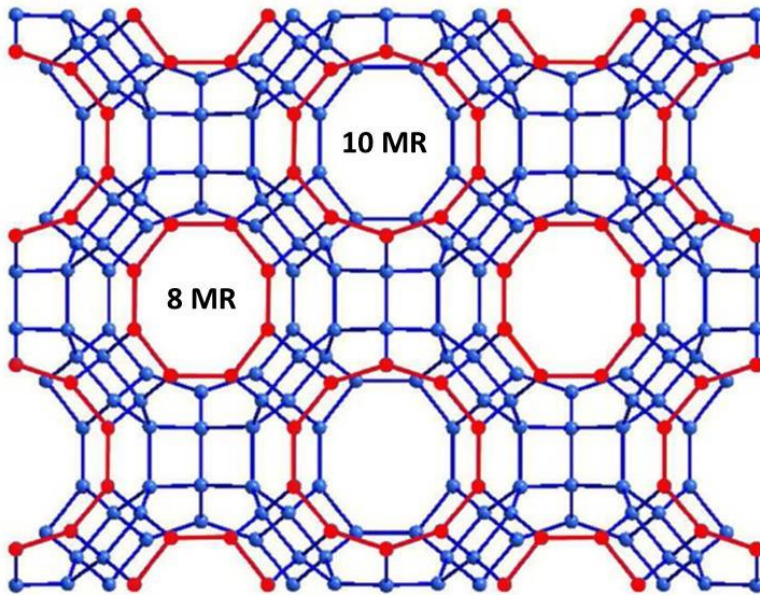


Fig. 51. Sistema de canales en la zeolita ITQ-49.

### 3.4.2. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-49

Las medidas de adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  de la zeolita ITQ-49 se muestran en la isoterma representada en la fig. 52A, los valores de área BET, volumen de microporo y área de microporo a partir de esta isoterma son  $447 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $351 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

En la fig. 52B se muestra la isoterma de adsorción de Ar a  $-186^\circ C$  de la zeolita ITQ-49 de la que se obtiene un diámetro de microporo medio de  $6.1 \text{ \AA}$  aplicando el

## Capítulo 7

formalismo de Howarth-Kawazoe. Este valor es mucho mayor que el esperado a partir de datos cristalográficos considerando que la zeolita ITQ-49 es de poro pequeño con aperturas de 8MR. Esta discrepancia se puede explicar en la existencia en la estructura de grandes cavidades a las que se accede a través de ventanas formadas por anillos de 8MR, produciendo de este modo una sobreestimación en el diámetro de microporo de las zeolitas.

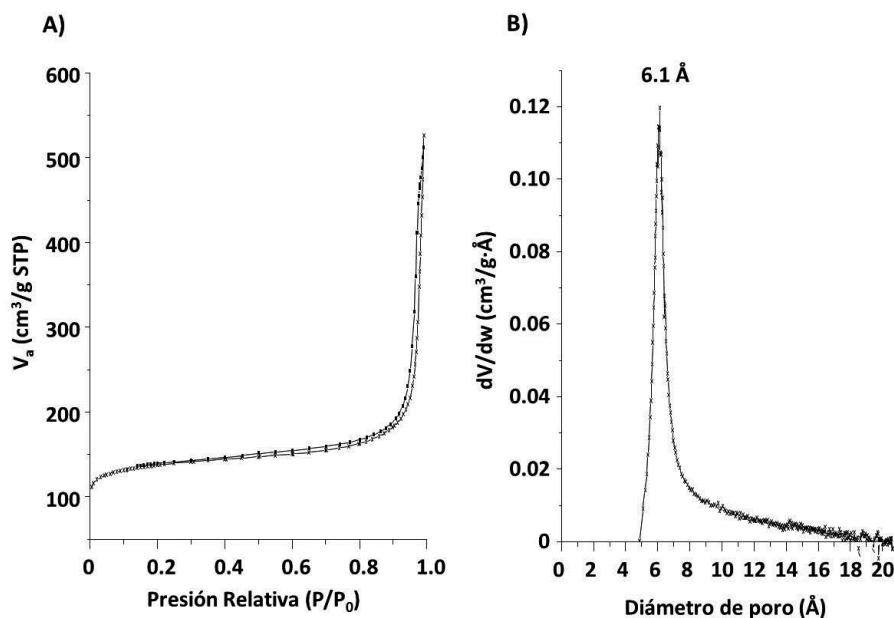


Fig. 52. A) Isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> de la zeolita ITQ-49 B) Distribución de poro de la zeolita ITQ-49 obtenida por adsorción de Ar a -186°C.

### 3.4.3. Estudio por RMN de la zeolita ITQ-49

En la fig. 53 se muestran los espectros de resonancia de <sup>13</sup>C (fig. 53A) y de <sup>31</sup>P (fig. 53B) de la zeolita ITQ-49 sin calcinar y del ADE en disolución, las señales observadas en ambos casos son coincidentes en número y poseen desplazamientos químicos similares, lo que nos lleva a afirmar que el ADE se mantiene intacto tras el proceso de cristalización de la zeolita ITQ-49.

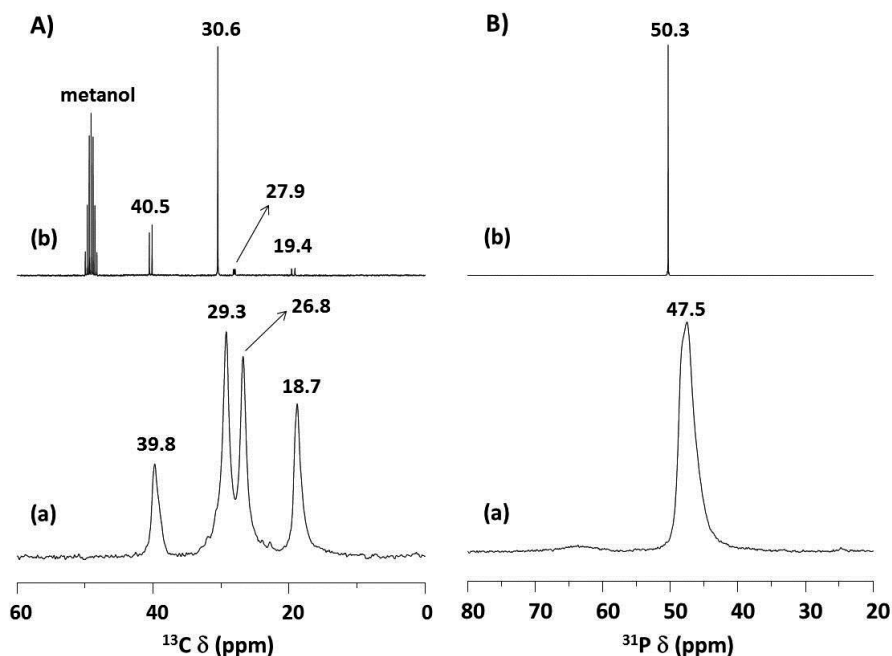


Fig. 53. A) RMN de  $^{13}\text{C}$  y B) RMN de  $^{31}\text{P}$  de (a) zeolita ITQ-49 sin calcinar y (b) ADE en disolución de MeOD.

En el espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-49 mostrado en la fig. 54 se pueden observar varias señales a campo bajo (-104.9 y -108.2 ppm) correspondientes a átomos de Si en entornos con distinto número de átomos de Ge en su segunda esfera de coordinación.

Las dos señales que aparecen en el espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de la fig. 55, centradas a -9 y -20 ppm, se corresponden con señales de flúor en el interior de cajas de dobles anillos de 4 (D4R) ó [4<sup>6</sup>] con diferente composición de Ge y Si. La señal a -20 ppm se corresponde a D4R con composición (7Si,Ge) mientras que la de -9 ppm se corresponde con D4R ricos en Ge.



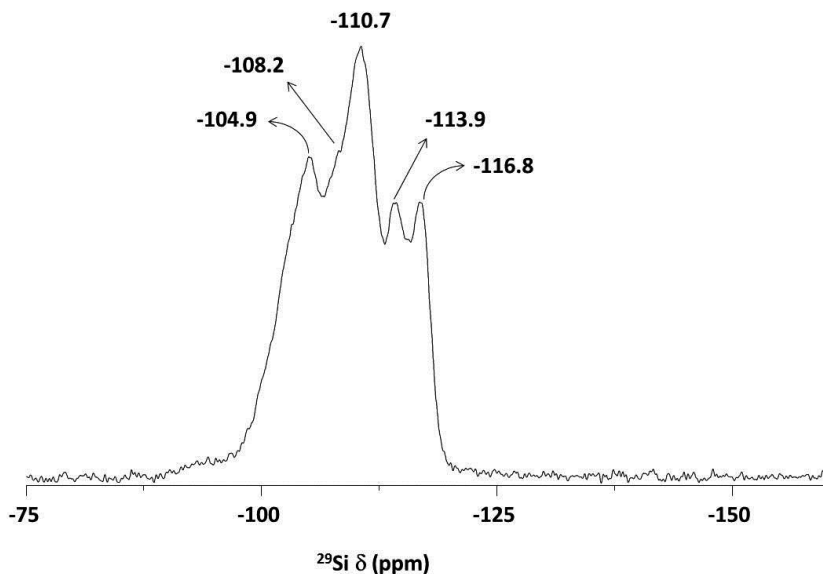


Fig. 54. Espectro de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita ITQ-49 sin calcinar.

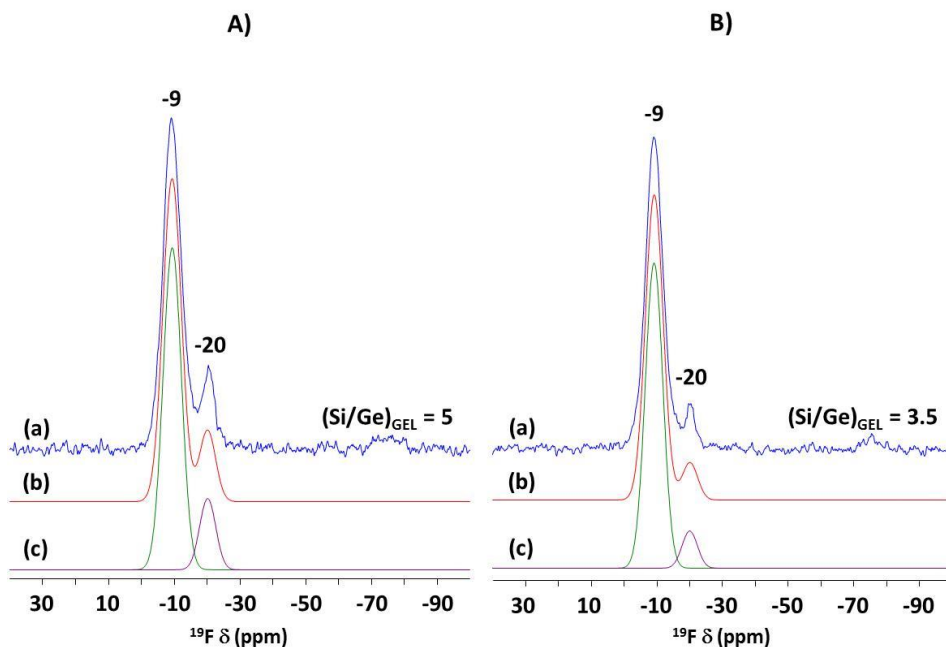


Fig. 55. Espectros de espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita ITQ-49 obtenida a partir de geles con relación  $(\text{Si}/\text{Ge})_{\text{GEL}}$  de A) 5 y B) 3.5. Siendo (a) espectro experimental, (b) simulado y (c) deconvolución de las señales.

Utilizando una aproximación similar a la aplicada para el cálculo de las relaciones  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$  en zeolitas<sup>[29,30]</sup> y la relación  $(\text{P}/\text{Mg})_{\text{RMN}}$  en aluminofosfatos con Mg sustituido,<sup>[31]</sup> empleando los resultados de la espectroscopía de resonancia de  $^{19}\text{F}$  se podría calcular la relación  $(\text{Si}/\text{Ge})_{\text{D4R}}$  mediante la siguiente expresión:<sup>[32]</sup>

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Ge}}\right)_{\text{D4R}} = \frac{\sum_0^8 (8 - n) A_{\text{F}(n\text{Ge})}}{\sum_0^8 n A_{\text{F}(n\text{Ge})}}$$

Para calcular la relación  $(\text{Si}/\text{Ge})_{\text{D4R}}$  en la zeolita ITQ-49 a partir de datos de resonancia de  $^{19}\text{F}$  (ver fig. 55) empleando la expresión anterior, las dos suposiciones que se hacen son:

- Todo el Ge está en posiciones de red.
- Los átomos de Ge se incorporan selectivamente a los D4R.

Como se ha indicado anteriormente, la señal a -20 ppm se corresponde a átomos de F localizados en cajas D4R con composición  $(7\text{Si},\text{Ge})$  mientras que la de -9 ppm se corresponde con D4R ricos en Ge. Para ello, se ha considerado que:

1. La señal a -9 ppm se corresponde con  $\text{F}((8-n_2)\text{Si},n_2\text{Ge})$ .
2. La señal a -20 ppm  $\text{F}((8-n_1)\text{Si},n_1\text{Ge})$   $n_1 = 1$  siendo,  $n_2 > 1$ .

**Tabla 28. Resultados de la simulación del espectro de resonancia de  $^{19}\text{F}$  de la zeolita ITQ-49.**

Material	Señal de RMN de $^{19}\text{F}$		$(\text{Si}/\text{Ge})_{\text{GEL}}$	$(\text{Si}/\text{Ge})_{\text{AQ}}$
	-9 ppm	-20 ppm		
	área <sup>(a)</sup> (%)	área <sup>(a)</sup> (%)		
<b>266m</b>	83.6	16.4	5	5.38
<b>269m</b>	90.2	9.8	3.5	4.21

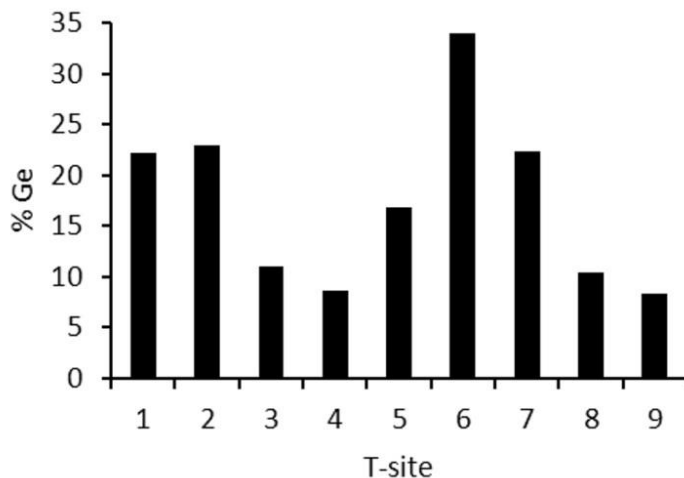
<sup>(a)</sup>área relativa de la señal

Capítulo 7

**Tabla 29.** Valores de  $(Si/Ge)_{D4R}$  calculados a partir de las intensidades relativas de las señales de resonancia de  $^{19}F$  de cada una de las muestras de zeolita ITQ-49 en función de la ocupación de Ge en las cajas en las que se sitúa en F que produce la señal a -9 ppm.

		n2 (átomos Ge)	$(Si/Ge)_{D4R}$	$(Si/Ge)_{AQ}$
266m	Supuesto 1	3	2.01	5.38
	Supuesto 2	4	1.29	
269m	Supuesto 1	3	1.85	4.21
	Supuesto 2	4	1.16	

En la fig. 56 se muestra un diagrama de barras con el porcentaje promedio de ocupación por Ge de cada uno de los sitios cristalográficos independientes de la zeolita ITQ-49 calculado a partir del refinamiento de Rietveld, y como se puede observar, en consonancia con lo establecido anteriormente al intentar determinar la relación  $(Si/Ge)$  a través de las señales del espectro de resonancia de  $^{19}F$ , el Ge no solamente se encuentra localizado en las posiciones correspondientes a los D4R, sino que posiciones cristalográficas no correspondientes a estas unidades contienen porcentajes de ocupación por Ge superiores al 7 %.



**Fig. 56.** Porcentaje de ocupación por Ge de cada uno de los sitios T de la zeolita ITQ-49.

#### 4. CONCLUSIONES

Con el empleo del hidróxido de 1,4-bis(tritertbutilfosfonio)butano como ADE en la síntesis de zeolitas se ha conseguido sintetizar dos estructuras zeolíticas nuevas denominadas ITQ-45 e ITQ-49.

La zeolita ITQ-45 es un material microporoso bidireccional con aperturas de 8MR y 10MR el cual ha podido ser obtenido tanto en su forma puramente silícea como en forma de aluminosilicato, borosilicato y titanosilicato.

La zeolita ITQ-49 sólo ha podido ser sintetizada como germanosilicato y su estructura ha sido resuelta, siendo una zeolita unidireccional con apertura de poro de 8 MR.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] P.E. Werner, L. Eriksson, M.J. Westdahl, *Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367.
- [2] R. Bialek, *KRIBER, Crystallographic computation program, Institut für Kristallographie, ETH, Zurich, Switzerland*, **1991**.
- [3] Ch. Baerlocher, A. Hepp, W.M. Meier, *DLS-76 Distance least squares refinement program. Institut für Kristallographie, ETH, Zurich, Switzerland*, **1977**.
- [4] H. Koller, R.F. Lobo, S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12588.
- [5] H. Koller, A. Wölker, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, M.A. Cambor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3368.
- [6] J.F. Stebbins, *Nature*, **1991**, 351, 638.
- [7] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2823.
- [8] M.A. Cambor, P.A. Barrett, M.J. Díaz-Cabañas, L.A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 48, 11.
- [9] J. Caro, M. Bulow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Karger, H. Pfeifer, W. Storek, B. Zibrowius, *J. Catal.*, **1990**, 124, 367.
- [10] K. Ramesh, L.M. Hui, Y-F. Han, A. Borgna, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 567.
- [11] C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11860.
- [12] C.A. Fyfe, H. Grondy, Y. Feng, G.T. Kokotailo, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites*, **1992**, 12, 50.
- [13] J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12842.
- [14] C. Fild, D.F. Shantz, R.F. Lobo, H. Koller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3091.
- [15] H. Koller, C. Fild, R.F. Lobo, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2005**, 79, 215.
- [16] S-J. Hwang, C-Y. Chen, S.I. Zones, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 18535.
- [17] G. Bellusi, A. Carati, M.G. Clerici, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 63, 421.
- [18] L. Forni, M. Pelozzi, *J. Mater. Chem.*, **1990**, 1101.
- [19] L. Forni, M. Pelozzi, A. Guisti, G. Fornasari, R. Millini, *J. Catal*, **1990**, 122, 44.
- [20] J. Klaas, K. Kulavik, G. Schulz-Ekloff, N.I. Jaeger, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 2261.
- [21] M.A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 582.

- 
- [22] L. Marchese, E. Gianotti, V. Dellarocca, T. Maschmeyer, F. Rey, S. Coluccia, J.M. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 585.
- [23] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, **2001**, 26, 12.
- [24] R.W. Grosse-Kuntstleve, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 536.
- [25] S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science*, **1990**, 247, 1319.
- [26] A. Burton, S. Elomari, R.C. Medrud, I.Y. Chan, C.Y. Chen, L.M. Bull, E.S. Vittoratos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1633.
- [27] M.A. Cambor, M.J. Diaz-Cabañas, J. Pérez-Pariente, S.J. Teat, W. Clegg, I.J. Shannon, P. Lightfoot, P.A. Wright, R.E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2122.
- [28] C.C. Freyhardt, R.F. Lobo, S. Khodabandesh, J.E. Lewis, M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M.A. Cambor, M. Pan, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7299.
- [29] G. Engelhardt, U. Iohse, E. Lippmaa, M. Tarmac, M.Z. Mägi, *Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 482, 49.
- [30] J.M. Thomas, C.A. Fyfe, S. Ramdas, J. Klinowski, G.C. Gobbi, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3061.
- [31] P.J. Barri, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5972.
- [32] Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 1421.

# Conclusiones





## 1. GENERALIDADES

El empleo de cationes tetraalquilfosfonio como Agentes Directores de Estructura en la síntesis de zeolitas ha permitido la obtención de un amplio número de nuevos materiales, así como la obtención de zeolitas ya conocidas pero que conllevaban métodos de síntesis complejos en cuanto a la obtención del catión orgánico empleado como ADE o que rara vez se han obtenido como fases puras.

Por observación de todos los resultados de esta tesis doctoral permiten establecer un comportamiento característico de los cationes tetraalquilfosfonio, diferente del generalmente descrito para otros cationes orgánicos:

- El efecto director hacia estructuras zeolíticas concretas es mucho más acentuado con el empleo de cationes fosfonio que con los amonios cuaternarios.
- En las zeolitas puramente silíceas los aniones fluoruro presentan una movilidad mucho menor cuando compensan cationes fosfonio que en el caso de cationes amonios cuaternarios.

Todo ello parece indicar que existe una interacción mucho más fuerte entre los fluorosilicatos o aluminosilicatos que conforman las zeolitas con los cationes fosfonio ocluidos que con los análogos amonios cuaternarios, haciendo de ellos excelentes agentes directores de estructura en la síntesis de nuevos materiales microporosos.

Otro aspecto general a destacar sería la implementación de procesos de 'hidrogenolisis' para la eliminación de las moléculas orgánicas ocluidas en el interior de las zeolitas y que fueron empleadas como ADEs a lo largo de esta tesis doctoral.

Los resultados de todo el trabajo experimental realizado en esta tesis doctoral se pueden agrupar en función del tipo de materiales obtenidos:

## **Conclusiones**

1. Zeolitas de poro pequeño
2. Zeolitas de poro medio
3. Germanosilicatos

## **2. ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO (8 MR)**

A lo largo de esta tesis doctoral se ha conseguido sintetizar zeolita RTH en geles puramente silíceos sin necesidad de adicionar cationes inorgánicos o heteroátomos a los geles como hasta ahora. El aluminosilicato de esta estructura se ha obtenido con relaciones (Si/Al) muy superiores a las obtenidas hasta ahora.

Por primera vez se ha obtenido la estructura SAS como aluminosilicato con altas incorporaciones de aluminio en la estructura.

Además, se ha establecido una nueva ruta sintética para la obtención de la zeolita ITQ-3, empleando para ello cationes fosfonio como agentes directores de estructura.

Se han obtenido todas estas estructuras en un amplio rango de composiciones, desde materiales puramente silíceos a aluminosilicatos con la máxima incorporación de Al permitida por el requisito de electroneutralidad de la red cristalina.

### **2.1. Características de las zeolitas de poro pequeño**

En todo este grupo, la eliminación de los cationes fosfonio empleados como ADEs ocluidos en el interior de los poros de estas zeolitas se ha realizado mediante tratamientos con H<sub>2</sub> a alta temperatura. Los materiales resultantes presentan una elevada fuerza ácida y cristalinidad.

### **3. ZEOLITAS DE POR MEDIO (10 MR)**

Se ha obtenido la estructura STF en un amplio rango de composiciones, desde materiales puramente silíceos a aluminosilicatos con la máxima incorporación de Al permitida por el requisito de electroneutralidad de la red cristalina.

También se ha obtenido por primera vez la zeolita ITQ-45, la cual presenta la particularidad del cambio de conectividad por ruptura y conexión de enlaces Si-O-Si mediante lavado de la estructura, lo que permite controlar las propiedades de adsorción (hidrofilia/hidrofobia).

Esta misma zeolita se ha conseguido sintetizar incorporando isomórficamente en la estructura una gran variedad de heteroátomos (Al, B, Ti, Fe...), lo que la hace una excelente candidata como catalizador para diversas reacciones de interés industrial.

#### **3.1. Características de las zeolitas de poro medio**

Para los aluminosilicatos sintetizados de estos materiales la eliminación de los ADEs se ha llevado a cabo por dos métodos diferentes, calcinación en aire y posterior lavado con disolución de acetato amónico, y mediante tratamiento térmico del material en corriente de H<sub>2</sub> a elevada temperatura.

Con ambos métodos se ha conseguido obtener materiales aptos para su empleo como catalizadores ácidos, pero con diferente fuerza ácida dependiendo del tratamiento al que haya sido sometido el material. Por tanto se ha conseguido la modulación de la fuerza ácida para este tipo de materiales.

### **4. GERMANOSILICATOS**

También se han obtenidos a lo largo de esta tesis doctoral dos nuevas zeolitas en forma de silicogermanatos, denominadas ITQ-53 e ITQ-49, de poro ultragrande y medio, respectivamente.



# **Anexo 1**

## **Índice de tablas**



## **Capítulo 1.**

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE ALGUNAS ZEOLITAS ATENDIENDO A LA DIMENSIONALIDAD DE SU CANAL MICROPOROSO. ....	6
TABLA 2. CATIONES TETRALQUILFOSFONIO EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE ALGUNAS ZEOLITAS. ....	21

## **CAPÍTULO 3.**

TABLA 1. FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN DE LAS BANDAS DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA. ....	60
TABLA 2. PARÁMETROS DE RMN DE LOS NÚCLEOS TRATADOS EN ESTA TESIS DOCTORAL. ....	66
TABLA 3. CONDICIONES DE ADQUISICIÓN DE ESPECTROS DE PULSO SIMPLE. ....	66
TABLA 4. CONDICIONES DE ADQUISICIÓN DE ESPECTROS DE POLARIZACIÓN CRUZADA. ....	67
TABLA 5. VALORES DE PARÁMETROS EXPERIMENTO <sup>27</sup> AL-3QMAS MOSTRADO EN LA FIG.11. ....	71

## **CAPÍTULO 4.**

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL ADE. ....	77
TABLA 2. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE RMN DE <sup>1</sup> H. ....	78
TABLA 3. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE RMN DE <sup>13</sup> C. ....	79
TABLA 4. MULTIPLICIDAD Y CONECTIVIDADES DE CADA UNO DE LOS SITIOS CRISTALOGRAFICOS EN LA ZEOLITA RTH. ....	82
TABLA 5. CONDICIONES DE SÍNTESIS EMPLEANDO TRI-ISOPROPILMETILFOSFONIO COMO ADE. ....	83
TABLA 6. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS SIN CALCINAR Y CALCINADA DE SiO <sub>2</sub> -RTH. ....	85
TABLA 7. CONTENIDO EN P DE LOS MATERIALES. ....	87
TABLA 8. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS MATERIALES TRATADOS. ....	89
TABLA 9. RESULTADOS DE LA DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE <sup>29</sup> Si DE LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -RTH. ....	93
TABLA 10. SÍNTESIS LLEVADAS A CABO CON GE. ....	95
TABLA 11. COMPOSICIÓN EN ALUMINIO DE LOS GELES ESTUDIADOS. ....	98
TABLA 12. GELES PREPARADOS Y MATERIALES OBTENIDOS. ....	99
TABLA 13. DATOS DE LA SIMULACIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE <sup>29</sup> Si PARA LA MUESTRA AL-RTH-35. ..	102
TABLA 14. RELACIONES (Si/Al) DETERMINADAS MEDIANTE RMN DE <sup>29</sup> Si Y ANÁLISIS QUÍMICO PARA LOS MATERIALES ESTUDIADOS. ....	102
TABLA 15. CONTENIDO EN AL, P Y F DE LAS ZEOLITAS AL-RTH SINTETIZADAS. ....	103
TABLA 16. CANTIDADES DE AL Y F EN PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE AL-RTH ESTUDIADAS. ....	104
TABLA 17. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO <sup>27</sup> AL 3QMAS. ....	110
TABLA 18. PARÁMETROS CALCULADOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO <sup>27</sup> AL 3QMAS. ....	112
TABLA 19. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ZEOLITAS AL-RTH-15 TRATADA. ....	112
TABLA 20. ADSORCIÓN DE NH <sub>3</sub> A 100°C OBTENIDA PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITA AL-RTH ESTUDIADAS. ....	113

## **CAPÍTULO 5.**

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL ADE. ....	121
TABLA 2. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE RMN DE <sup>1</sup> H. ....	122
TABLA 3. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE <sup>13</sup> C. ....	123

TABLA 4. CONECTIVIDADES DE CADA UNO DE LOS SITIOS CRISTALOGRAFICOS EN LA ESTRUCTURA SAS. ....	127
TABLA 5. CONDICIONES DE SINTESIS Y MATERIALES OBTENIDOS. ....	128
TABLA 6. ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRAS SAS PURA SÍLICE. ....	131
TABLA 7. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO ( $\delta_r$ ) E INTENSIDAD RELATIVA DE LAS SEÑALES OBTENIDAS MEDIANTE LA DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS. ....	134
TABLA 8. ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRAS $\text{SiO}_2$ -SAS TRATADAS TÉRMICAMENTE. ....	136
TABLA 9. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE CRISTALIZACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITA ITE PURA SÍLICE. ....	139
TABLA 10. ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRA DE ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE. ....	140
TABLA 11. DESPLAZAMIENTO QUÍMICO ( $\delta_r$ ) E INTENSIDAD RELATIVA DE LAS SEÑALES OBTENIDAS MEDIANTE LA DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE. ....	142
TABLA 12. ANÁLISIS QUÍMICO ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE SIN CALCINAR Y TRATADA. ....	144
TABLA 13. COMPOSICIONES DE LOS GELES DE SÍNTESIS ESTUDIADOS INICIALMENTE. ....	146
TABLA 14. PRODUCTOS OBTENIDOS EN LOS GELES DE SÍNTESIS CON AL. ....	146
TABLA 15. COMPOSICIÓN DE LOS GELES ESTUDIADOS EN LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA AL-SAS. ....	148
TABLA 16. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ZEOLITAS AL-SAS SINTETIZADAS. ....	149
TABLA 17. RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS DISTINTAS MUESTRAS DE ZEOLITA AL-SAS TRAS LA ELIMINACIÓN DEL ADE. ....	151
TABLA 18. COMPOSICIÓN EN AL Y F DE CADA UNO DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS. ....	152
TABLA 19. COMPOSICIÓN DE LOS GELES ESTUDIADOS EN LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA AL-ITE. ....	155
TABLA 20. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS AL-ITE SINTETIZADAS. ....	156
TABLA 21. CONTENIDO EN AL Y F POR CELDA UNIDAD (C.U.) DE LAS ZEOLITAS AL-ITE OBTENIDAS. ....	157
TABLA 22. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS AL-ITE TRATADAS. ....	159
TABLA 23. ADSORCIÓN DE $\text{NH}_3$ (STP) OBTENIDA PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITA AL-ITE ESTUDIADAS. ....	160
TABLA 24. ADSORCIÓN DE $\text{NH}_3$ (STP) OBTENIDA PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITA AL-SAS ESTUDIADAS. ....	164
TABLA 25. CONTENIDO EN GE DE LOS GELES ESTUDIADOS. ....	165
TABLA 26. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ZEOLITAS GE-SAS OBTENIDAS. ....	167
TABLA 27. VALORES DE OCUPACIÓN Y PARÁMETROS DE CELDA DE LAS ZEOLITAS GE-SAS DETERMINADOS MEDIANTE EL ANÁLISIS DE RIETVELD DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS MATERIALES CALCINADOS. ....	168
TABLA 28. ANÁLISIS QUÍMICO DE ZEOLITAS GE-SAS. ....	170
TABLA 29. CONDICIONES DE SÍNTESIS ESTUDIADAS Y PRODUCTOS OBTENIDOS PARA EL GEL DE RELACIÓN (Si/Ge) = 1. ....	173
TABLA 30. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA ZEOLITA ITQ-53. ....	178
TABLA 31. ESTIMACIÓN DEL % DE ZEOLITA SAS EN ALGUNO DE LOS MATERIALES OBTENIDOS. ....	180

## **CAPÍTULO 6.**

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL ADE. ....	187
---	-----



TABLA 2. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE RMN DE $^1\text{H}$ .	188
TABLA 3. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE RMN DE $^{13}\text{C}$ .	189
TABLA 4. COMPOSICIÓN DE LOS DIFERENTES GELES ESTUDIADOS.	191
TABLA 5. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SIN CALCINAR.	193
TABLA 6. RESULTADOS DE LA DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF.	195
TABLA 7. ANÁLISIS QUÍMICO MATERIALES $\text{SiO}_2$ -STF.	198
TABLA 8. ANÁLISIS QUÍMICO MATERIALES $\text{SiO}_2$ -STF.	199
TABLA 9. SEÑALES OBTENIDAS TRAS LA DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.	201
TABLA 10. DATOS TEXTURALES DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SOMETIDA A LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.	202
TABLA 11. CONTENIDO EN AL DE LOS GELES DE SÍNTESIS ESTUDIADOS.	203
TABLA 12. CONDICIONES DE SÍNTESIS ESTUDIADAS.	204
TABLA 13. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ZEOLITAS STF CON DISTINTO CONTENIDO EN AL.	205
TABLA 14. VALORES DE $\delta_{\text{F1}}$ , $\delta_{\text{F2}}$ , $\delta_{\text{ISO}}$ Y $P_{\text{Q}}$ OBTENIDOS A PARTIR DE LA ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE $^{27}\text{Al}$ PARA CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-STF SIN CALCINAR.	209
TABLA 15. CONTENIDO EN AL Y F EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS.	211
TABLA 16. CÁLCULO DE LA RELACIÓN $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$ PARA LA ZEOLITA AL-STF(36.0) A PARTIR DE LA DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES OBSERVADAS EN EL ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ . <sup>[1]</sup>	213
TABLA 17. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ZEOLITAS AL-STF CALCINADAS Y POSTERIORMENTE LAVADAS CON UNA DISOLUCIÓN DE $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M.	215
TABLA 18. VALORES DE $\delta_{\text{F1}}$ , $\delta_{\text{F2}}$ , $\delta_{\text{ISO}}$ Y $P_{\text{Q}}$ OBTENIDOS A PARTIR DEL ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE $^{27}\text{Al}$ PARA CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-STF SIN CALCINAR.	218
TABLA 19. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS DIFERENTES ZEOLITAS AL-STF TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y POSTERIORMENTE LAVADAS.	222
TABLA 20. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO $^{27}\text{Al}$ 3QMAS.	225
TABLA 21. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO $^{27}\text{Al}$ 3QMAS DE LA ZEOLITA AL-STF TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y POSTERIORMENTE LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M.	226
TABLA 22. NÚMERO DE CENTROS ÁCIDOS Y TIPO EN CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-STF ESTUDIADAS MEDIANTE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA.	231
TABLA 23. NÚMERO DE CENTROS ÁCIDOS Y TIPO EN CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-STF ESTUDIADAS MEDIANTE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA.	234

## **CAPÍTULO 7.**

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL CATIÓN ORGÁNICO.	241
TABLA 2. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE RMN DE $^1\text{H}$ .	242
TABLA 3. DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE $^{13}\text{C}$ DEL ESPECTRO DEL ADE EN MEOD.	243
TABLA 4. PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA SÍNTESIS PURA SÍLICE.	244
TABLA 5. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SÍNTESIS PURA SÍLICE A BAJAS TEMPERATURAS.	246

TABLA 6. POSICIONES CRISTALOGRÁFICAS INDEPENDIENTES EN LA ZEOLITA ITQ-45 CALCINADA.....	247
TABLA 7. COORDENADAS ATÓMICAS, OCUPACIONES Y PARÁMETROS TERMALES DE LA ZEOLITA ITQ-45 ORTORRÓMBICA.....	248
TABLA 8. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA ZEOLITA SIN CALCINAR Y DEL DICACIÓN FOSFONIO. ....	252
TABLA 9. ANÁLISIS QUÍMICO DE UNA MUESTRA DE ZEOLITA ITQ-45 SIN CALCINAR Y TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA.....	255
TABLA 10. ANÁLISIS QUÍMICO DE UNA MUESTRA DE ZEOLITA ITQ-45 SIN CALCINAR Y DE LOS MATERIALES TRATADOS. ....	257
TABLA 11. CONECTIVIDADES ENTRE LOS DIFERENTES SITIOS T DE LA ZEOLITA ITQ-45 ‘ABIERTA’ Y ‘CERRADA’ DETERMINADAS A PARTIR DE LOS EXPERIMENTOS DE RESONANCIA DE DOBLE CUANTO DE <sup>29</sup> Si INADEQUATE.....	263
TABLA 12. PÁRAMETROS DE CELDA DE LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -ITQ-45 EN SU FORMA ORTORRÓMBICA Y MONOCLÍNICA. ....	267
TABLA 13. DATOS TEXTURALES DE LA ZEOLITA ITQ-45 TRATADA. (EL PRE-TRATAMIENTO HA SIDO REALIZADO A 400 °C Y VACÍO).....	268
TABLA 14. PROPORCIONES MOLARES DE AL Y H <sub>2</sub> O INTRODUCIDAS EN LOS GELES. ....	270
TABLA 15. SÍNTESIS LLEVADAS A CABO CON AL EN LOS GELES.....	270
TABLA 16. ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRAS AL-ITQ-45. ....	271
TABLA 17. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO <sup>27</sup> Al 3QMAS.....	274
TABLA 18. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS ITQ-45 (SAR) <sub>GEL</sub> = 25.3.....	276
TABLA 19. ANÁLISIS QUÍMICO MUESTRAS TRATADAS CON H <sub>2</sub> .....	277
TABLA 20. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO <sup>27</sup> Al 3QMAS.....	280
TABLA 21. PARÁMETROS OBTENIDOS A PARTIR DEL EXPERIMENTO <sup>27</sup> Al 3QMAS.....	282
TABLA 22. ANÁLISIS QUÍMICO ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y CALCINADA.....	284
TABLA 25. RELACIONES MOLARES (Si/Ti) DE LOS GELES PREPARADOS. ....	288
TABLA 26. COMPOSICIÓN DE LOS GELES PREPARADOS PARA LAS SÍNTESIS DE B/Ti-ITQ-45. ....	288
TABLA 25. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS DIFERENTES ZEOLITAS Ti/B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y TRAS DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS. ....	290
TABLA 26. COMPOSICIÓN DE LOS GELES PREPARADOS CON GERMANIO.....	293
TABLA 27. COORDENADAS ATÓMICAS, OCUPACIONES Y PARÁMETROS TERMALES DE LA ZEOLITA ITQ-49.	296
TABLA 28. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL ESPECTRO DE RESONANCIA DE <sup>19</sup> F DE LA ZEOLITA ITQ-49. .....	304
TABLA 29. VALORES DE (Si/Ge) <sub>D4R</sub> CALCULADOS A PARTIR DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS SEÑALES DE RESONANCIA DE <sup>19</sup> F DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITA ITQ-49 EN FUNCIÓN DE LA OCUPACIÓN DE GE EN LAS CAJAS EN LAS QUE SE SITUÁ EN F QUE PRODUCE LA SEÑAL A -9 PPM. ....	305

# **Anexo 2**

## **Índice de figuras**



## **Capítulo 1.**

FIG. 1. UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN SECUNDARIAS (SBUs).....	4
FIG. 2. DIÁMETRO DE PORO DE ALGUNAS ZEOLITAS. ....	5
FIG. 3. CURVA TÍPICA DE CRISTALIZACIÓN DE ZEOLITAS. ....	8
FIG. 4. PROCESO DE NUCLEACIÓN EN ZEOLITAS <sup>II</sup> . ....	9
FIG. 5. ESQUEMA GENERAL DE LA DEGRADACIÓN DE HOFMANN.....	12
FIG. 6. PRIMEROS CATIONES TETRALQUILAMONIO EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS. ....	20

## **Capítulo 3.**

FIG. 1. ESQUEMA GENERAL DE LA REACCIÓN DE $S_{N2}$ .....	39
FIG. 2 ESQUEMA DE LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE YODURO DE TRI-ISOPROPILMETILFOSFONIO. ....	41
FIG. 3. ESQUEMA DE SÍNTESIS DEL YODURO DE METILTRITERTBUTILFOSFONIO. ....	42
FIG. 4. ESQUEMA DE SÍNTESIS DEL YODURO DE 1,4-BIS-(TRI-ISOPROPILFOSFONIO)BUTANO. ....	43
FIG. 5. ESQUEMA DE SÍNTESIS DEL YODURO DE 1,4-BIS-(TRI-TERTBUTILFOSFONIO)BUTANO.....	43
FIG. 6. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL TETRAETILORTOSILICATO (TEOS).....	46
FIG. 7. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DEL ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO (IPA). ....	47
FIG. 8. PROGRAMA DE TEMPERATURA Y TIEMPO PARA LA CALCINACIÓN DE LOS DIFERENTES SÓLIDOS.....	50
FIG. 9. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}F$ DEL POLIMORFO C CON UN CONTENIDO EN FLÚOR DEL 1.27 % EN PESO. (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	67
FIG. 10. SECUENCIA DE DOS PULSOS DEL EXPERIMENTO MQMAS. ....	69
FIG. 11. EXPERIMENTO DE TRIPLE CUANTO DE $^{27}Al$ EJEMPLO. ....	70
FIG. 12. PULSO EMPLEADO EN EL EXPERIMENTO $^{29}Si$ INADEQUATE.....	71

## **Capítulo 4.**

FIG. 1. ESPECTRO DE RMN DE $^1H$ DEL ADE DISUELTO EN $D_2O$ .....	78
FIG. 2. ESPECTRO DE RMN DE $^{13}C$ DEL ADE DISUELTO EN $D_2O$ .....	79
FIG. 3. ESPECTRO DE RMN DE $^{31}P$ DEL ADE DISUELTO EN $D_2O$ .....	80
FIG. 4. PROCESO DE 'CONSTRUCCIÓN' DE LA ESTRUCTURA RTH. ....	81
FIG. 5. ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL DE LA ZEOLITA RTH. ....	81
FIG. 6. VISTA EN LAS TRES PROYECCIONES ESPACIALES DE LA CAVIDAD PRESENTE EN LA RTH. ....	82
FIG. 7. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ALGUNOS DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS GELES DE SÍNTESIS PREPARADOS. ....	83
FIG. 8. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTROS DE RMN DE $^{31}P$ DE (A) MATERIAL $SiO_2$ -RTH SIN CALCINAR Y (B) MATERIAL CALCINADO EN AIRE A $750^\circ C$ .....	84
FIG. 9. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X MUESTRAS $SiO_2$ -RTH (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE A $750^\circ C$ Y (C) LAVADA CON DISOLUCIÓN ACETATO AMÓNICO 3M. ....	86

FIG. 10. ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE LAS MUESTRAS (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y (C) LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M. LOS (*) INDICAN BANDAS DE ROTACIÓN. ....	86
FIG. 11. ESQUEMA DE REACCIÓN DE ELIMINACIÓN DEL ADE CON EL TRATAMIENTO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	87
FIG. 12. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADO EN AIRE A 750°C Y (C) TRATADO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	88
FIG. 13. ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE LOS MATERIALES (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADO EN AIRE A 750°C Y (C) TRATADO CON $\text{H}_2$ A 750°C. ....	88
FIG. 14. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE (A) $\text{SiO}_2$ -RTH CALCINADA EN AIRE Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA, Y B) DISTRIBUCIÓN DE PORO DE LA ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA DETERMINADA POR ADSORCIÓN DE AR. ....	90
FIG. 15. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -RTH SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	91
FIG. 16. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA MUESTRA DE $\text{SiO}_2$ -RTH SIN CALCINAR. (*) BANDAS DE ROTACIÓN. ....	92
FIG. 17. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -RTH SIN CALCINAR (A) EXPERIMENTAL (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES.....	92
FIG. 18. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -RTH AMPLIADO EN LA ZONA DE ESPECIES $\text{Q}^4$ .....	93
FIG. 19. ESPECTROS DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -RTH SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y (C) ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	94
FIG. 20. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL MATERIAL OBTENIDO A PARTIR DEL GEL DE RELACIÓN (Si/Ge) = 5 EN EL QUE SE INDICAN LOS PICOS CORRESPONDIENTES A LAS DIFERENTES FASES CRISTALINAS QUE APARECEN. ....	96
FIG. 21. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A 175°C A PARTIR DE CADA UNO DE LOS GELES PREPARADOS.....	96
FIG. 22. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A 150°C A PARTIR DE CADA UNO DE LOS GELES PREPARADOS.....	97
FIG. 23. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A 135°C A PARTIR DE CADA UNO DE LOS GELES PREPARADOS.....	97
FIG. 24. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ALGUNO DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS GELES ESTUDIADOS.....	99
FIG. 25. ESPECTROS DE RMN DE A) $^{13}\text{C}$ Y B) $^{31}\text{P}$ DE (A) ADE EN DISOLUCIÓN Y (B) MATERIAL AL-RTH-35. ....	100
FIG. 26. A) ESPECTROS DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LAS ZEOLITAS (A) AL-RTH-35, (B) AL-RTH-25 Y (C) AL-RTH-15. B) DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DEL MATERIAL AL-RTH-35 DONDE, (I) ESPECTRO EXPERIMENTAL, (II) ESPECTRO SIMULADO Y (III) DECONVOLUCIÓN DE LAS DIFERENTES SEÑALES. ....	101
FIG. 27. RESONANCIA DE $^{19}\text{F}$ DE LAS DIFERENTES AL-RTH SINTETIZADAS. ....	103
FIG. 28. VARIACIÓN DE LOS ÁTOMOS DE FLÚOR (F) Y ALUMINIO (AL) POR CELDA UNIDAD (C.U.) EN LAS AL-RUB-13 SINTETIZADAS. ....	104

FIG. 29. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X MATERIALES AL-RTH-25 Y B) ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA AL-RTH-25- (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) LAVADA CON DISOLUCIÓN DE $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M. ....	106
FIG. 30. ESQUEMA DEL POSIBLE PROCESO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LAS ESPECIES DE P CON EL LAVADO CON ACETATO AMÓNICO 3M. ....	106
FIG. 31. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA AL-RTH-35 (A) SIN CALCINAR, (B) TRATADA EN $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	107
FIG. 32. ESPECTROS DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE A) ZEOLITAS AL-RTH SIN CALCINAR Y B) ZEOLITAS CALCINADAS EN AIRE. ....	108
FIG. 33. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ 3QMAS DE LA ZEOLITA AL-RTH-15 CALCINADA.....	109
FIG. 34. ESPECTROS DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE LAS ZEOLITAS A) SIN CALCINAR Y B) TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. (A) AL-RTH-35, (B) AL-RTH-25 Y (C) AL-RTH-15.....	111
FIG. 35. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ 3QMAS DE LA ZEOLITA AL-RTH-15 TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	111
FIG. 36. ADSORCIÓN DE $\text{NH}_3$ DE LAS MUESTRAS DE AL-RTH TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y CALCINADAS EN AIRE.....	114
FIG. 37. PERFIL DE LA MASA $M/Z = 15$ DEL $\text{NH}_3$ EN EL ESPECTÓMETRO DEL MATERIAL AL-RTH-15 A) CALCINADO EN AIRE Y B) TRATADO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	115
FIG. 38. TEMPERATURAS DE LOS MÁXIMOS DE DESORCIÓN DE LAS ZEOLITAS AL-RTH A) CALCINADAS EN AIRE Y B) TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	116

## **Capítulo 5.**

FIG. 1. ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DEL ADE EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	121
FIG. 2. ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DEL ADE EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	122
FIG. 3. ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DEL TTMP EN $\text{D}_2\text{O}$ .....	123
FIG. 4. RELACIÓN ENTRE LA ZEOLITA RUB-13 Y LA ZEOLITA ITQ-3. ....	124
FIG. 5. SISTEMA DE CANALES DE LA ESTRUCTURA ITE. ....	124
FIG. 6. CAVIDAD DE LA ESTRUCTURA ITE. ....	125
FIG. 7. ADES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE STA-6 <sup>[3]</sup> Y DE SSZ-73. <sup>[4]</sup> ....	125
FIG. 8. ESTRUCTURA SAS DESCRITA EN FUNCIÓN DE LOS D6RS.....	126
FIG. 9. CAVIDAD FORMADA EN LA ESTRUCTURA SAS.....	126
FIG. 10. ESTRUCTURA SAS VISTA A TRAVÉS DE LOS DIFERENTES EJES CRISTALOGRAFICOS.....	127
FIG. 11. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS JUNTO A LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS ITE Y SAS. B) AMPLIACIÓN DEL DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X EN LA ZONA $2\theta = 7.5^\circ - 15^\circ$ . ....	128
FIG. 12. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS OBTENIDA A PARTIR DEL GEL CON RELACIÓN $(\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 10$ . ....	130
FIG. 13. ESPECTRO DE RMN DE A) $^{13}\text{C}$ Y B) $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	131

FIG. 14. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS. ....	132
FIG. 15. LOCALIZACIÓN DEL ANIÓN $\text{F}^-$ EN LOS DOBLES ANILLOS DE 6 (D6R) DE LA SAS. ....	132
FIG. 16. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS SIN CALCINAR (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES.....	133
FIG. 17. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) $\text{SiO}_2$ -SAS SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	135
FIG. 18. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS CALCINADA EN AIRE Y (C) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	135
FIG. 19. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE (A) ZEOLITA SAS CALCINADA EN AIRE Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. B) DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE MICROPORO PARA LA ZEOLITA SAS TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	138
FIG. 20. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DEL GEL 183. ....	139
FIG. 21. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	140
FIG. 22. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE SIN CALCINAR. ....	141
FIG. 23. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE SIN CALCINAR (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES.....	142
FIG. 24. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE CALCINADA Y (B) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE TRATADA EN $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	143
FIG. 25. ESPECTROS DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE CALCINADA Y (B) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE TRATADA EN $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	144
FIG. 26. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE (A) $\text{SiO}_2$ -ITE CALCINADA EN AIRE A $750^\circ\text{C}$ Y (B) $\text{SiO}_2$ -ITE TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. B) ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE $\text{Ar}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	145
FIG. 27. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ALGUNO DE LOS MATERIALES DE LA TABLA 13. ....	147
FIG. 28. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-SAS OBTENIDAS.....	148
FIG. 29. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA AL-SAS-30 SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	149
FIG. 30. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA AL-SAS-15 SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	150
FIG. 31. A) ESPECTROS DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LAS DIFERENTES ZEOLITAS SAS SINTETIZADAS Y B) VARIACIÓN DEL CONTENIDO EN F EN CADA MATERIAL EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO EN AL. ....	152
FIG. 32. ESPECTROS DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE LA ZEOLITA AL-SAS-30 (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	153
FIG. 33. ADES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE AL-ITQ-3 Y MU-14.....	154
FIG. 34. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LAS ZEOLITAS AL-ITE OBTENIDAS JUNTO AL DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE. ....	155
FIG. 35. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA AL-ITE SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	156



FIG. 36. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE LA ZEOLITA AL-ITE(25) Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LAS ZEOLITAS AL-ITE PREPARADAS JUNTO A LA DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITE. ....	157
FIG. 37. VARIACIÓN DEL CONTENIDO EN F DE LAS ZEOLITAS AL-ITE PREPARADAS EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO EN AL. ....	158
FIG. 38. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA AL-ITE SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE Y (C) ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	159
FIG. 39. CANTIDAD DE $\text{NH}_3$ ADSORBIDA DE LAS MUESTRAS DE AL-ITE (A) CALCINADAS EN AIRE Y (B) TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	161
FIG. 40. PERFIL DE LA MASA $m/z = 15$ DEL $\text{NH}_3$ EN EL ESPECTÓMETRO DE LA ZEOLITA AL-ITE CON $(\text{Si}/\text{Al}) = 26.3$ A) CALCINADO EN AIRE Y B) TRATADO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	162
FIG. 41. TEMPERATURAS DE LOS MÁXIMOS DE DESORCIÓN DE A) ZEOLITA AL-ITE CALCINADA EN AIRE Y B) ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	163
FIG. 42. A) CANTIDAD DE $\text{NH}_3$ (STP) ADSORBIDO POR CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-SAS TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. B) PERFIL DE MASAS ( $m/z$ ) = 15 PARA CADA UNA DE LAS ZEOLITA AL-SAS. ....	165
FIG. 43. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS JUNTO CON ALGUNA DE LAS GE-SAS SINTETIZADAS. (*) PICO CORRESPONDIENTE A LA ESTRUCTURA ITE. ....	166
FIG. 44. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LAS ZEOLITAS GE-SAS CALCINADAS. ....	167
FIG. 45. VARIACIÓN DE VALOR DE LOS PARÁMETROS DE CELDA A Y C EN LAS ZEOLITAS SAS EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO EN GE DE LOS MATERIALES. ....	168
FIG. 46. MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA SAS AL AUMENTAR EL CONTENIDO EN GE. ....	169
FIG. 47. OCUPACIÓN POR GE DE CADA UNA DE LAS DOS POSICIONES CRISTALOGRÁFICAS DE LA ZEOLITA SAS OBTENIDA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE RIETVELD DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LOS MATERIALES CALCINADOS. ....	169
FIG. 48. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA GE-SAS-5 Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	170
FIG. 49. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS JUNTO A DOS MATERIALES GE-SAS. ....	171
FIG. 50. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE ALGUNA DE LAS ZEOLITAS $\text{GeO}_2$ -SAS JUNTO AL ESPECTRO DE RMN DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -SAS. ....	172
FIG. 51. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DEL GEL MH155. ....	173
FIG. 52. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X MATERIALES FASE NUEVA CON INTERCRECIMIENTO SAS (*). ....	174
FIG. 53. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES CON ZEOLITA ITQ-53 PURA. ....	174
FIG. 54. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-53 SIN CALCINAR JUNTO AL REFINAMIENTO DE RIETVELD DE LA MISMA. SE MUESTRAN LOS PATRONES DE DRX OBSERVADO (AZUL) Y CALCULADO, INCLUYÉNDOSE LAS DIFERENCIAS ENTRE AMBOS. LAS PEQUEÑAS MARCAS DEBAJO DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN INDICAN LAS POSICIONES DE LAS REFLEXIONES DE BRAGG. ....	175
FIG. 55. A) LÁMINA DE ZEOLITA ITQ-53 VISTA A LO LARGO DEL EJE C Y B) ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL DE LA ZEOLITA ITQ-53 VISTA A LO LARGO DEL EJE A (SE REMARCAN LOS D3RS). ....	176
FIG. 56. A) ISOTERMA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE LA ZEOLITA ITQ-53 CALCINADA Y B) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE MICROPORO DE LA ZEOLITA ITQ-53 CALCINADA. ....	177

FIG. 57. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA ITQ-53 SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	178
FIG. 58. A) REGIÓN DEL DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X COMPRENDIDA ENTRE $2\theta = 5^\circ$ Y $15^\circ$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE MATERIALES CON DIFERENTE PROPORCIÓN DE ZEOLITA SAS. LOS TIEMPOS DE CRISTALIZACIÓN SON: (A) 1 DÍA, (B) 3 DÍAS, (C) 5 DÍAS Y (D) 7 DÍAS. ....	179
FIG. 59. ESPECTROS DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-53 SIN CALCINAR (A) ESPECTRO BD (B) ESPECTRO DE POLARIZACIÓN CRUZADA ( $\text{H} \rightarrow \text{Si}$ ) Y (C) ESPECTROS DE POLARIZACIÓN CRUZADA ( $\text{F} \rightarrow \text{Si}$ ) .....	181
FIG. 60. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA ITQ-53 SIN CALCINAR. ....	182

## **Capítulo 6.**

FIG. 1. ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DEL DICATIÓN ORGÁNICO EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	187
FIG. 2. ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DEL DICATIÓN EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	188
FIG. 3. ESPECTRO DE $^{31}\text{P}$ RMN DEL DICATIÓN EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	189
FIG. 4. ALTERNANCIA ENTRE CANALES DE 10MR Y 18MR EN LA ESTRUCTURA STF. ....	190
FIG. 5. CATIÓN DMABO EMPLEADO EN LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-9. ....	191
FIG. 6. DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS EMPLEANDO UNA RELACIÓN ( $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) IGUAL A 7 EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS (A) $175^\circ\text{C}$ , (B) $150^\circ\text{C}$ Y (C) $135^\circ\text{C}$ . ....	192
FIG. 7. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	193
FIG. 8. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SIN CALCINAR (A) ESPECTRO EXPERIMENTAL, (B) ESPECTRO SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	194
FIG. 9. POSIBLE ESQUEMA DE COMPENSACIÓN DE CARGA MEDIANTE GRUPOS SILOXI ( $-\text{SiO}^-$ ) Y FLUORURO ( $\text{F}^-$ ) DEL ADE. ....	195
FIG. 10. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SIN CALCINAR (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADA Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	196
FIG. 11. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE A $750^\circ\text{C}$ Y (C) LAVADA CON $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M. ....	197
FIG. 12. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE (A) ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE Y (C) ZEOLITA LAVADA CON DISOLUCIÓN DE $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M. ....	198
FIG. 13. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF (A) SIN CALCINAR Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	199
FIG. 14. ESPECTROS DE $^{29}\text{Si}$ MAS RMN DE (A) MATERIAL SIN CALCINAR Y (B) MATERIAL TRATADO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	200
FIG. 15. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -STF TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADA Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	200

FIG. 16. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N <sub>2</sub> DE (A) ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -STF CALCINADA EN AIRE, (B) LAVADA CON ACETATO DE AMÓNIO 3M Y (C) TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA Y B) ADSORCIÓN DE AR DE LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -STF TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA. ....	202
FIG. 17. DIMENSIONES DEL CANAL DE LA ZEOLITA STF. ....	203
FIG. 18. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS MATERIALES OBTENIDOS CON DIFERENTES CONTENIDOS EN AL JUNTO AL DE LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -STF. ....	205
FIG. 19. ESPECTRO DE RESONANCIA DE A) <sup>13</sup> C Y B) <sup>31</sup> P DE (A) ZEOLITA AL-STF SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN. ....	206
FIG. 20. ESPECTRO DE RMN DE <sup>27</sup> AL DE LAS ZEOLITAS AL-STF SIN CALCINAR OBTENIDAS. ....	207
FIG. 21. ESPECTROS DE TRIPLE CUANTO DE <sup>27</sup> AL(3QMAS) DE LAS ZEOLITAS AL-STF SIN CALCINAR, LA RELACIÓN (Si/Al) EN CADA UNA DE ELLAS ES: (A) 48.0, (B) 36.0, (C) 24.4 Y (D) 14.5. ....	208
FIG. 22. ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE <sup>27</sup> AL AMPLIADO EN LA ZONA F1 = 70 – 30 PPM Y F2 = 70 – 30 PPM. ....	209
FIG. 23. ESPECTRO DE RESONANCIA DE <sup>19</sup> F DE ALGUNA DE LAS ZEOLITAS AL-STF SIN CALCINAR OBTENIDAS JUNTO AL DE LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -STF SIN CALCINAR. ....	211
FIG. 24. VARIACIÓN DEL CONTENIDO EN AL Y F TEÓRICO (- · -) Y EXPERIMENTAL (-●-) EN LA ZEOLITA SiO <sub>2</sub> -STF Y EN LOS DIFERENTES MATERIALES AL-STF OBTENIDOS. ....	212
FIG. 25. ESPECTRO DE RESONANCIA DE <sup>29</sup> Si DE LA ZEOLITA AL-STF(36.0) SIN CALCINAR (A) EXPERIMENTAL, (B) SIMULADA Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	213
FIG. 26. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RMN DE <sup>31</sup> P DE (A) ZEOLITA AL-STF-35 SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y (C) ZEOLITA LAVADA CON DISOLUCIÓN DE NH <sub>4</sub> Ac 3M. ....	215
FIG. 27. ESPECTRO DE RMN DE <sup>27</sup> AL DE (A) ZEOLITA AL-STF-35 SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y (C) ZEOLITA LAVADA CON DISOLUCIÓN DE NH <sub>4</sub> Ac 3M. ....	216
FIG. 28. ESPECTRO DE RMN DE TRIPLE CUANTO DE <sup>27</sup> AL (3QMAS) DE LA ZEOLITA AL-STF CALCINADA EN AIRE A 750 °C. ....	217
FIG. 29. ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE <sup>27</sup> AL DE LA ZEOLITA AL-STF LAVADA CON DISOLUCIÓN DE ACETATO AMÓNICO 3M. ....	218
FIG. 30. POSIBLES ESPECIES DE Al(VI) PRESENTES EN LA ZEOLITA AL-STF CALCINADA <sup>[21]</sup> . ....	219
FIG. 31. POSIBLE REACCIÓN DE DESPOLIMERIZACIÓN, PROVOCADA POR EL LAVADO CON ACETATO AMÓNICO, DE LAS ESPECIES DE FÓSFORO QUE INTERACCIONAN CON LOS ÁTOMOS DE ALUMINIO OCTAÉDRICO EN LA ZEOLITA AL-STF CALCINADA. ....	220
FIG. 32. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RMN DE <sup>31</sup> P DE (A) ZEOLITA AL-STF SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA Y (C) ZEOLITA LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M TRAS EL TRATAMIENTO CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA. ....	221
FIG. 33. ESPECTRO DE RMN DE <sup>27</sup> AL DE (A) ZEOLITA AL-STF(26.1) SIN CALCINAR, (B) ZEOLITA TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA Y (C) ZEOLITA LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M. ....	223
FIG. 34. ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE <sup>27</sup> AL DE LA ZEOLITA AL-STF-25 TRATADA CON H <sub>2</sub> A ALTA TEMPERATURA. ....	224

FIG. 35. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ (3QMAS) DE LA ZEOLITA AL-STF-25 TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y LAVADA CON ACETATO DE AMONIO 3M. ....	225
FIG. 36. ESPECTROS DE IR DESPUÉS DEL TRATAMIENTO A 400 °C Y VACÍO DE LA ZEOLITA AL-STF A) CALCINADA EN AIRE A 750 °C, B) LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M, C) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y D) LAVADA CON ACETATO DE AMONIO 3M TRAS SER TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	227
FIG. 37. ESPECTROS DE IR DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA DIFERENCIA ENTRE EL ESPECTRO A (400°C Y VACÍO) Y EL DE 250°C EN LA REGIÓN DE OH DE LAS ZEOLITAS AL-STF A) TRATADAS CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y B) ZEOLITAS CALCINADAS-LAVADAS CON ACETATO AMÓNICO 3M. SIENDO: (A) $\text{SiO}_2$ -STF, (B) AL-STF-50, (C) AL-STF-35 Y (D) AL-STF-15.....	229
FIG. 38. ESPECTRO DE IR DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA EN LA REGIÓN DE OH DE LA ZEOLITA AL-STF (14.5) A) ZEOLITA CALCINADA EN AIRE Y B) LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M. LOS ESPECTROS SE CORRESPONDEN CON (A) PRE-TRATAMIENTO A 400 °C Y VACÍO, (B) ADSORCIÓN DE PIRIDINA A 250 °C Y (C) DIFERENCIA ENTRE AMBOS ESPECTROS. ....	230
FIG. 39. ESPECTRO DE IR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA DE LA ZEOLITA AL-STF (Si/Al = 14.5) A) CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y B) LAVADA CON ACETATO DE AMONIO 3M; SIENDO (A) DESORCIÓN A 250°C, (B) DESORCIÓN A 350°C Y (C) DESORCIÓN A 400°C. ....	231
FIG. 40. ESPECTRO DE IR DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE PIRIDINA EN LA REGIÓN DE OH DE LA ZEOLITA AL-STF (14.5) A) ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y POSTERIORMENTE LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M. LOS ESPECTROS SE CORRESPONDEN CON (A) PRE-TRATAMIENTO A 400 °C Y VACÍO, (B) ADSORCIÓN DE PIRIDINA A 250 °C Y (C) DIFERENCIA ENTRE AMBOS ESPECTROS.....	232
FIG. 41. ESPECTRO DE IR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA DE LA ZEOLITA AL-STF-15 A) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y POSTERIORMENTE LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M; SIENDO (A) DESORCIÓN A 250°C, (B) DESORCIÓN A 350°C Y (C) DESORCIÓN A 400°C.....	233

## **CAPÍTULO 7.**

FIG. 1. ESPECTRO DE RMN DE $^1\text{H}$ DEL ADE EN MEOD. (*) METANOL.....	242
FIG. 2. ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ DEL ADE EN DISOLUCIÓN DE MEOD. ....	242
FIG. 3. ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DEL ADE EN $\text{D}_2\text{O}$ . ....	243
FIG. 4. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS A PARTIR DEL GEL DE SÍNTESIS PURA SÍLICE 192. ....	245
FIG. 5. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS SÓLIDOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DEL GEL DE SÍNTESIS CON RELACIÓN $(\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2) = 3.5$ .....	246
FIG. 6. A) DODECAEDRO DISTORSIONADO DE LA ITQ-45. B) PROCESO DE CONSTRUCCIÓN DE LAS UNIDADES ESTRUCTURALES DE LA ZEOLITA ITQ-45.....	249
FIG. 7. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-45 VISTA A TRAVÉS DE LOS DIFERENTES EJES CRYSTALOGRAFICOS.250	

FIG. 8. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA ZEOLITA ITQ-45 OBSERVADO (CÍRCULOS) Y CALCULADO, INCLUYÉNDOSE LAS DIFERENCIAS ENTRE AMBOS (PARTE INFERIOR). LAS PEQUEÑAS MARCAS DEBAJO DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN INDICAN LAS POSICIONES DE LAS REFLEXIONES DE BRAGG.....	250
FIG. 9. ESPECTROS DE RMN DE A) $^{13}\text{C}$ Y B) $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) ADE $^{2+}$ EN DISOLUCIÓN DE MeOD.....	252
FIG. 10. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 SIN CALCINAR.....	253
FIG. 11. ESPECTRO DE RMN DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITQ-45 SIN CALCINAR (A) RECUPERADA TRAS UN LAVADO, (B) TRAS 2 LAVADOS Y (C) TRAS 3 LAVADOS CON $\text{H}_2\text{O}$ A $80^\circ\text{C}$ .....	254
FIG. 12. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) ZEOLITA TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	255
FIG. 13. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) SIN CALCINAR Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	256
FIG. 14. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) SIN CALCINAR (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) LAVADA CON $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M.....	257
FIG. 15. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE Y (C) CALCINADA Y LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M.....	258
FIG. 16. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) CALCINADA, (B) LAVADA CON $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M Y (C) CALCINADA NUEVAMENTE A $750^\circ\text{C}$ .....	259
FIG. 17. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) CALCINADA EN AIRE, (B) LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M Y (C) ZEOLITA ITQ-45 NUEVAMENTE CALCINADA EN AIRE.....	260
FIG. 18. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 A) CALCINADA-LAVADA Y B) ZEOLITA CALCINADA TRAS EL LAVADO, SIENDO: (A) ESPECTRO BD Y (B) ESPECTRO DE POLARIZACIÓN CRUZADA (PC) DE $^1\text{H}$ A $^{29}\text{Si}$ .....	261
FIG. 19. ESPECTRO DE RMN DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA Y (B) POSTERIORMENTE LAVADA CON DISOLUCIÓN DE $\text{NH}_4\text{Ac}$ 3M A $90^\circ\text{C}$ .....	262
FIG. 20. EXPERIMENTO DE DOBLE CUANTO DE $^{29}\text{Si}$ INADEQUATE DE LA ZEOLITA ITQ-45 CALCINADA EN AIRE A $750^\circ\text{C}$ Y LAVADA CON ACETATO ('ABIERTA').....	264
FIG. 21. EXPERIMENTO DE DOBLE CUANTO DE $^{29}\text{Si}$ INADEQUATE DE LA ZEOLITA ITQ-45 CALCINADA/LAVADA CON ACETATO/CALCINADA ('CERRADA').....	265
FIG. 22. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LA ZEOLITA ITQ-45 ORTORRÓMBICA (LÍNEA AZUL) Y DE LA ZEOLITA ITQ-45 MONOLÍNICA (LÍNEA ROJA).....	266
FIG. 23. ESQUEMA DE TRATAMIENTOS DE LA ZEOLITA $\text{SiO}_2$ -ITQ-45 CONDUCENTES AL CAMBIO DE SIMETRÍA (ORTO-MONO).....	267
FIG. 24. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE LA ZEOLITA ITQ-45 (A) CALCINADA Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. B) ADSORCIÓN DE AR DE LA ZEOLITA ITQ-45 TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA.....	269
FIG. 25. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE SÓLIDOS RECUPERADOS DE SÍNTESIS DE GELES CON AL.....	271
FIG. 26. A) ESPECTRO DE RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA AL-ITQ-45 (Si/Al) = 35 SIN CALCINAR (B) ADE EN DISOLUCIÓN DE $\text{D}_2\text{O}$ .....	272

FIG. 27. ESPECTROS DE $^{27}\text{Al}$ MAS RMN DE LAS MUESTRAS DE AL-ITQ-45 SIN CALCINAR CON (Si/Al) EN EL GEL DE (A) 50 (B) 35 Y (C) 25. ....	273
FIG. 28. EXPERIMENTO $^{27}\text{Al}$ 3QMAS RMN DE LA ZEOLITA AL-ITQ-45-25 SIN CALCINAR. ....	274
FIG. 29. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE LA ZEOLITA AL-ITQ-45 DE RELACIÓN (Si/Al = 25) (A) SIN CALCINAR, (B) CALCINADA EN AIRE A 750 °C Y (C) LAVADA CON ACETATO AMÓNICO 3M. ....	276
FIG. 30. A) DIFRACTOGRAMAS Y B) ESPECTROS DE $^{31}\text{P}$ MAS RMN DE (A) ZEOLITA AL-ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	277
FIG. 31. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-ITQ-45 CALCINADAS OBTENIDAS A PARTIR DE LOS GELES CON RELACIÓN (Si/Al) <sub>GEL</sub> DE (A) 25, (B) 35 Y (C) 50. ....	279
FIG. 32. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE CADA UNA DE LAS ZEOLITAS AL-ITQ-45 CALCINADAS Y POSTERIORMENTE LAVADAS CON ACETATO AMÓNICO 3M, LA RELACIÓN (Si/Al) <sub>GEL</sub> DE LOS GELES DE PARTIDA ERA: (A) 25, (B) 35 Y (C) 50. ....	279
FIG. 33. ESPECTRO DE TRIPLE CUANTO DE $^{27}\text{Al}$ DE LA ZEOLITA AL-ITQ-45 LAVADA CON DISOLUCIÓN DE ACETATO AMÓNICO 3M DE RELACIÓN (Si/Al) <sub>GEL</sub> = 25. ....	280
FIG. 34. ESPECTRO DE RMN DE $^{27}\text{Al}$ DE LA ZEOLITA AL-ITQ-45 RELACIÓN (Si/Al) = 25 (A) SIN CALCINAR Y (B) TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	281
FIG. 35. ESPECTRO DE RESONANCIA DE TRIPLE CUANTO DE $^{27}\text{Al}$ DE LA ZEOLITA AL-ITQ-45 TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	282
FIG. 36. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LA ZEOLITA B-ITQ-45 OBTENIDA (A) 135 °C Y (B) 125 °C EL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN FUE DE 12 DÍAS PARA AMBOS MATERIALES. ....	283
FIG. 37. A) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{13}\text{C}$ Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN DE MeOD. ....	284
FIG. 38. A) DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X Y B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) ZEOLITA B-ITQ-45 CALCINADA EN AIRE. ....	285
FIG. 39. A) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{29}\text{Si}$ DE (A) ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) ZEOLITA B-ITQ-45 CALCINADA. B) ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR. ....	286
FIG. 40. ESPECTROS DE RESONANCIA DE $^{11}\text{B}$ DE A) ZEOLITA B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y B) ZEOLITA B-ITQ-45 CALCINADA EN AIRE SIENDO (A) ESPECTRO EXPERIMENTAL, (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	287
FIG. 41. A) DIFRACTOGRAMAS DE LAS DIFERENTES ZEOLITAS OBTENIDAS CON RELACIÓN VARIABLE DE Ti Y B. B) DIFRACTOGRAMA DE (A) Ti/B-ITQ-45 SIN CALCINAR Y (B) Ti/B-ITQ-45 TRATADA CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA. ....	289
FIG. 42. ESPECTRO DE RMN DE A) $^{13}\text{C}$ Y B) $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA Ti/B-ITQ-45 Y (B) ADE. ....	290
FIG. 43. ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{11}\text{B}$ DE LA ZEOLITA Ti/B-ITQ-45 SIN CALCINAR. ....	291
FIG. 44. ESPECTROS DE UV-VISIBLE DE A) ZEOLITA Ti/B-ITQ-45 SIN CALCINAR CON UN CONTENIDO EN Ti DE (A) 1.3 % (B) 3.4 % (C) 3.9 % Y B) MATERIAL SIN CALCINAR Y TRATADO CON $\text{H}_2$ A ALTA TEMPERATURA DE Ti/B-ITQ-45 CON UN 3.4 % EN Ti. ....	292

FIG. 45. DIFRACTOGRAMAS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS GELES DE RELACIÓN (Si/Ge) 5 Y 3.5. A) DIFRACTOGRAMA COMPLETO Y B) RANGO $2\theta = 5^\circ - 12.5^\circ$ . (*) PICOS DE DIFRACCIÓN CORRESPONDIENTES A LA ZEOLITA ITQ-45. ....	294
FIG. 46. DIFRACTOGRAMAS ZEOLITA ITQ-49 (A) GEL CON (Si/Ge) = 5 Y (B) GEL CON (Si/Ge) = 3.5. ....	295
FIG. 49. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA ZEOLITA ITQ-49 CALCINADA A $650^\circ\text{C}$ JUNTO AL REFINAMIENTO DE RIETVELD DE LA MISMA. SE MUESTRAN LOS PATRONES DE DRX OBSERVADO (CÍRCULOS) Y CALCULADO, INCLUYÉNDOSE LAS DIFERENCIAS ENTRE AMBOS. LAS PEQUEÑAS MARCAS DEBAJO DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN INDICAN LAS POSICIONES DE LAS REFLEXIONES DE BRAGG. ....	297
FIG. 48. FORMACIÓN DE LA SUPERCAJA DE LA ZEOLITA ITQ-49. ....	298
FIG. 49. ENSAMBLAJE DE LAS DIFERENTES UNIDADES DE LA QUE ESTÁ COMPUESTA LA ZEOLITA ITQ-49. ..	299
FIG. 50. ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA ITQ-49 VISTA A TRAVÉS DE LOS DIFERENTES EJES CRISTALOGRAFICOS. .....	299
FIG. 51. SISTEMA DE CANALES EN LA ZEOLITA ITQ-49. ....	300
FIG. 52. A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE $\text{N}_2$ DE LA ZEOLITA ITQ-49 B) DISTRIBUCIÓN DE PORO DE LA ZEOLITA ITQ-49 OBTENIDA POR ADSORCIÓN DE AR A $-186^\circ\text{C}$ . ....	301
FIG. 53. A) RMN DE $^{13}\text{C}$ Y B) RMN DE $^{31}\text{P}$ DE (A) ZEOLITA ITQ-49 SIN CALCINAR Y (B) ADE EN DISOLUCIÓN DE MEOD. ....	302
FIG. 54. ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{29}\text{Si}$ DE LA ZEOLITA ITQ-49 SIN CALCINAR. ....	303
FIG. 55. ESPECTROS DE ESPECTRO DE RESONANCIA DE $^{19}\text{F}$ DE LA ZEOLITA ITQ-49 OBTENIDA A PARTIR DE GELES CON RELACIÓN (Si/Ge) <sub>GEL</sub> DE A) 5 Y B) 3.5. SIENDO (A) ESPECTRO EXPERIMENTAL, (B) SIMULADO Y (C) DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES. ....	303
FIG. 56. PORCENTAJE DE OCUPACIÓN POR GE DE CADA UNO DE LOS SITIOS T DE LA ZEOLITA ITQ-49. ....	305





# **Anexo 3**

**Resúmenes**



## RESUMEN

La presente tesis doctoral se enmarca en el campo de la síntesis de materiales microporosos (zeolitas) con posibles aplicaciones industriales. Debido a su alta estabilidad térmica y química, y a las dimensiones moleculares de sus canales, las zeolitas tienen muy diversas aplicaciones industriales, tales como en catálisis, separación de gases, biomedicina, electrónica...

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio de cationes tetraalquilfosfonio ( $R_4P^+$ ) como Agentes Directores de Estructura (ADEs) en la síntesis de zeolitas, y, de este modo, ampliar el espectro de cationes orgánicos empleados en la preparación de zeolitas, el cual está dominado por las sales de amonio cuaternarias como principales ADEs empleados.

El procedimiento experimental ha consistido en la preparación de los cationes fosfonio, el estudio de condiciones de cristalización de zeolitas en presencia de estos cationes y, finalmente, la caracterización exhaustiva de los sólidos obtenidos mediante distintas técnicas espectroscópicas. También se han estudiado y caracterizado zeolitas a las que se ha incorporado heteroátomos con propiedades catalíticas (Al, B, Ge, Ti,...).

El fin último de este trabajo es sintetizar nuevos materiales microporosos con posible aplicabilidad a nivel industrial.



## ABSTRACT

This thesis is focused in the field of synthesis of new microporous materials (zeolites) with potential industrial applications. Zeolites have a wide spectrum of applications in catalysis, gas separation, biomedical, electronics... due to their thermal and chemical stability and the molecular dimensions of their channels.

The main objective of this thesis is the study of phosphonium cations ( $R_4P^+$ ) as new Structure Directing Agents (SDAs) for the zeolite synthesis. Thus, broadening the range of organic cations employed in the preparation of zeolites, which up to now, is dominated by quaternary ammonium salts as de main SDAs.

The experimental procedure involves the preparation of phosphonium cations, the study of the influence of  $PR_4^+$  during zeolite crystallization conditions in the presence of these cations and finally, the comprehensive characterization of the zeolites by using a serie of spectroscopic techniques. The zeolite materials have been obtained as heteroatom substituted-zeolites (Al, B, Ge, Ti...) and then, the corresponding acid or redox properties have been characterized.

The ultimate goal of this work is to synthesize new microporous materials with potential applicability in industry.



## RESUM

La present tesi doctoral és emmarca en el camp de la síntesi de materials microporosos (zeolites) amb possibles aplicacions industrials. A causa de la seua alta estabilitat tèrmica i química, i a les dimensions moleculars dels seus canals, les zeolites tenen molt diverses aplicacions industrials, com ara en catàlisi, separació de gasos, biomedicina, electrònica...

L'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral és l'estudi de cations tetraalquilfosfoni ( $R_4P^+$ ) com a Agents Directors d'Estructura (ADEs) en la síntesi de zeolites, i, d'aquesta manera, ampliar l'espectre de cations orgànics empleats en la preparació de zeolites, el qual està dominat per les sals d'amoni quaternàries com a principals ADEs empleats.

El procediment experimental ha consistit en la preparació dels cations fosfoni, l'estudi de condicions de cristal·lització de zeolites en presència d'aquests cations i, finalment, la caracterització exhaustiva dels sòlids obtinguts per mitjà de distintes tècniques espectroscòpiques. També s'han estudiat i caracteritzat zeolites a les quals s'ha incorporat heteroàtoms amb propietats catalítiques (Al, B, Ge, Ti,...).

El fi últim d'aquest treball és sintetitzar nous materials microporosos amb possible aplicabilitat a nivell industrial.