



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA

SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES ZEOLÍTICOS EMPLEANDO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA FOSFORADOS

MEMORIA

Presentada por:

Raquel Simancas Coloma

Dirigida por:

Prof. Fernando Rey García

para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Valencia, junio 2015

RESUMEN

Las zeolitas son sólidos inorgánicos microporosos formados por tetraedros TO_4 (T=Si, Ge, Al, B, Ti, etc.) que comparten sus vértices dando lugar a canales y cavidades de dimensiones moleculares. El control de la composición de los sólidos, así como de la forma y tamaño de los poros, hacen que las zeolitas posean propiedades muy interesantes para un amplio rango de aplicaciones, especialmente en procesos de adsorción, separación y catálisis.

La presente tesis doctoral se centra en la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas empleando como agentes directores de estructura compuestos que contienen fósforo (bases de fosfaceno y cationes aminofosfonio), explorando la influencia de los cationes orgánicos en la cristalización de nuevas estructuras zeolíticas.

Las bases de fosfaceno y cationes aminofosfonio empleados en este trabajo han permitido obtener zeolitas con nuevas estructuras cristalinas (ITQ-45, ITQ-52 e ITQ-58), así como desarrollar nuevas rutas de síntesis de zeolitas conocidas ampliando el rango de composiciones (DON, RTH, ITE, STF) y obtener por primera vez el análogo sintético (ITQ-47) de la zeolita natural boggsita (BOG).

El tratamiento térmico de los sólidos obtenidos utilizando agentes directores de estructura fosforados conduce a la formación de especies de fósforo oxidadas extra-red que quedan alojadas en los canales y cavidades de las zeolitas. La presencia de estas especies extra-red provoca modificaciones en la capacidad de adsorción de los materiales, mientras que en el caso de las zeolitas en forma aluminosilicato, además se produce una interacción de las especies de fósforo con los centros de aluminio de la estructura, disminuyendo la fortaleza ácida de las zeolitas y aumentando la estabilidad hidrotérmica de los centros ácidos asociados a la presencia de aluminio.

Finalmente, el uso de agentes directores de estructura fosforados ha permitido incorporar especies de fósforo en zeolitas de poro pequeño (8R) por primera vez.

ABSTRACT

Zeolites are microporous inorganic solids formed by tetrahedra TO_4 (T=Si, Ge, Al, B, Ti, etc.) that share their vertexes forming channels and cavities of molecular dimensions. The control of the solid compositions, as well as shape and size of the pores, makes zeolites very interesting materials for a wide range of applications, especially for processes of adsorption, separation and catalysis.

This thesis is focused on the synthesis of new zeolitic structures using phosphorus containing compounds as structure directing agents (phosphazene bases and aminophosphonium cations), exploring the influence of the organic cations in the crystallization of new zeolitic structures.

The phosphazene bases and aminophosphonium cations used in this work have yielded to zeolites with new crystalline structures (ITQ-45, ITQ-52, ITQ-58), as well as have developed new routes of synthesis of already known zeolites, but broadening their range of compositions (DON, RTH, ITE, STF), and these have allowed obtaining the synthetic analogue (ITQ-47) of the natural zeolite boggsite (BOG) by first time.

The thermal decomposition of the phosphorus containing structure directing agents entrapped inside of the zeolites yields to the formation of extra-framework phosphorous species that remain inside the channels and cavities of the zeolites. The presence of these extra-framework species involves modifications in the adsorption capacity of the materials. While in the case of the aluminosilicate zeolites, the interaction between phosphorous species and aluminium sites of the structure decreases the acid strength of the zeolites and increases the hydrothermal stability of the acid sites associated to the presence of aluminium.

Finally, the use of phosphorus containing structure directing agents has allowed the incorporation of phosphorous species in small pore zeolites (8R) by first time.

RESUM

Les zeolites són sòlids inorgànics microporosos formats per tetraedres TO_4 (T=Si, Ge, Al, B, Ti, etc.) que comparteixen els seus vèrtex donant lloc a canals i cavitats de dimensions moleculars. El control de la composició dels sòlids, així com de la forma i mida dels porus, fan que les zeolites posseïsquen propietats molt interessants per a un ampli rang d'aplicacions, especialment en processos d'adsorció, separació i catàlisi.

La present tesi doctoral es centra en la síntesi de noves estructures zeolítiques emprant com agents directors d'estructura compostos que continguin fòsfor (bases de fosfazè i cations aminofosfoni), explorant la influència dels cations orgànics en la cristallització de noves estructures zeolítiques. Les bases de fosfazè i cations aminofosfoni emprats en aquest treball han permès obtenir zeolites amb noves estructures cristal·lines (ITQ-45, ITQ-52 e ITQ-58), així com desenvolupar noves rutes de síntesi de zeolites conegudes ampliant el rang de composicions (DON, RTH, ITE, STF) i obtenir per primera vegada l'anàleg sintètic (ITQ-47) de la zeolita natural boggsita (BOG).

El tractament tèrmic dels sòlids obtinguts utilitzant agents directors d'estructura fosforats condueix a la formació d'espècies extra-red d'òxids de fòsfor que queden allotjades en els canals i cavitats de les zeolites. La presència d'aquestes espècies extra-red provoca modificacions en la capacitat d'adsorció dels materials. Mentre que en el cas de les zeolites en forma aluminosilicat, a més a més es produeix una interacció de les espècies de fòsfor amb els centres d'alumini de l'estructura, disminuint la força àcida de les zeolites i augmentant l'estabilitat hidrotèrmica dels centres àcids associats a la presència d'alumini.

Finalment, l'ús d'agent directors d'estructura fosforats ha permès incorporar espècies de fòsfor en zeolites de porus xicotet (8R) per primera vegada.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción.....	7
1.1 Zeolitas	9
1.1.1 Estructura y antecedentes.....	9
1.1.2 Propiedades y aplicaciones	13
<i>1.1.2.1 Propiedades de las zeolitas</i>	<i>13</i>
1.1.2.1.1 Capacidad de adsorción	13
1.1.2.1.2 Capacidad de intercambio iónico.....	13
1.1.2.1.3 Propiedades ácido-base.....	14
<i>1.1.2.2 Aplicaciones de las zeolitas</i>	<i>15</i>
1.1.2.2.1 Catalizadores	15
1.1.2.2.2 Adsorción y separación de productos	15
1.1.2.2.3 Intercambiadores iónicos	16
1.1.2.2.4 Otras aplicaciones	16
1.1.3 Síntesis hidrotermal de zeolitas	16
<i>1.1.3.1 Etapas de la cristalización</i>	<i>17</i>
1.1.3.1.1 Nucleación	18
1.1.3.1.2 Crecimiento cristalino.....	19
<i>1.1.3.2 Variables de síntesis.....</i>	<i>22</i>
1.1.3.2.1 Naturaleza de los reactivos y composición del gel	22
1.1.3.2.2 Influencia del agente mineralizante	22
1.1.3.2.3 Incorporación de heteroátomos.....	23
1.1.3.2.4 Naturaleza del agente director de estructura	24
1.1.3.2.5 Temperatura y tiempo de cristalización	25
1.1.3.2.6 Envejecimiento del gel	25
1.1.3.2.7 Siembra.....	25
1.2 Agentes directores de estructura	26
1.2.1 Agentes directores de estructura inorgánicos.....	27
1.2.2 Agentes directores de estructura orgánicos.....	27
<i>1.2.2.1 Cationes tetraalquilamonio.....</i>	<i>29</i>
<i>1.2.2.2 Cationes tetraalquifosfonio.....</i>	<i>30</i>
1.3 Tratamientos post-síntesis de zeolitas	31
Referencias bibliográficas	33
Capítulo 2 Objetivos	41

Capítulo 3 Procedimiento experimental	45
3.1 Reactivos empleados	47
3.2 Agentes directores de estructura.....	49
3.2.1 Bases de fosfaceno	51
3.2.1.1 ADE1: <i>tert</i> -Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano	51
3.2.1.2 ADE2: 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino)difosfaceno	52
3.2.2 Cationes aminofosfonio.....	53
3.2.2.1 ADE3: Tris(dimetilamino)metilfosfonio	54
3.2.2.2 ADE4: Tris(dimetilamino)etilfosfonio	55
3.2.2.3 ADE5: tris(dimetilamino)isopropilfosfonio	56
3.2.2.4 ADE6: tris(dimetilamino)sec-butilfosfonio.....	57
3.2.2.5 ADE7: P,P-bis[tris(dimetilamino)]-1,3-propildifosfonio	58
3.2.2.6 ADE8: P,P-bis[tris(dimetilamino)]-1,4-butildifosfonio.....	59
3.2.2.7 ADE9: P,P-bis[tris(dimetilamino)]-1,5-pentildifosfonio.....	60
3.2.2.8 ADE10: P,P-bis[tris(dimetilamino)]-1,6-hexildifosfonio	61
3.3 Zeolitas	62
3.3.1 Síntesis de zeolitas.....	62
3.3.1.1 Zeolita ITQ-47 (BOG)	62
3.3.1.2 Zeolita ITQ-45	64
3.3.1.3 Zeolita UTD-1 (DON).....	64
3.3.1.4 Zeolita RTH	66
3.3.1.5 Zeolita ITE.....	69
3.3.1.6 Zeolita SSZ-36 (RTH/ITE)	70
3.3.1.7 Zeolita ITQ-46 (STF/SFF).....	70
3.3.1.8 Zeolita ITQ-52 (IFW).....	72
3.3.1.9 Zeolita ITQ-58.....	74
3.3.2 Tratamientos post-síntesis	75
3.3.2.1 Eliminación del agente director de estructura.....	75
3.3.2.1.1 Calcinación en aire	75
3.3.2.1.2 Tratamiento térmico en hidrógeno	76
3.3.2.2 Lavado de los residuos de compuestos de fósforo	76
3.3.2.3 Intercambio catiónico de B por Al en zeolitas	77
3.4 Reacción de metanol a olefinas.....	77
3.5 Técnicas de caracterización.....	79
3.5.1 Difracción de rayos X.....	79
3.5.2 Análisis químico.....	79
3.5.3 Análisis elemental	80

3.5.4	Análisis térmico	80
3.5.5	Propiedades texturales de los sólidos	80
3.5.5.1	<i>Determinación de la superficie específica y volumen de microporo</i>	81
3.5.5.2	<i>Determinación de la distribución de tamaño de poro</i>	82
3.5.6	Resonancia magnética nuclear	83
3.5.6.1	<i>Espectroscopia de ¹¹B MAS-NMR</i>	85
3.5.6.2	<i>Espectroscopia de ²⁷Al MAS-NMR</i>	85
3.5.6.3	<i>Espectroscopia de ³¹P MAS-NMR</i>	85
3.5.7	Estudio de la acidez de las zeolitas	86
3.5.7.1	<i>Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier usando piridina como molécula sonda</i>	86
3.5.7.2	<i>Termodesorción programada de amoníaco</i>	88
3.5.8	Técnicas de microscopía electrónica	89
3.5.8.1	<i>Microscopia electrónica de barrido</i>	89
3.5.8.2	<i>Microscopia electrónica de transmisión</i>	89
3.5.9	Espectroscopia uv-vis de reflectancia difusa	90
	Referencias bibliográficas	91

Capítulo 4 Síntesis de zeolitas empleando bases de fosfaceno como agentes directores de estructura (ADE)..... 93

4.1 Introducción..... 95

4.2 Planteamiento 100

4.3 Resultados generales..... 101

4.3.1 Base de fosfaceno P1 (ADE1) 102

4.3.1.1 *Estudio de las condiciones de síntesis*..... 102

4.3.1.2 *Zeolita ITQ-47 (Boggsita)*..... 103

4.3.1.2.1 *Introducción*..... 103

4.3.1.2.2 *Estructura de la zeolita ITQ-47*..... 104

4.3.1.2.3 *Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-47*..... 108

4.3.1.2.4 *Cálculos teóricos de la estabilidad de la estructura boggsita (BOG)*..... 110

4.3.1.2.5 *Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-47*..... 112

4.3.1.2.6 *Naturaleza de las especies de B incorporadas en la zeolita ITQ-47*..... 115

4.3.1.2.7 *Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-47*..... 117

4.3.1.2.8 *Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-47*..... 121

4.3.1.2.9 *Optimización del tamaño de cristal de la zeolita ITQ-47*..... 123

4.3.1.3 *Zeolita ITQ-45*..... 129

4.3.1.3.1 *Condiciones de síntesis de la zeolita ITQ-45*..... 129

4.3.1.3.2 *Estructura de la zeolita ITQ-45*..... 132

4.3.1.3.3 *Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-45*..... 136

4.3.1.3.4	Naturaleza de las especies de B incorporadas en la zeolita ITQ-45	137
4.3.1.3.5	Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-45 e influencia del P en las propiedades texturales del material	137
4.3.1.3.6	Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-45	139
4.3.2	Base de fosfaceno P2 (ADE2). Zeolita UTD-1 (DON)	142
4.3.2.1	<i>Introducción</i>	142
4.3.2.2	<i>Planteamiento</i>	143
4.3.2.3	<i>Estructura de la zeolita UTD-1</i>	144
4.3.2.4	<i>Estudio de las condiciones de síntesis</i>	148
4.3.2.5	<i>Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita UTD-1</i>	153
4.3.2.6	<i>Influencia del contenido en P en las propiedades texturales de la zeolita UTD-1</i>	155
4.3.2.7	<i>Naturaleza de las especies de B incorporadas en la zeolita UTD-1</i>	160
4.3.2.8	<i>Naturaleza de las especies de Al incorporadas en la zeolita UTD-1</i>	163
4.3.2.9	<i>Influencia del contenido en Al y P en las propiedades ácidas de la zeolita UTD-1</i>	166
4.3.3	Conclusiones	172
	Referencias bibliográficas.....	174

Capítulo 5 Síntesis de zeolitas empleando cationes aminofosfonio como agentes directores de estructura (ADE)179

5.1 Introducción.....181

5.2 Planteamiento183

5.3 Resultados generales185

5.3.1 Aminofosfonios monocatiónicos.....187

5.3.1.1 *Zeolita RTH*187

5.3.1.1.1 *Introducción*
 187 |

5.3.1.1.2 *Estructura de la zeolita RTH*.....
 187 |

5.3.1.1.3 *Estudio de las condiciones de síntesis*.....
 189 |

5.3.1.1.4 *Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita RTH*
 193 |

5.3.1.1.5 *Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita RTH*.....
 196 |

5.3.1.2 *Zeolita ITE*.....
 199 |

5.3.1.2.1 *Introducción*
 199 |

5.3.1.2.1 *Estructura de la zeolita ITE*.....
 199 |

5.3.1.2.2 *Estudio de las condiciones de síntesis*
 201 |

5.3.1.2.3 *Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITE*
 204 |

5.3.1.2.4 *Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITE*
 206 |

5.3.1.3 *Zeolita SSZ-36*
 208 |

5.3.1.3.1 *Introducción*
 208 |

5.3.1.3.1	Estructura de la zeolita SSZ-36	208
5.3.1.3.2	Condiciones de síntesis.....	209
5.3.1.3.3	Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita SSZ-36	214
5.3.1.3.4	Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita SSZ-36.....	215
5.3.1.3.5	Naturaleza de las especies de Al incorporadas en la zeolita SSZ-36.....	219
5.3.1.3.6	Influencia del contenido en Al y P en las propiedades ácidas de la zeolita SSZ-36	223
5.3.1.3.7	Actividad catalítica de la zeolita SSZ-36.....	228
5.3.1.4	<i>Zeolita ITQ-47 (BOG)</i>	235
5.3.1.4.1	Planteamiento	235
5.3.1.4.2	Condiciones de síntesis.....	236
5.3.2	Aminofosfonios dicatiónicos	238
5.3.2.1	<i>Zeolita ITQ-46 (STF/SFF)</i>	238
5.3.2.1.1	Introducción.....	238
5.3.2.1.1	Estructura de la zeolita (STF/SFF)	238
5.3.2.1.2	Estudio de las condiciones de síntesis	242
5.3.2.1.3	Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-46.....	246
5.3.2.1.4	Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-46	247
5.3.2.1.5	Naturaleza de las especies de Al incorporadas en la zeolita ITQ-46	250
5.3.2.1.6	Propiedades ácidas de las zeolitas ITQ-46	255
5.3.2.1.7	Influencia del P en la estabilidad de los centros ácidos de la zeolita ITQ-46 en condiciones de regeneración, altas temperaturas en presencia de vapor de agua (steaming)	257
5.3.2.1.8	Naturaleza de las especies de Ti en la zeolita ITQ-46.....	260
5.3.2.2	<i>Zeolita ITQ-52 (IFW)</i>	261
5.3.2.2.1	Estudio de las condiciones de síntesis	261
5.3.2.2.2	Estructura de la zeolita ITQ-52.....	265
5.3.2.2.3	Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-52.....	270
5.3.2.2.4	Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-52	271
5.3.2.2.5	Incorporación y naturaleza de las especies de B en la zeolita ITQ-52... ..	273
5.3.2.2.6	Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-52 ..	275
5.3.2.3	<i>Zeolita ITQ-58</i>	280
5.3.2.3.1	Estudio de las condiciones de síntesis	280
5.3.2.3.2	Estructura de la zeolita ITQ-58.....	282
5.3.2.3.3	Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-58.....	285
5.3.2.3.4	Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-58 ..	286
5.3.3	Conclusiones.....	288
	Referencias bibliográficas	292
Capítulo 6 Conclusiones generales.....		297
	Anexo 1: Figuras	307
	Anexo 2: Tablas	317

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ZEOLITAS

1.1.1 ESTRUCTURA Y ANTECEDENTES

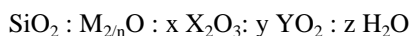
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que poseen una estructura tridimensional formada por átomos en coordinación tetraédrica que se unen entre sí compartiendo vértices y que forman canales y cavidades de dimensiones moleculares, lo que les confiere una baja densidad de red.

En 1756 el mineralogista sueco A. F. Cronsted describió la primera zeolita, la estilbita.^[1] Fueron denominadas *zeolitas*, término que deriva de las palabras griegas *hervir* y *piedra*, debido a que al calentar los sólidos se observaba un desprendimiento violento de agua.

En 1862 St. Claire Deville describió la primera síntesis hidrotermal de zeolitas (levynita).^[2] Sin embargo, no fue hasta la década de los 1940s, cuando Richard Barrer y Robert Milton desarrollaron la metodología hidrotermal que se continúa aplicando actualmente en los laboratorios.

Los diferentes modos en los que se produce la conexión de los tetraedros (TO_4) conducen a la obtención de las diferentes estructuras zeolíticas. Actualmente la IZA (International Zeolite Association) reconoce 225 estructuras,^[3] aunque existen muchas zeolitas cuyas estructuras aún no se conocen, por lo que no han sido reconocidas por la IZA. Además existe un gran número de posibles estructuras propuestas que aún no han sido sintetizadas.^[4]

La composición química de las zeolitas responde a la fórmula general



donde, M^{n+} es generalmente un catión alcalino o alcalinotérreo, normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} , los cuales se encuentran compensando la carga negativa generada por la incorporación isomórfica de átomos trivalentes X, como Al^{3+} , B^{3+} o Ga^{3+} , en la red cristalina, e Y corresponde a átomos tetravalentes como Ge^{4+} , Ti^{4+} o Sn^{4+} .

Las zeolitas en forma aluminosilicato están formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 conectados a través de los oxígenos que se encuentran en los vértices. Sin embargo, mientras que existen uniones Si–O–Si, no se observan uniones Al–O–Al, es decir, los aluminios deben estar unidos a átomos de silicio a través de oxígenos puente. Esta restricción en la estructura de zeolitas se conoce como regla de Lowenstein,^[5] la cual implica que un mismo oxígeno no puede soportar dos cargas negativas. La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} genera una deficiencia de carga en la estructura haciendo que sea necesaria la incorporación de un catión al sistema que compense la carga negativa generada (Fig. 1.1). Estos cationes, al igual que las moléculas de H_2O , ocupan los canales y espacios vacíos de la estructura. El agua puede ser eliminada del sólido de forma reversible mediante la aplicación de calor, no modificando, en general, la estructura. Estas moléculas de agua que quedan atrapadas en el interior de los canales y

cavidades de las zeolitas son las que Cronsted observó desprenderse al calentar el sólido, y que volvían a adsorberse a medida que se enfriaba la zeolita.

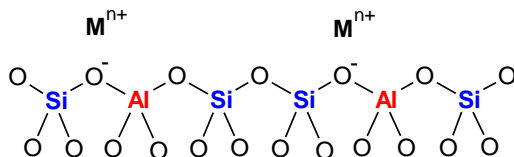


Fig. 1.1. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato.

Estos materiales microporosos pueden clasificarse de varias formas, por ejemplo, en función del tamaño de poro o según la direccionalidad de los canales microporosos.^[6] Teniendo en cuenta el número de tetraedros que forman la apertura de los poros, pueden diferenciarse zeolitas de poro pequeño, mediano, grande o extra-grande (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.

Zeolita	Tetraedros que forman el anillo	Diámetro de poro (Å)	Ejemplo de zeolita
Poro extra-grande	> 14	> 7.5	CFI, DON
Poro grande	12	5.5 – 7.5	FAU, BEA
Poro mediano	10	4.0 – 6.0	MFI, FER
Poro pequeño	8	3.5 – 5.0	LTA, ITE

Otra forma de clasificar las zeolitas corresponde a diferenciarlas en función de la dimensionalidad de su sistema de canales. Los canales que poseen las zeolitas pueden encontrarse en ninguna, una, dos o las tres direcciones del espacio, así podemos clasificar las zeolitas como cero dimensionales (MTN), monodireccionales (RTE), bidireccionales (MWW) o tridireccionales (FAU), respectivamente.

Las dimensiones de las aperturas de los canales y la dimensionalidad de dichos sistemas van a condicionar en gran medida la difusión de los reactivos y productos a través de los poros de los materiales y por tanto sus aplicaciones catalíticas o en procesos de adsorción y separación de productos.

Las estructuras zeolíticas pueden describirse a partir de un reducido número de unidades relativamente pequeñas de tetraedros (Fig. 1.2). Estas formaciones se denominan unidades de construcción secundarias (SBU “secondary building units”).

Las SBUs y la forma en que éstas se unen entre sí, dan lugar a todas las estructuras zeolíticas conocidas.^[7]

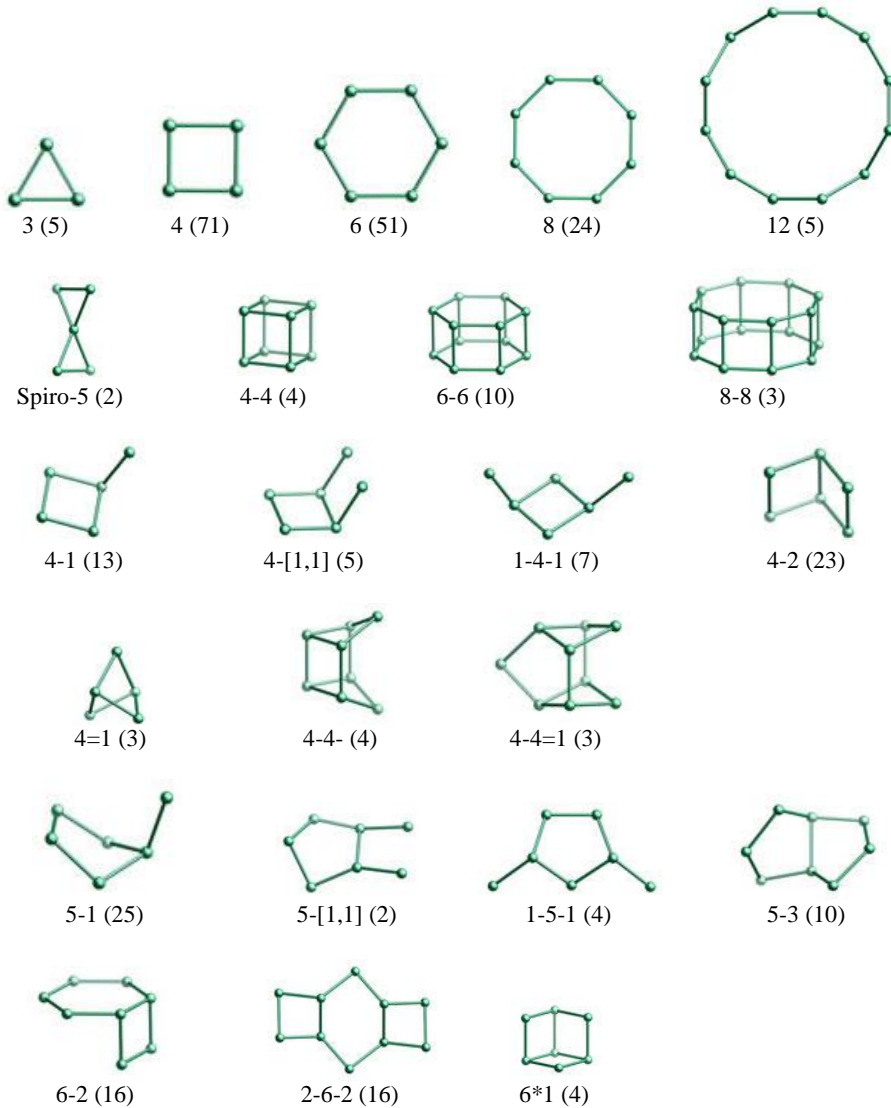


Fig. 1.2. Unidades de construcción secundarias (SBU). La frecuencia de aparición se encuentra entre paréntesis.

Por otra parte, las CBU (composite building units) son unidades de construcción generalmente más complejas (Fig. 1.3), que permiten también describir las estructuras zeolíticas. A cada CBU se le asigna un código de tres letras correspondiente a la primera estructura zeolítica en la que fue descrita.^[7-8]

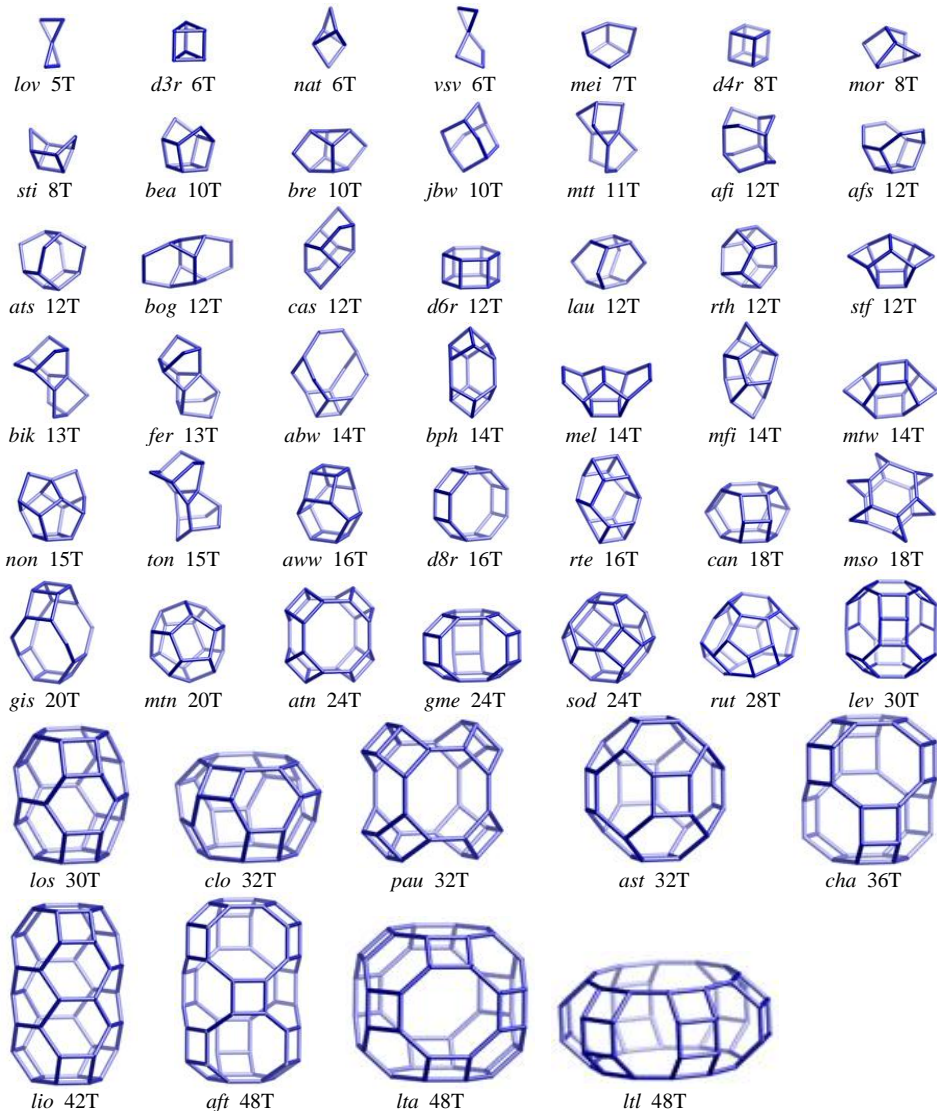


Fig. 1.3 Unidades de construcción compuestas (CBU).

1.1.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES

1.1.2.1 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas, puesto que son materiales que forman redes cristalinas tridimensionales con aperturas de tamaño cercano al diámetro cinético de muchas moléculas, y que presentan un exceso de carga negativa, debido a la sustitución de átomos de Si^{4+} por átomos trivalentes (principalmente B^{3+} y Al^{3+}), presentan propiedades que las hacen muy interesantes para su aplicación en diferentes procesos industriales. A continuación se describen algunas de las propiedades más relevantes de las zeolitas.

1.1.2.1.1 Capacidad de adsorción

Las zeolitas, debido a su estructura microporosa, presentan una gran área superficial, por lo que son empleadas industrialmente como adsorbentes moleculares.^[9-10] Se pueden producir dos tipos de adsorción:

- **Fisisorción:** es el resultado de una interacción débil entre la especie adsorbida y la superficie del sólido con un calor de adsorción asociado que no supera los 50 kJ/mol. La zeolita y la especie adsorbida conservan su naturaleza química. La adsorción se puede realizar formando varias capas sucesivas sobre la superficie del sólido (multicapa).
- **Quimisorción:** es el resultado de una interacción fuerte entre la especie adsorbida y la superficie del sólido con calores de adsorción que pueden llegar hasta 800 kJ/mol. La especie adsorbida sobre la superficie del sólido sufre una transformación química dando lugar a una especie diferente. La quimisorción es un proceso selectivo y se produce en una sola capa (monocapa) e incluso sobre los centros aislados sin formar una monocapa completa.

Las propiedades estructurales de las zeolitas permiten que los procesos de adsorción sean selectivos, distinguiendo moléculas de diferentes tamaños en función de las dimensiones de sus canales, pudiendo discriminar entre moléculas con diferencias en sus diámetros cinéticos menores de 0.1Å (metano - CO_2 , propano - propeno, etc.).

1.1.2.1.2 Capacidad de intercambio iónico

La presencia de elementos trivalentes, principalmente Al^{3+} , en la estructura de la zeolita genera cargas negativas, que son compensadas por cationes extra-red situados en los canales y cavidades de la zeolita. Estos cationes son móviles y fácilmente intercambiables por otros que se encuentran en el medio que rodea al sólido, no modificando la estructura zeolítica de manera significativa, lo que hace que las zeolitas presenten ventajas sobre otros intercambiadores iónicos.^[11] Generalmente, se emplean

zeolitas de baja relación Si/Al, y por tanto de alto contenido catiónico. Se han utilizado en formulación de detergentes para disminuir la dureza del agua durante el lavado o en la eliminación de metales pesados y contaminantes, entre otros usos.

1.1.2.1.3 Propiedades ácido-base

Como ya se ha mencionado anteriormente, la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en zeolitas, da lugar a un exceso de carga negativa en la estructura, la cual es compensada por cationes extra-red que se sitúan en el interior de los poros del sólido. Estos cationes pueden ser inorgánicos, fundamentalmente elementos de los grupos I y II, catión NH_4^+ o cationes orgánicos. El tratamiento térmico de los sólidos provoca la descomposición del catión NH_4^+ y los cationes orgánicos alojados en los canales y cavidades de las zeolitas, dando lugar a protones (H^+) que quedan compensando la carga negativa presente en la red cristalina.

Las zeolitas pueden presentar características ácidas y básicas. Así, cuando la carga generada al incorporar elementos trivalentes es compensada por cationes metálicos, normalmente monovalentes, la zeolita presenta características fundamentalmente básicas, donde los oxígenos de la red cristalina constituyen sitios básicos de Lewis y los cationes de compensación de carga, modulan dicha basicidad. Así, cationes con pequeña relación carga/masa, como el Cs^+ , tendrán poca interacción con la estructura, elevando la concentración de carga negativa en los oxígenos y aumentando la basicidad de la zeolita.^[9]

Por otro lado, las propiedades ácidas de las zeolitas están determinadas por la presencia de Al^{3+} en posiciones de red sustituyendo al Si^{4+} . Los centros ácidos en las zeolitas se pueden clasificar como:

- Centros ácidos tipo Brönsted: son los centros obtenidos por la compensación de la carga negativa de las zeolitas por los protones generados por la descomposición térmica de cationes NH_4^+ o cationes orgánicos. El número de centros ácidos es proporcional al contenido en aluminio del sólido. Así, al aumentar el contenido de Al en el material, aumentan los centros ácidos y por tanto la acidez total de la zeolita, mientras que al disminuir el contenido en Al la acidez total disminuirá, pero la fortaleza ácida de cada centro aumentará.^[12]
- Centros ácidos tipo Lewis: generalmente están asociados a las especies oxihidróxido de aluminio en posiciones extra-reticulares, habitualmente formadas por la desaluminización de la zeolita durante los procesos de calcinación y activación de las zeolitas. Estos centros no están asociados a la presencia de protones como catión de compensación, pero su presencia suele ser consecuencia de la hidrólisis del enlace Si-O-Al.

1.1.2.2 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

1.1.2.2.1 Catalizadores

Las zeolitas se emplean en un gran número de reacciones como catalizador por su alta actividad y especialmente debido a su selectividad hacia los productos deseados. Las zeolitas como catalizadores actúan disminuyendo la energía de activación de los reactivos, mientras que debido a su estructura microporosa permiten mejorar la selectividad de la reacción. Así, pueden actuar favoreciendo la adsorción de un reactivo frente a otro por su selectividad de tamaño y forma, o favorecer un único estado de transición o permitir la difusión de uno de los posibles productos de reacción a través de sus canales.^[13]

Las zeolitas han sido empleadas como catalizadores ácidos fundamentalmente en procesos de refino de petróleo desde hace más de tres décadas.^[14-17] Pero, últimamente su uso se ha extendido a otras aplicaciones de química fina, es decir, obtención de productos de alto valor añadido, como productos farmacéuticos, aditivos alimentarios, cosméticos, aromas o pesticidas, entre otros.^[18]

Finalmente, el uso de zeolitas como catalizadores ha comenzado a emplearse en el procesado de materias primas renovables, como la obtención de biocombustibles,^[19] la transformación catalítica de gas de síntesis en hidrocarburos^[20-21] o la conversión de metanol a hidrocarburos.^[22]

1.1.2.2.2 Adsorción y separación de productos

Las propiedades de adsorción que presentan las zeolitas, permiten su uso como adsorbentes en procesos de separación. Por ejemplo, las zeolitas son utilizadas en procesos de enriquecimiento de corrientes gaseosas en uno de sus componentes. Este enriquecimiento en uno de los compuestos puede deberse a que uno de los componentes es más voluminoso que el otro y por tanto no es capaz de difundir a través de los canales de la zeolita, o debido a que se produzca la adsorción selectiva de uno de ellos. La separación de los compuestos se puede realizar mediante el uso de membranas de zeolitas,^[23] o por el uso de zeolitas con diferentes afinidades a los componentes de la corriente. Así, el uso de zeolitas con altos contenidos en Al, conlleva la adsorción de compuestos más polares, permitiendo la eliminación de H₂O, CO₂ y compuestos sulfurados en corrientes de hidrocarburos.^[24-25] Por otra parte, el diferente tamaño de los canales de las zeolitas permite la separación de hidrocarburos lineales y ramificados,^[26] e incluso de parafinas y olefinas.^[27]

1.1.2.2.3 Intercambiadores iónicos

Las zeolitas empleadas como intercambiadores iónicos, principalmente son utilizadas para eliminar cationes presentes en el agua. Una de sus aplicaciones más extendidas es su uso como aditivo de detergentes, por ejemplo, la zeolita NaA se emplea para ablandar el agua en sustitución de los polifosfatos, que son contaminantes. La clinoptilolita, que presenta una gran afinidad por el amoníaco, se emplea en su eliminación en el tratamiento de las aguas municipales, agrícolas e industriales. Por otro lado, las zeolitas también son utilizadas en la eliminación de cationes radiactivos, mediante la adsorción de $^{137}\text{Cs}^+$ por las zeolitas tipo mordenita, NaA o clinoptilolita.^[28]

1.1.2.2.4 Otras aplicaciones

Las zeolitas han sido utilizadas fundamentalmente como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos, sin embargo, su uso ha comenzado a extenderse a otros campos. Especialmente en aplicaciones medioambientales como la eliminación de NO_x y VOCs del aire mediante reducción y oxidación, respectivamente.^[29-31] En el campo de la medicina se está estudiando su aplicación en la liberación controlada de fármacos.^[32-33] También, se ha observado que la incorporación de plata en los materiales zeolíticos aporta actividad biocida al sólido, permitiendo su uso en aplicaciones médicas y medioambientales, así como su uso en productos de consumo.^[34]

Por otro lado, las propiedades que presentan las membranas zeolíticas, como estabilidad a altas temperaturas o resistencia a condiciones extremas, ha fomentado su uso como soporte de fases activas o como reactores de membrana,^[35] así como su aplicación en la preparación de sensores químicos.^[36]

1.1.3 SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS

La síntesis de zeolitas se remonta a 1862, cuando St. Claire Deville preparó la levynita en el laboratorio.^[2] Sin embargo, la síntesis de zeolitas como lo conocemos en la actualidad se originó a partir del trabajo realizado por Richard Barrer y Robert Milton en los años 40.^[37-38]

En general, una síntesis hidrotermal típica de zeolitas sigue el siguiente esquema (Fig. 1.4).^[39]

1. Mezcla de los reactivos que contienen los elementos que posteriormente formarán parte de la estructura de la zeolita (Si, Al, B, Ge, etc) con una fuente de cationes, generalmente en medio básico. Esta mezcla constituye el gel de síntesis o fase amorfa primaria.

2. El gel homogeneizado mediante agitación, es calentado a temperaturas comprendidas entre 100°C y 200°C en el interior de autoclaves cerrados a la presión autógena del sistema.
3. Se produce la formación de la fase amorfa secundaria, que a pesar de no ser cristalina, muestra un orden a corto alcance.^[40] Esta transformación está íntimamente ligada al proceso de nucleación de la zeolita.
4. Tras un periodo de inducción, se comienzan a formar los núcleos de los cristales de zeolita.
5. Crecimiento de los núcleos a expensas del sólido amorfo secundario, para formar los cristales de zeolita que serán recuperados mediante filtración, lavado y secado.

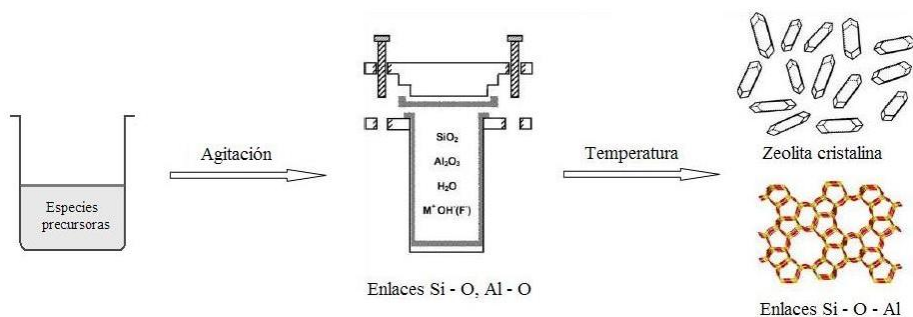


Fig. 1.4. Esquema de la síntesis hidrotérmica de zeolitas.

1.1.3.1 ETAPAS DE LA CRISTALIZACIÓN

La cristalización de zeolitas consta de una serie de etapas (Fig. 1.5), no claramente diferenciadas en el tiempo, siendo las etapas de nucleación y de crecimiento cristalino, descritas con mayor detalle en los siguientes apartados, las más importantes.

1. **Periodo de inducción:** es el tiempo que transcurre desde la obtención de una disolución sobresaturada hasta la formación de los primeros núcleos. En esta etapa se forman nanopartículas que alcanzan el tamaño crítico, es decir, el tamaño mínimo al que no se produce la redisolución de la partícula. En el medio se producen una serie de equilibrios químicos de manera que los precursores de Si y/o Al se reordenan dando lugar a la formación de oligómeros de silicato y/o aluminosilicato más o menos complejos, compensados por cationes que posteriormente se incorporarán al sólido cristalino.
2. **Periodo de nucleación:** en esta etapa se produce la formación de cristales o precursores cristalinos de tamaño nanométrico estables en el medio de síntesis.

Los nanocristales o precursores cristalinos formados durante esta etapa son indistinguibles por medio de técnicas de difracción.

3. **Periodo de crecimiento cristalino:** durante esta etapa se produce el crecimiento de los núcleos formados en la etapa anterior, dando lugar a la formación de cristales de zeolita de tamaños submicro y micrométrico fácilmente identificables mediante técnicas de difracción.
4. **Agotamiento cristalino:** corresponde a la etapa en la que se produce el agotamiento de todos o de alguno de los reactivos necesarios para la formación de la zeolita, observándose una disminución en la velocidad de cristalización.

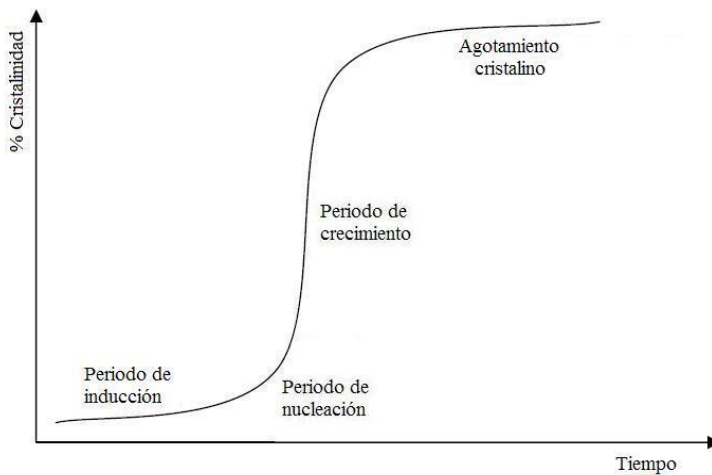


Fig. 1.5. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.

1.1.3.1.1 Nucleación

El periodo de nucleación comienza cuando se produce la formación de núcleos viables, los cuales han superado su tamaño crítico. Estos núcleos son pequeñas agrupaciones cristalinas que crecen hasta alcanzar un determinado tamaño, por debajo del cual se disuelven en el medio de cristalización. El proceso de nucleación de zeolitas puede ser primario o secundario.^[41]

a) Nucleación primaria

- **Homogénea:** La nucleación ocurre en ausencia de una fase sólida. En una disolución sobresaturada, las especies iónicas o moléculas se combinan a través de una serie de reacciones produciendo agregados que actuarán como núcleos de cristalización.

- **Heterogénea:** La nucleación se produce principalmente sobre las paredes del recipiente donde tiene lugar la cristalización o sobre el sólido amorfo primario. Es la más común, ya que la nucleación sobre una sustancia “extraña” precisa una menor energía superficial que la de una nueva partícula a partir de una disolución.
- b) *Nucleación secundaria:* La nucleación se produce a causa de la presencia de cristales del sólido en la disolución o que han sido añadidos al gel como siembra, por lo tanto, esta nucleación es siempre heterogénea. Se basa en el hecho de que al añadir cristales, los agregados que se forman en la disolución y que en condiciones de nucleación primaria no constituirían núcleos, son más estables y son capaces de formarse y crecer incluso a bajas sobresaturaciones. Esta técnica de "sembrado" es especialmente útil cuando existe competencia entre fases cristalinas en un medio de síntesis de zeolitas, permitiendo dirigir la cristalización hacia aquella fase que cristaliza más lentamente al aumentar la concentración de núcleos que dan lugar a ella.

1.1.3.1.2 Crecimiento cristalino

El crecimiento cristalino ocurre una vez que los núcleos que se han formado en la etapa de nucleación alcanzan suficiente tamaño como para ser estables en el medio de cristalización. El crecimiento cristalino depende de multitud de factores como la temperatura, la agitación, la composición o el envejecimiento del gel, entre otros.^[41]

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de zeolitas.

- a) *Formación del cristal a partir de sus unidades de construcción secundarias.* Barrer et al. fueron los primeros en proponer un mecanismo para el crecimiento de zeolitas. Se basa en que en el medio de síntesis existen unidades de anillos tetraédricos que se ensamblan para dar lugar a las diferentes estructuras cristalinas.^[42]
- b) *Reordenamiento de un gel estructurado.* Breck et al. describieron, de forma similar a Barrer, el crecimiento de zeolitas a partir de núcleos formados por la condensación de unidades de construcción secundarias presentes en el gel. Aunque en este caso, en los estadios iniciales se forma un gel estructurado que es despolimerizado por los cationes hidratados presentes en el medio de síntesis. Esas unidades se ordenan alrededor del catión, formándose las unidades básicas de construcción de la estructura zeolítica cristalina (Fig. 1.6).^[43]

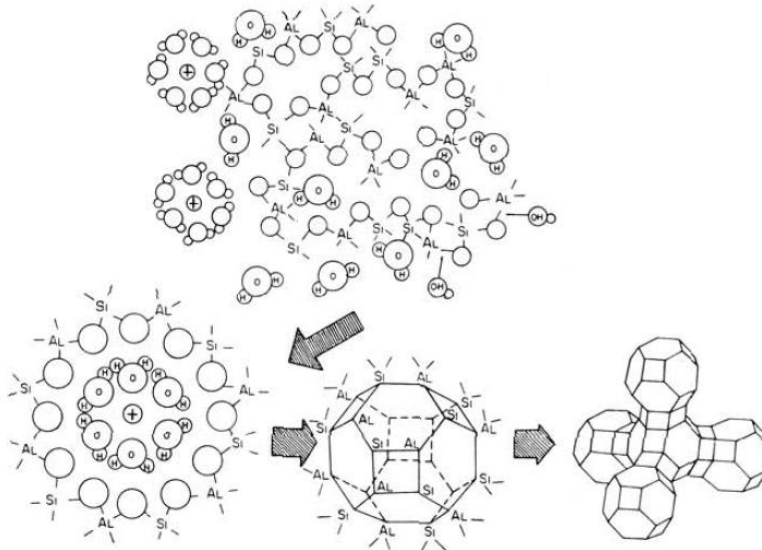


Fig. 1.6. Esquema de la cristalización de una zeolita mediante el mecanismo de reordenación de un gel estructurado. El gel estructurado es despolimerizado y polimerizado por los cationes presentes en el medio formando las unidades básicas de la estructura cristalina.

- c) *Cristalización a partir de un sólido amorfo.* Kerr postuló que la síntesis de una zeolita podía producirse mediante la deposición de las especies solubilizadas de un aluminosilicato amorfo por una disolución de hidróxido sódico.^[44]
- d) *Ordenamiento del silicato alrededor de los cationes orgánicos.* La incorporación de agentes directores de estructura orgánicos al medio de síntesis permitió un estudio más exhaustivo de los mecanismos de formación de las zeolitas. Este mecanismo se basa en que los cationes orgánicos son rodeados por moléculas de agua durante la síntesis, quedando ordenadas alrededor del catión. El intercambio de esas moléculas de agua por especies silicato presentes en el medio, proceso favorecido termodinámicamente, permite mediante la condensación de las especies dar lugar a estructuras aisladas protozeolíticas que tras unirse forman la estructura de la zeolita. Este mecanismo es el propuesto por Burkett y Davis para el caso de la zeolita ZSM-5 utilizando TPA^+ como agente director de estructura (Fig. 1.7).^[45]

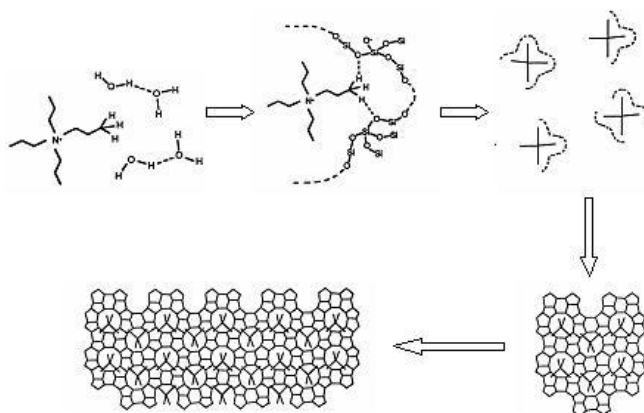


Fig. 1.7. Esquema de cristalización de una zeolita siguiendo el mecanismo de ordenamiento del silicato alrededor de los cationes orgánicos presentes en el gel.

A pesar de que en la actualidad el mecanismo de cristalización de zeolitas no está completamente establecido, la situación que parece adaptarse más a la realidad es un mecanismo en el que se ven involucrados tanto la fase sólida como las especies en disolución.^[46-47] En la Fig. 1.8 se observa este mecanismo conjunto. Desde una estructura amorfa (a), se comienzan a estabilizar áreas localizadas ordenadas (b), algunas de las cuales dan lugar a núcleos de cristalización (c) y comienzan a crecer por incorporación de unidades de crecimiento que se encuentran en la disolución (d). Estas unidades de crecimiento son proporcionadas por la disolución del material amorfo (e) de manera distante (e-i) o de manera próxima (e-ii). Finalmente, todo el material amorfo es convertido en una masa aproximadamente igual de cristales de zeolita (f).^[39]

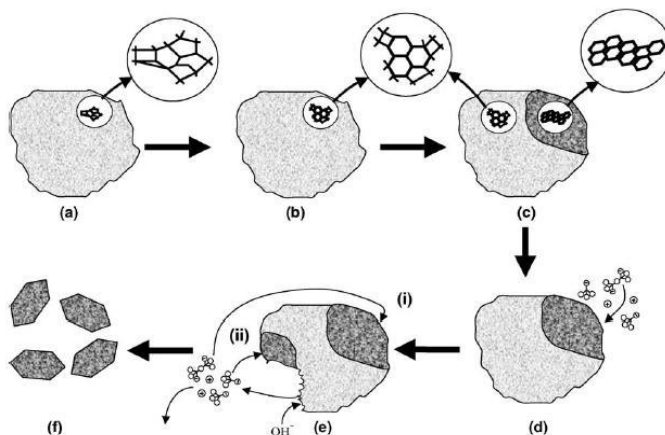


Fig. 1.8. Mecanismo de formación de una zeolita.

1.1.3.2 VARIABLES DE SÍNTESIS

1.1.3.2.1 Naturaleza de los reactivos y composición del gel

La composición del gel es una variable muy importante en la síntesis de zeolitas. Asimismo, la naturaleza de los reactivos incorporados en el gel puede determinar la estructura del sólido final. Por ejemplo, la fuente de Si o Al empleada puede afectar a la selectividad de fase obtenida,^[48] al tamaño de cristal de los sólidos cristalinos^[49] o provocar diferencias en el contenido y la homogeneidad del Al incorporado en el cristal de zeolita.^[50-51]

La concentración del gel de síntesis ha mostrado ser una variable muy importante en la síntesis de zeolitas. Así, se ha observado que en medio básico al incorporar elementos trivalentes generalmente se obtienen zeolitas de baja densidad de red,^[52] mientras que en medio fluoruro las zeolitas de baja densidad de red se obtienen al utilizar geles de síntesis muy concentrados.^[53-55]

La concentración del gel de síntesis influye notablemente en la selectividad hacia una fase cristalina determinada. Por ejemplo, Cambler et al.^[56] obtuvieron tres zeolitas (CHA, STT y SSZ-31) con volúmenes de microporo muy diferentes (0.32, 0.23 y 0.11 cm³/g, respectivamente), utilizando en todos los casos como ADE el mismo compuesto orgánico (N,N,N-trimetiladamantamonio), modificando únicamente la concentración del gel de síntesis (H₂O/SiO₂ = 3.0, 7.5 y 15.0, respectivamente). De manera que a menor relación H₂O/SiO₂ en el gel, se obtienen zeolitas de menor densidad. Además una baja relación H₂O/SiO₂ suele aumentar la velocidad de nucleación de los cristales.^[57]

El disolvente más común para llevar a cabo la síntesis de zeolitas es el agua, aunque han sido publicados trabajos en los que además de agua se emplean disolventes orgánicos. Utilizándose como disolvente alcoholes (etilenglicol y propanol),^[58] aminas (etanolamina, etilendiamina y piridina)^[59] o líquidos iónicos.^[60]

La síntesis de zeolitas puede llevarse a cabo incluso sin disolvente, mediante la denominada "dry gel synthesis". La técnica consiste en mantener parte de los constituyentes de la mezcla del gel separados físicamente durante la síntesis de la zeolita. Dentro del autoclave sobre un soporte se coloca el gel de síntesis previamente homogeneizado y secado, mientras que en la parte baja del autoclave se coloca agua. Durante el calentamiento el agua se evaporará reaccionando con las especies presentes en el gel, produciéndose la cristalización de la zeolita. Este método requiere el uso de cantidades menores de agente director de estructura para obtener los sólidos.^[61-63]

1.1.3.2.2 Influencia del agente mineralizante

El agente mineralizante es la especie química que disuelve temporalmente las especies precursoras de la zeolita incorporadas en el gel de síntesis, permitiendo su

transporte hacia otras partes del medio de síntesis.^[64] Generalmente se utiliza el anión hidróxido (síntesis en medio alcalino, $\text{pH} > 10$), pero también es posible realizar la síntesis en medio neutro mediante la incorporación del anión fluoruro como agente mineralizante (medio fluoruro, $\text{pH} \approx 7$).

La elección del agente mineralizante es muy importante en la síntesis de zeolitas. No sólo permite dirigir la síntesis hacia diferentes fases cristalinas, sino que además controla el contenido de defectos de la estructura, especialmente en zeolitas con bajos contenidos en elementos trivalentes, como B^{3+} , Al^{3+} o Ga^{3+} .^[56]

La presencia de elementos trivalentes en la estructura de los materiales zeolíticos genera defectos de carga, que son compensados por los cationes utilizados como agentes directores de estructura (ADE). Sin embargo, en el caso de las zeolitas en forma silicato, la carga del ADE alojado en los canales del sólido debe ser compensada por defectos de conectividad de la red no protonados (Si-O^-).^[65]

Por otro lado, la cristalización en medio fluoruro permite obtener zeolitas, generalmente de cristales de mayor tamaño, con un contenido en defectos mucho menor, incluso cuando se trata de zeolitas pura sílice, ya que la carga del ADE se encuentra compensada por iones F^- .^[56] El anión F^- , que dirige la formación de pequeñas cajas en la estructura de las zeolitas, tiende a alojarse en el interior de dichas estructuras, aumentando la coordinación del Si a silicio pentacoordinado SiO_4F , y compensando la carga del ADE.^[66] Una ventaja de llevar a cabo la síntesis en medio F^- en lugar de en medio OH^- , es que la cristalización de la zeolita se producirá en un medio neutro, aumentando generalmente la estabilidad hidrotermal de los agentes directores de estructura orgánicos empleados.

1.1.3.2.3 Incorporación de heteroátomos

La introducción de heteroátomos en la red cristalina puede afectar la estabilidad relativa de las unidades de construcción secundarias. Los heteroátomos forman enlaces con los átomos contiguos de Si a través de puentes de O (T-O-Si) de diferente longitud y ángulo a los formados únicamente por Si (Si-O-Si). Por tanto, es posible estabilizar unidades de construcción secundarias diferentes a las conseguidas en zeolitas puramente silíceas, obteniéndose nuevas estructuras. Se ha descrito la incorporación de varios elementos, cationes tetravalentes como Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , trivalentes, como Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , o divalentes como Zn^{2+} , Be^{2+} .^[67]

La incorporación de Ge en las estructuras zeolíticas favorece la formación de unidades D4R (doble anillo de 4 miembros). La incorporación de Ge permite relajar la tensión de los anillos de la caja D4R. La distancia de enlace Ge-O es mayor a la Si-O, pero la distancia de enlace Ge-Si es prácticamente constante, por tanto el ángulo de enlace Si-O-Ge será menor que el encontrado para el enlace Si-O-Si en la caja D4R.^[68] El empleo de Ge en la síntesis de zeolitas da lugar a la formación de anillos con enlaces

T-O-T muy cerrados y por tanto muy tensionados, tales como 3R, D3R, 4R, D4R, permitiendo obtener nuevas estructuras zeolíticas, muchas de ellas con sistemas de canales extra-grandes.^[69-72]

Por otro lado, la incorporación de Ti en la estructura dota al material de propiedades ácidas tipo Lewis de gran interés en reacciones de oxidación selectiva mediante la coordinación de peróxidos.^[73-74] De igual modo, la introducción de Sn en el sólido permite la creación de centros ácidos tipo Lewis capaces de activar grupos carbonilo, mostrando interesantes aplicaciones catalíticas.^[75-76]

La incorporación de elementos trivalentes como B, Al o Ga genera defectos de carga en la estructura, que son compensados por las moléculas de ADE. La incorporación de Al resulta en la creación de centros ácidos de tipo Brønsted, permitiendo su uso en innumerables aplicaciones catalíticas.^[13, 77-79] El B y el Ga introducen en el sólido centros ácidos débiles, y por tanto, más selectivos en aplicaciones que requieren menor acidez.^[80-81] Adicionalmente, el B puede ser intercambiado por Al mediante tratamientos post-síntesis.

Por otra parte, la incorporación de estos elementos no tiene efecto únicamente en las propiedades ácidas de las zeolitas, sino que también influye en la selectividad de la fase cristalina obtenida. Así, se ha observado que los ángulos Si-O-B encontrados en las zeolitas son, en general, más cerrados que los ángulos Si-O-Si, Si-O-Al o Si-O-Ga, permitiendo la obtención de nuevas estructuras en forma borosilicato.^[82-86] Por tanto, la composición del gel de síntesis puede afectar notablemente a la selectividad de la fase formada. Por ejemplo, en las mismas condiciones de síntesis, la zeolita MTW cristaliza cuando la relación Si/Al es superior a 50, mientras que con una relación Si/Al = 50 se observa la formación de zeolita BEA, obteniéndose finalmente zeolita ZSM-20 al incrementar el Al hasta una relación Si/Al de 15.^[87] En el caso de la zeolita SSZ-31, sólo se puede obtener en forma silicato, cristalizando la zeolita SSZ-33 al incorporar B al medio de síntesis. En general, la incorporación de heteroátomos en la estructura favorece la cristalización de zeolitas con estructuras más abiertas.^[88-89]

Por otro lado, la incorporación de elementos divalentes como el Be y Zn dan lugar a ángulos T-O-T muy cerrados, permitiendo la síntesis de materiales que presentan en su estructura anillos muy tensionados, algunos de ellos formados por anillos 3R.^[90-91]

1.1.3.2.4 Naturaleza del agente director de estructura

El empleo de un determinado agente director de estructura influye notablemente en la síntesis de zeolitas. De hecho, ha sido el factor que ha permitido obtener el mayor número de estructuras nuevas. En el siguiente apartado se describirá con mayor detalle el concepto de agente director de estructura, pero cabe resaltar que estos compuestos

pueden ser inorgánicos u orgánicos, pudiendo presentar gran diferencia de tamaños o hidrofobicidad, influenciando notablemente en la fase cristalina obtenida.^[92-93]

1.1.3.2.5 Temperatura y tiempo de cristalización

La temperatura y tiempo de cristalización, en general, son factores importantes en la síntesis de zeolitas. Las temperaturas elevadas aumentan la velocidad de cristalización, mientras que la cristalinidad del sólido suele aumentar con el tiempo. Aún así, hay que tener en cuenta que temperaturas de síntesis altas generalmente favorecen la cristalización de estructuras densas. Además, los cationes orgánicos empleados como ADE pueden degradarse debido a las elevadas temperaturas. Actualmente, se están desarrollando métodos alternativos de calentamiento del gel, como son el uso de microondas o ultrasonidos, reduciéndose considerablemente los tiempos de síntesis de las zeolitas, a la vez que se consigue un calentamiento del gel más uniforme.^[94-97]

1.1.3.2.6 Envejecimiento del gel

El envejecimiento del gel consiste en el tratamiento del gel de síntesis a una temperatura, generalmente inferior a la de síntesis, por un tiempo que puede variar entre unas horas y varios días. Este tratamiento suele permitir una disminución considerable del tiempo de cristalización, ya que reduce el tiempo requerido en el periodo de inducción debido a la formación de núcleos. Además suele proporcionar cristales de menor tamaño. Aunque el mecanismo por el que se favorece la nucleación durante el envejecimiento del gel no está totalmente claro, parece que en ese intervalo de tiempo comienzan a formarse los núcleos de los cristales de la zeolita incluso a temperatura ambiente.^[98-99]

1.1.3.2.7 Siembra

La incorporación al medio de síntesis de cristales ya formados del material que se quiere cristalizar, en general, produce una disminución del tiempo requerido en el periodo de inducción, reduciendo considerablemente el tiempo de cristalización global.^[44, 100] Por otro lado, previene la formación de otras fases cristalinas o puede llegar a afectar en el rendimiento de la zeolita cristalizada.^[101] Además, el uso de siembra permite disminuir la cantidad de agente director de estructura orgánico necesario en la síntesis de la zeolita, permitiendo incluso la cristalización de zeolitas en ausencia de ADE.^[102-105]

1.2 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

Los agentes directores de estructura son compuestos catiónicos que se añaden a los geles de síntesis de manera que promueven la organización de los diferentes óxidos presentes en la mezcla.

Como agentes directores de estructura se han utilizado cationes inorgánicos^[106] o cationes orgánicos^[107]. Estos cationes serán los encargados de favorecer y estabilizar la estructura final del sólido. Estas especies catiónicas alojadas en el interior de los canales de las zeolitas controlarán el grado de incorporación de elementos trivalentes (Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+}), así como la formación de defectos en la estructura.

Las primeras zeolitas sintéticas se prepararon a partir de geles de síntesis que contenían precursores de sílice y alúmina, cationes inorgánicos como ADE (generalmente hidróxidos de metales alcalinos) y agua. De esta manera fue posible obtener zeolitas de baja relación Si/Al, tales como las zeolitas LTA y FAU de relación Si/Al menores a 2.^[108-110] Sin embargo, estos materiales presentan una baja estabilidad térmica e hidrotérmica debido al gran contenido en aluminio.

En 1961 Barrer introdujo el uso de moléculas orgánicas como agentes directores de estructura.^[107] El uso de compuestos orgánicos como ADE presenta una serie de ventajas frente a la utilización de cationes inorgánicos.

- Mayor selectividad a una estructura zeolítica frente a otra en condiciones de síntesis, debido a la mayor interacción de los cationes orgánicos con la estructura mediante fuerzas coulómbicas y de Van der Waals.
- Cristalización de zeolitas que presentan menor contenido en aluminio, incluso materiales puramente silíceos. El catión orgánico ocupa mayor volumen en el interior de la zeolita, siendo necesaria una menor concentración de elementos trivalentes en la estructura para compensar la carga del ADE.
- Obtención de muchas estructuras zeolíticas sin análogos naturales. Antes del uso de moléculas orgánicas como ADEs, únicamente se había obtenido la zeolita A, que no tiene análogo natural conocido.^[109]

Los agentes directores de estructura, además de como cationes inorgánicos y orgánicos, se pueden clasificar utilizando como criterio su función en la síntesis de zeolitas.^[111-112]

- *Especies que ocupan los espacios vacíos de la estructura.* Estos compuestos se caracterizan por estabilizar la estructura cristalina de los sólidos, de manera que aumentan la estabilidad termodinámica del sistema respecto a la red vacía. Sin embargo no presentan ningún tipo de selectividad hacia la fase formada. Así, utilizando el mismo catión se pueden obtener varias estructuras o utilizando diferentes cationes es posible obtener el mismo material. En algunos casos, especies no cargadas (aminas) se incorporan en el gel de síntesis, de manera que

aunque no compensan carga alguna, las moléculas quedan alojadas en los poros de la zeolita estabilizando su estructura.^[113]

- *Agentes directores de estructura.* Estos cationes son generalmente moléculas orgánicas, que además de estabilizar la estructura como en el caso anterior, interaccionan con las paredes cristalinas de los materiales mediante fuerzas coulómbicas y de Van der Waals. Debido a esta interacción, estas moléculas suelen mostrar selectividad hacia una estructura determinada dentro de un rango amplio de condiciones de síntesis. Sin embargo, no tienen porqué conducir a la obtención de una única estructura.
- *Verdaderas "plantillas".* El catión orgánico 'plantilla' se adapta perfectamente a la cavidad de la zeolita. Una única 'plantilla' conduce a la cristalización de una única estructura, y a su vez ésta sólo puede ser obtenida utilizando ese catión orgánico, como en los casos de las zeolitas ZSM-18^[114] y MCM-61.^[115]

1.2.1 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA INORGÁNICOS

Los cationes alcalinos y alcalinotérreos fueron los primeros agentes directores de estructura utilizados en la síntesis de zeolitas. Los cationes hidratados muestran una menor energía en disolución acuosa, formando una envoltura de moléculas de agua ordenadas a su alrededor. En las condiciones de síntesis de zeolitas algunas de esas moléculas de agua se intercambian por especies presentes en la mezcla de síntesis. Estas especies, generalmente silicatos y aluminosilicatos, quedan retenidas alrededor de los cationes el tiempo suficiente para interaccionar y comenzar a formar las unidades de construcción secundarias que formarán la estructura de la zeolita. En general, el uso de estos ADEs conduce a sólidos con un alto contenido en Al. Estos cationes permitieron cristalizar las primeras zeolitas sintéticas, como las zeolitas A (LTA)^[116], X e Y (FAU).^[117]

1.2.2 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ORGÁNICOS

La introducción del uso de compuestos orgánicos como ADEs en la síntesis de zeolitas en 1961 por Barrer supuso un enorme avance en la cristalización de nuevas estructuras, además de permitir la obtención de estructuras conocidas con menor contenido en Al.^[26, 87, 107, 118]

Estos compuestos orgánicos deben cumplir una serie de requisitos para poder ser utilizados como ADE en las condiciones de síntesis de zeolitas.^[87, 92, 119]

- *Estable en el medio de reacción:* la síntesis y cristalización de zeolitas se realiza en condiciones severas de reacción, usándose pH alcalinos y altas temperaturas

(100°C – 200°C), por lo que el compuesto orgánico no debe degradarse formando otras moléculas de menor tamaño que podrían actuar también como ADE.

- *Relación carbono/carga entre 11 y 15 (4 y 18)*: la síntesis de zeolitas, generalmente, se lleva a cabo en medio acuoso, por lo que es necesario que el ADE sea soluble en agua y pueda interactuar con el resto de especies presentes en la mezcla. Debido a esto, el número de carbonos que presenta la molécula en relación al número de cargas que posee el catión, dada por la relación carbono/carga, no debe ser muy elevada para evitar obtener moléculas demasiado hidrófobas.
- *Rígido*: las moléculas rígidas teóricamente son más selectivas en la cristalización de estructuras zeolíticas.
- *Voluminoso*: las moléculas voluminosas por lo general promueven la cristalización de estructuras con bajas densidades de red.
- *Alargado o ramificado*: este tipo de moléculas evitan la obtención de materiales cero dimensionales (clatrasiles).

Los cationes orgánicos comúnmente utilizados como ADE son los tetraalquilamonios. Aunque se está generalizando el uso de otros compuestos como tetraalquilfosfonios,^[120] éteres corona,^[115] tensioactivos,^[121] aminas del tipo esponja de protones,^[122] compuestos organometálicos,^[123-124] o compuestos de coordinación.^[125]

Finalmente, no hay que olvidar, que el uso de compuestos orgánicos como agentes directores de estructura encarece notablemente el coste de los materiales zeolíticos, por lo que una línea de investigación importante en este campo se ha centrado en las diferentes estrategias para reducir este coste.

- *Extracción del ADE y posterior reutilización*. Este método es adecuado únicamente en los casos en los que el ADE no está encapsulado en cavidades de la zeolita pudiendo difundir a través de los canales; además la interacción ADE-Zeolita debe ser débil para permitir su eliminación.^[126]
- *Fragmentación del ADE*. Se ha descrito el uso de un ADE que contiene grupos acetal en su estructura. Estos grupos son estables en medio alcalino, pero pueden fragmentarse mediante hidrólisis en medio ácido de manera que las especies resultantes, de menor tamaño, pueden difundir a través de los poros de la zeolita, permitiendo su recuperación y, tras un nuevo ensamblaje, su reutilización.^[127]
- *Síntesis en ausencia de ADE*. En los últimos años este método ha cobrado gran importancia. Se ha descrito la síntesis de varias zeolitas en las que se ha evitado el uso de agentes directores de estructura orgánicos. Esta estrategia se basa en la utilización de siembra de la zeolita objetivo y cationes Na⁺ como ADE.^[102, 104-105, 128-131]

A pesar de que el número de materiales obtenidos mediante estas técnicas sigue aumentando, no es posible generalizarlo a todas las zeolitas y composiciones, por lo que el uso de agentes directores de estructura orgánicos continua siendo fundamental en la síntesis de zeolitas, en especial en el caso de las síntesis de nuevas estructuras.

1.2.2.1 CATIONES TETRAALQUILAMONIO

Los cationes tetraalquilamonio son los compuestos que han sido estudiados más ampliamente como ADE (Tabla 1.2). Las primeras síntesis que se realizaron empleando el catión tetrametilamonio (TMA), permitieron obtener estructuras conocidas con un menor contenido en Al, pasando de una relación Si/Al = 1-3 en la zeolita LTA al usar cationes inorgánicos, a una relación Si/Al = 3-5 en presencia de TMA.^[107, 132]

Posteriormente, Mobil comenzó a estudiar la síntesis de zeolitas utilizando cationes tetraalquilamonio de mayor tamaño, tetraetilamonio (TEA), tetrapropilamonio (TPA) o tetrabutilamonio (TBA) y sus mezclas como ADEs, obteniendo las zeolitas Beta,^[133] ZSM-12,^[134] ZSM-5^[118] y ZSM-11,^[135] de elevadas relaciones Si/Al.

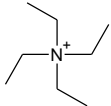
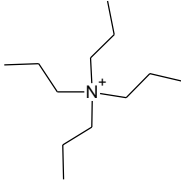
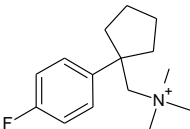
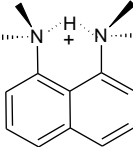
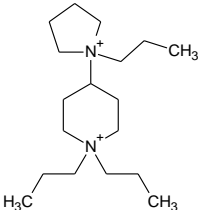
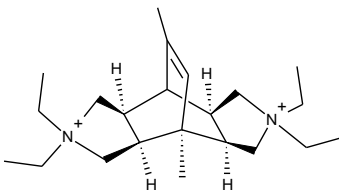
Desde entonces se ha realizado un enorme esfuerzo en la síntesis de nuevos cationes tetraalquilamonio con el fin de obtener nuevas zeolitas. Así, el uso de cationes rígidos, como el caso de los amonios cíclicos, ha permitido la obtención de zeolitas de poro extra-grande como las zeolitas CIT-5,^[136] SSZ-53 y SSZ-59,^[83] mientras que el uso de las aminas tipo esponja de protones como ADE, moléculas de gran tamaño rígidas, ha permitido la obtención del silicoaluminofosfato ITQ-51 con una apertura de poro de 16R.^[122]

Asimismo, se han realizado numerosos estudios de la síntesis de zeolitas utilizando cationes tetraalquilamonio de pequeño tamaño,^[119, 137] compuestos dicatiónicos^[138-140] ^[141] o mezclas de ADEs,^[113, 142] entre otros.

Recientemente se han sintetizado cationes tetraalquilamonio tipo surfactante que presentan más de dos cargas en su estructura permitiendo la síntesis de zeolitas nanolaminares.^[143]

Por otro lado, la síntesis de zeolitas quirales siempre ha sido objeto de gran atención por sus posibles aplicaciones en la separación o la catálisis enantioselectiva. Actualmente hay pocos materiales que presenten quiralidad.^[144] Sin embargo, el uso de un catión tetraalquilamonio quiral ha permitido sintetizar una zeolita de poro extra-grande con una cavidad quiral, zeolita ITQ-37,^[145] abriendo una nueva ruta de síntesis que pueda permitir la obtención de zeolitas quirales con posibles aplicaciones en procesos que requieran enantioselectividad.

Tabla 1.2. Ejemplos de zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura nitrogenados.

Zeolita	N-ADE	Zeolita	N-ADE
Beta		ZSM-5	
SSZ-53		ITQ-51	
ITQ-39		ITQ-37	

1.2.2.2 CATIONES TETRAALQUILFOSFONIO

Los compuestos orgánicos más utilizados como ADE son los cationes tetraalquilamonio. Sin embargo, estos compuestos pueden sufrir la reacción de eliminación de Hofmann en las condiciones de síntesis de zeolitas (elevada temperatura y pH). De manera que la sal cuaternaria de amonio se degrada en la amina correspondiente y un alqueno (Fig. 1.9).^[146]

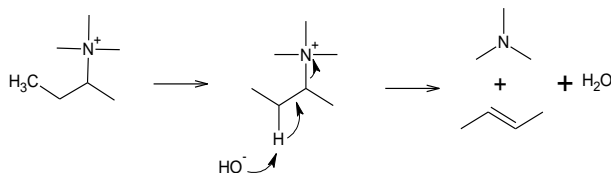
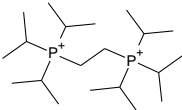
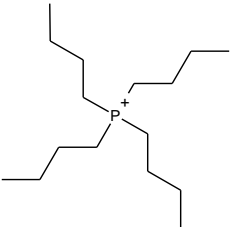

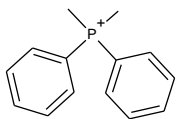
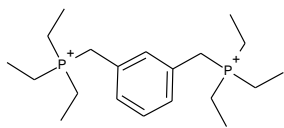
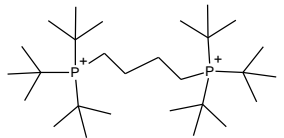
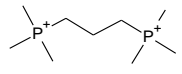


Fig. 1.9. Reacción de eliminación de Hofmann en los cationes tetraalquilamonio.

Desde hace unos años en el ITQ se ha estudiado el uso de cationes tetraalquilfosfonio, los cuales son más resistentes frente a la reacción de eliminación de

Hofmann, permitiendo emplear condiciones más severas de síntesis que sus análogos tetraalquilamonio. El uso de estos cationes ha posibilitado la síntesis de varias zeolitas, ZSM-5,^[147] TS-1,^[148] RUB-35,^[149] ITQ-26,^[150] ITQ-27,^[120] ITQ-34,^[151] ITQ-40,^[71] ITQ-33,^[152] ITQ-49,^[153] ZSM-11^[154] y su número continúa aumentando (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Ejemplos de zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura fosforados.

Zeolita	P-ADE	Zeolita	P-ADE
ZSM-5		TS-1 ITQ-33 ZSM-11	
RUB-35		ITQ-27 ITQ-40	
ITQ-26		ITQ-49	
ITQ-34			

1.3 TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las zeolitas en forma aluminosilicato en condiciones de regeneración del catalizador (altas temperaturas y en presencia de agua) son inestables, produciéndose la desaluminización de la estructura lo que conlleva una pérdida de actividad catalítica de la zeolita.^[155]

Para evitar o minimizar estos efectos, las zeolitas son a menudo sometidas a tratamientos post-síntesis, como la desaluminización controlada del sólido o la incorporación de especies extra-red que aumentan la estabilidad de los centros de aluminio durante la reacción o regeneración del catalizador.

Un método de estabilización de los centros ácidos es la incorporación de especies extra-red de fósforo en el interior de los poros de la zeolita mediante tratamientos post-síntesis. Las especies extra-red de fósforo interaccionan con los centros de aluminio presentes en la red cristalina estabilizándolas, además de modular

su acidez.^[156-158] Esta interacción disminuirá la acidez del material^[159] aumentando su estabilidad durante el tratamiento de las zeolitas a altas temperaturas en presencia de vapor (steaming)^[160] y en condiciones de reacción,^[161] además, generalmente, se produce una mejora la selectividad de la zeolita hacia los productos deseados de reacción.^[162]

La incorporación de especies de fósforo a la zeolita ZSM-5 ha sido el caso más estudiado. Aunque este tipo de interacción P-Zeolita es aún motivo de discusión, se han propuesto varios modelos que puedan explicar las propiedades observadas en las zeolitas modificadas con fósforo (Fig. 1.10), además de otras teorías propuestas para analizar la interacción P-Zeolita.^[163-165]

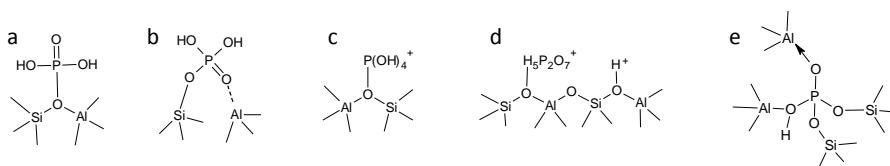


Fig. 1.10. Modelos propuestos para la interacción P-Zeolita. (a) Vedrine et al.,^[166] (b) Lercher et al.,^[167] (c) y (d) Corma et al.^[168] y (e) Xue et al.^[169]

La impregnación de la zeolita con fósforo, sin embargo, presenta algunos inconvenientes, como la disminución de la actividad catalítica del material debido a la interacción del fósforo con los centros ácidos, la disminución del volumen de microporo de la zeolita debido al bloqueo parcial del sistema de canales o la desaluminización parcial del sólido debido al uso de disoluciones ácidas, principalmente H_3PO_4 , para llevar a cabo la incorporación de P. Aunque la mayoría de estos inconvenientes pueden ser minimizados mediante la incorporación de la cantidad óptima de fósforo.

La incorporación de fósforo en los materiales se ha llevado a cabo por impregnación de diferentes compuestos, H_3PO_4 ,^[167] $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,^[168] PCl_3 ,^[170] $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$,^[171] $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,^[157] entre otros. Las zeolitas más estudiadas en este tipo de tratamientos han sido la zeolita ZSM-5,^[168, 172-173] USY,^[174-175] Beta,^[176] ZSM-8,^[177] MCM-22^[178] e incluso materiales mesoporosos como la MCM-41.^[179]

Estas zeolitas están formadas por sistemas de canales con aperturas de poro mediano, grande o de mayor tamaño. Sin embargo, la incorporación de fósforo en el interior de los poros de zeolitas de tamaño de poro pequeño no se puede llevar a cabo utilizando métodos de impregnación de los compuestos de fósforo anteriormente descritos, debido a que las especies de fósforo son de mayor tamaño que las aperturas de los canales de las zeolitas, por lo que éstas no pueden difundir a través de sus canales y por tanto, alcanzar los centros activos. De forma similar, la incorporación post-síntesis de fósforo en zeolitas unidireccionales está limitada por los problemas difusionales que pueden sufrir estas especies de fósforo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. F. Cronstedt. *Akad. Handl. Stockholm*, 17, **1756**, 120-130.
- [2] S. C. Deville. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 54, **1862**, 324.
- [3] C. Baerlocher, L. B. McCusker. *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [4] M. Foster, M. Treacy. *A Database of Hypothetical Zeolite Structures*: <http://www.hypotheticalzeolites.net>.
- [5] W. Loewenstein. *Am. Mineral.*, 39, **1954**, 92-96.
- [6] L. B. McCusker, C. Baerlocher. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 137, **2001**, 37-67.
- [7] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**.
- [8] Y. Li, J. Yu. *Chem. Rev.*, 114, **2014**, 7268-7316.
- [9] J. G. Martínez, J. P. Pariente. *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, **2003**.
- [10] P. A. Webb, C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp, **1997**.
- [11] R. P. Townsend. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, **1991**, 359-390.
- [12] R. Beaumont, D. Barthomeuf. *J. Catal.*, 26, **1972**, 218-225.
- [13] J. Weitkamp. *Solid State Ionics*, 131, **2000**, 175-188.
- [14] G. Busca. *Chem. Rev.*, 107, **2007**, 5366-5410.
- [15] J. G. Speight, B. Ozum. *Petroleum refining processes*, CRC Press, **2001**.
- [16] D. S. J. Jones, P. R. Pujadó. *Handbook of petroleum processing*, Springer, **2006**.
- [17] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, A. Elkilani. *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier, **2009**.
- [18] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Zeolites as Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 775-826.
- [19] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor. *J. Catal.*, 247, **2007**, 307-327.
- [20] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J. A. Martens. *Oil Gas Sci. Technol.- Rev. IFP*, 64, **2009**, 91-112.
- [21] S. T. Sie, M. M. G. Senden, H. M. H. Van Wechem. *Catal. Today*, 8, **1991**, 371-394.
- [22] T. F. Degan Jr. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170, **2007**, 54-65.
- [23] T. Bein. *Chem. Mater.*, 8, **1996**, 1636-1653.
- [24] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. *Langmuir*, 26, **2009**, 1910-1917.
- [25] A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, **2002**, 123-129.
- [26] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia. *Nature (London)*, 431, **2004**, 287-290.
- [27] M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia. *Chem. Commun.*, **2007**, 1233-1235.
- [28] R. Harjula, J. Lehto. *Nucl. Chem. Waste Man.*, 6, **1986**, 133-137.
- [29] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. *Catal. Rev.*, 50, **2008**, 492-531.
- [30] B. Wichtelová, Z. Sobalík, J. Dědeček. *Appl. Catal. B*, 41, **2003**, 97-114.
- [31] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin. *Catal. Today*, 124, **2007**, 118-123.

- [32] M. G. Rimoli, M. R. Rabaioli, D. Melisi, A. Curcio, S. Mondello, R. Mirabelli, E. Abignente. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 87A, **2008**, 156-164.
- [33] M. E. Davis. *Nature (London)*, 417, **2002**, 813-821.
- [34] C. Marambio-Jones, E. V. Hoek. *J. Nanopart. Res.*, 12, **2010**, 1531-1551.
- [35] J. Coronas, J. Santamaria. *Chem. Eng. Sc.*, 59, **2004**, 4879-4885.
- [36] K. Sahner, G. Hagen, D. Schönauer, S. Reiss, R. Moos. *Solid State Ionics*, 179, **2008**, 2416-2423.
- [37] R. M. Barrer. *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2158-2163.
- [38] R. M. Milton. *Zeolite Synthesis*, 398, **1948**.
- [39] C. S. Cundy, P. A. Cox. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 82, **2005**, 1-78.
- [40] T. Wakihara, S. Kohara, G. Sankar, S. Saito, M. Sanchez-Sanchez, A. R. Overweg, W. Fan, M. Ogura, T. Okubo. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, **2006**, 224-227.
- [41] P. Cubillas, M. W. Anderson. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 1-55.
- [42] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195-208.
- [43] D. W. Breck. *J. Chem. Educ.*, 41, **1964**, 678.
- [44] G. T. Kerr. *J. Phys. Chem.*, 70, **1966**, 1047-1050.
- [45] S. L. Burkett, M. E. Davis. *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 4647-4653.
- [46] T. M. Davis, T. O. Drews, H. Ramanan, C. He, J. Dong, H. Schnablegger, M. A. Katsoulakis, E. Kokkoli, A. V. McCormick, R. L. Penn, M. Tsapatsis. *Nat. Mater.*, 5, **2006**, 400-408.
- [47] A. I. Lupulescu, J. D. Rimer. *Science*, 344, **2014**, 729-732.
- [48] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma. *Chem. Commun.*, 48, **2012**, 8264-8266.
- [49] A. A. Ismail, R. M. Mohamed, O. A. Fouad, I. A. Ibrahim. *Cryst. Res. Technol.*, 41, **2006**, 145-149.
- [50] M. Salou, F. Kooli, Y. Kiyozumi, F. Mikamizu. *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 1476-1481.
- [51] B. Herreros, J. Klinowski. *J. Chem. Soc. B*, 91, **1995**, 1147-1154.
- [52] S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, T. V. Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 7558-7567.
- [53] S. I. Zones, A. W. Burton, G. S. Lee, M. M. Olmstead. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, **2007**, 9066-9079.
- [54] M. A. Cambor, P. A. Barrett, M.-J. Díaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Pérez, H. Koller. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, **2001**, 11-22.
- [55] S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S.-J. Hwang. *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 652-661.
- [56] M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas. *Top. Catal.*, 9, **1999**, 59-76.
- [57] S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S.-J. Hwang. *J. Phys. Chem. B*, 109, **2004**, 652-661.
- [58] D. M. Bibby, M. P. Dale. *Nature (London)*, 317, **1985**, 157-158.
- [59] C. M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. van de Goor, G. Wildermuth, G. Engelhardt. *Zeolites*, 16, **1996**, 207-217.

- [60] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris. *Nature (London)*, **430**, **2004**, 1012-1016.
- [61] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Hari Prasad Rao, M. Nomura, E. Kikuchi. *Top. Catal.*, **9**, **1999**, 77-92.
- [62] H. P. Rao, M. Matsukata. *Chem. Commun.*, **1996**, 1441-1442.
- [63] R. E. Morris, S. L. James. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, **2013**, 2163-2165.
- [64] J. Weitkamp, L. Puppe. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer, **1999**.
- [65] H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis. *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 12588-12596.
- [66] H. Kessler. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 47-55.
- [67] J. Cejka, A. Corma, S. Zones. *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [68] A. Corma, M. E. Davis. *Chem. Phys. Chem.*, **5**, **2004**, 304-313.
- [69] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **113**, **2001**, 2337-2340.
- [70] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner. *Nature (London)*, **443**, **2006**, 842-845.
- [71] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**, **2010**, 13997-14002.
- [72] J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Díaz-Cabañas, J. Yu, A. Corma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, **2010**, 4986-4988.
- [73] G. Peregot, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Bonomoti, A. Esposito. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, **1986**, 129-136.
- [74] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia. *Chem. Commun.*, **1996**, 2367-2368.
- [75] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia. *Nature (London)*, **412**, **2001**, 423-425.
- [76] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke. *Chem. Commun.*, **2003**, 2734-2735.
- [77] C. Perego, A. Carati. *Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis*, Transworld Research Network, **2008**, 357-389.
- [78] A. Corma. *216*, **2003**, 298-312.
- [79] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Chem. Rev.*, **111**, **2010**, 1072-1133.
- [80] K.-J. Chao, P.-H. Liu. *Catal. Surv. Asia*, **9**, **2005**, 11-15.
- [81] I. Lezcano-González, A. Vidal-Moyá, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, **2010**, 6396-6403.
- [82] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi. *Top. Catal.*, **9**, **1999**, 13-34.
- [83] A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, E. S. Vittoratos. *Chem. Eur. J.*, **9**, **2003**, 5737-5748.
- [84] A. Burton, S. Elomari. *Chem. Commun.*, **2004**, 2618-2619.
- [85] D. L. Dorset, G. J. Kennedy. *J. Phys. Chem. B*, **109**, **2005**, 13891-13898.
- [86] S. Elomari, A. Burton, R. C. Medrud, R. Grosse-Kunstleve. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, **2009**, 325-333.
- [87] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis. *J. Inclusion Phenom.*, **21**, **1995**, 47-78.
- [88] B. J. Campbell, A. K. Cheetham, G. Bellussi, L. Carluccio, G. Perego, R. Millini, D. E. Cox. *Chem. Commun.*, **1998**, 1725-1726.

- [89] A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari. *Curr. Opin. Colloid In.*, **10**, **2005**, 211-219.
- [90] A. K. Cheetham, H. Fjellvg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 158.
- [91] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1175-1176.
- [92] Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **6**, **1996**, 213-229.
- [93] M. Moliner, F. Rey, A. Corma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, **2013**, 13880-13889.
- [94] A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid, H. Van Bekkum. *Zeolites*, **13**, **1993**, 162-165.
- [95] C. S. Cundy. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, **1998**, 1699-1723.
- [96] R. E. Morris. *Ionothermal Synthesis of Zeolites and Other Porous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 87-105.
- [97] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **189**, **2014**, 11-21.
- [98] J. N. Watson, A. S. Brown, L. E. Iton, J. W. White. *J. Chem. Soc. B*, **94**, **1998**, 2181-2186.
- [99] Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43**, **2001**, 51-59.
- [100] K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. Sacco Jr, A. G. Dixon, R. W. Thompson. *Zeolites*, **13**, **1993**, 645-653.
- [101] S. Kasahara, K. Itabashi, K. Igawa. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, **1986**, 185-192.
- [102] J. Song, L. Dai, Y. Ji, F.-S. Xiao. *Chem. Mater.*, **18**, **2006**, 2775-2777.
- [103] Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo. *Chem. Asian J.*, **5**, **2010**, 2182-2191.
- [104] Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147**, **2012**, 149-156.
- [105] C. Yang, L. Ren, H. Zhang, L. Zhu, L. Wang, X. Meng, F.-S. Xiao. *J. Mater. Chem.*, **22**, **2012**, 12238-12245.
- [106] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195-208.
- [107] R. M. Barrer, P. J. Denny. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 971-982.
- [108] R. M. Milton (Union Carbide Corp.). US2882243, **1959**.
- [109] D. Breck, W. Eversole, R. Milton, T. Reed, T. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, **1956**, 5963-5972.
- [110] R. Barrer, J. Baynham, F. Bultitude, W. Meier. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195-208.
- [111] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina. *Zeolites*, **3**, **1983**, 282-291.
- [112] M. E. Davis, R. F. Lobo. *Chem. Mater.*, **4**, **1992**, 756-768.
- [113] S. I. Zones, S.-J. Hwang. *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 313-320.
- [114] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh. *Science* **247**, **1990**, 1319-1322.
- [115] D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **31**, **1999**, 61-73.
- [116] V. Gramlich, W. M. Meier. *Z. Kristallogr.*, **133**, **1971**, 134-149.
- [117] W. H. Baur. *Am. Mineral.*, **49**, **1964**, 697-704.
- [118] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier. *Nature (London)*, **272**, **1978**, 437-438.
- [119] H. Gies, B. Marker. *Zeolites*, **12**, **1992**, 42-49.

- [120] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 8862-8867.
- [121] M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo. *Nat. Mater.*, **5**, **2006**, 718-723.
- [122] R. Martínez-Franco, M. Moliner, Y. Yun, J. Sun, W. Wan, X. Zou, A. Corma. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**, **2013**, 3749-3754.
- [123] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis. *Nature (London)*, **381**, **1996**, 295-298.
- [124] K. J. Balkus Jr, A. G. Gabrielov, S. I. Zones. *The synthesis of UTD-1, Ti-UTD-1 and Ti-UTD-8 using CP*2CoOH as a structure directing agent, Vol. Volume 97*, Elsevier, **1995**, 519-525.
- [125] R. Martínez-Franco, M. Moliner, J. R. Thogersen, A. Corma. *ChemCatChem*, **5**, **2013**, 3316-3323.
- [126] T. Takewaki, L. W. Beck, M. E. Davis. *J. Phys. Chem. B*, **103**, **1999**, 2674-2679.
- [127] H. Lee, S. I. Zones, M. E. Davis. *Nature (London)*, **425**, **2003**, 385-388.
- [128] Z. Wu, J. Song, Y. Ji, L. Ren, F. S. Xiao. *Chem. Mater.*, **20**, **2008**, 357-359.
- [129] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, **2009**, 9884-9887.
- [130] K. Iyoki, K. Itabashi, W. Chaikittisilp, S. P. Elangovan, T. Wakihara, S. Kohara, T. Okubo. *Chem. Mater.*, **26**, **2014**, 1957-1966.
- [131] Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo. *Chem. Mater.*, **26**, **2014**, 1250-1259.
- [132] R. Aiello, R. M. Barrer. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1470-1475.
- [133] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski US3308069, **1967**.
- [134] R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh. *Zeolites*, **5**, **1985**, 346-348.
- [135] G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier. *Nature (London)*, **275**, **1978**, 119-120.
- [136] P. Wagner, M. Yoshikawa, K. Tsuji, M. E. Davis, P. Wagner, M. Lovallo, M. Tsapatsis. *Chem. Commun.*, **1997**, 2179-2180.
- [137] J. V. Smith, F. Rinaldi, L. S. D. Glasser. *Acta Crystallogr.*, **16**, **1963**, 45-53.
- [138] A. Moini, K. D. Schmitt, E. W. Valyocsik, R. F. Polomski. *Zeolites*, **14**, **1994**, 504-511.
- [139] S. I. Zones, A. W. Burton. *J. Mater. Chem.*, **15**, **2005**, 4215-4215.
- [140] A. Jackowski, S. I. Zones, S.-J. Hwang, A. W. Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, **2009**, 1092-1100.
- [141] M. Moliner, J. González, M. T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F. J. Llopis, X. Zou, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, **2011**, 9497-9505.
- [142] A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguela, J. Pérez-Pariente. *Chem. Mater.*, **19**, **2007**, 5617-5626.
- [143] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo. *Nature (London)*, **461**, **2009**, 246-249.
- [144] J. Yu, R. Xu. *J. Mater. Chem.*, **18**, **2008**, 4021-4030.
- [145] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou. *Nature (London)*, **458**, **2009**, 1154-1157.
- [146] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore. *Organic chemistry: structure and function*, WH Freeman New York, **2011**.

- [147] H. P. Rieck, H. Litterer DE3333124A1, **1985**.
- [148] A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache. *Zeolites*, *13*, **1993**, 454-461.
- [149] B. Marler, P. Daniels, J. Sañé i Muné. *Micropor. Mesopor. Mater.*, *64*, **2003**, 185-201.
- [150] D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, C. E. Kliewer, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C. J. Gilmore. *Chem. Mater.*, *20*, **2008**, 5325-5331.
- [151] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier. *J. Am. Chem. Soc.*, *130*, **2008**, 16482-16483.
- [152] Qian Kun, Song Xiao-Wei, Xu Da, L. Ji-Yang. *Chem. J. Chinese U.*, *33*, **2012**, 2141-2145.
- [153] M. Hernández-Rodríguez, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, **2012**, 13232-13235.
- [154] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis. *Science*, *336*, **2012**, 1684-1687.
- [155] J. Schulz, F. Bändermann. *Chem. Eng. Technol.*, *17*, **1994**, 179-186.
- [156] V. Valtchev, G. Majano, S. Mintova, J. Pérez-Ramírez. *Chem. Soc. Rev.*, *42*, **2013**, 263-290.
- [157] A. Jentys, G. Rumpelmayr, J. A. Lercher. *Appl. Catal.*, *53*, **1989**, 299-312.
- [158] G. Lischke, R. Eckelt, H. G. Jerschewitz, B. Parltitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, G. Öhlmann. *J. Catal.*, *132*, **1991**, 229-243.
- [159] J. A. Lercher, G. Rumpelmayr. *Appl. Catal.*, *25*, **1986**, 215-222.
- [160] N. Xue, R. Olindo, J. A. Lercher. *J. Phys. Chem. C*, *114*, **2010**, 15763-15770.
- [161] A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel. *Appl. Catal. A*, *421-422*, **2012**, 121-134.
- [162] N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer. *J. Am. Chem. Soc.*, *101*, **1979**, 6783-6784.
- [163] J. Zhuang, D. Ma, G. Yang, Z. Yan, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, P. Xie, Z. Liu. *J. Catal.*, *228*, **2004**, 234-242.
- [164] H. E. van der Bij, B. M. Weckhuysen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *16*, **2014**, 9892-9903.
- [165] S. M. Abubakar, D. M. Marcus, J. C. Lee, J. O. Ehresmann, C.-Y. Chen, P. W. Kletnieks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, M. Pavlova, J. B. Nicholas, J. F. Haw. *Langmuir*, *22*, **2006**, 4846-4852.
- [166] J. C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou. *J. Catal.*, *73*, **1982**, 147-160.
- [167] H. Vinek, G. Rumpelmayr, J. A. Lercher. *J. Catal.*, *115*, **1989**, 291-300.
- [168] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero. *J. Catal.*, *237*, **2006**, 267-277.
- [169] N. Xue, X. Chen, L. Nie, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, M. Gu, Z. Xie. *J. Catal.*, *248*, **2007**, 20-28.
- [170] I. Hannus, I. Kiricsi, P. Fejes, A. Fonseca, J. B. Nagy, W. O. Parker Jr, Z. Szendi. *Zeolites*, *16*, **1996**, 142-148.
- [171] W. J. H. Dehertog, G. F. Froment. *Appl. Catal.*, *71*, **1991**, 153-165.
- [172] M. Kaarsholm, F. Joensen, J. Nerlov, R. Cenni, J. Chaouki, G. S. Patience. *Chem. Eng. Sci.*, *62*, **2007**, 5527-5532.
- [173] Y. Furumoto, Y. Harada, N. Tsunoji, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano. *Appl. Catal. A*, *399*, **2011**, 262-267.

- [174] A. V. Abramova, Y. V. Slivinsky, L. Y. Kitaev, A. A. Kubasov, H. Lechert, W. D. Basler, V. V. Yushchenko, Z. M. Matieva. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, **2001**, 1764-1771.
- [175] Y. Wang, B. Shen, K. Hao, J. Li, L. Wang, B. Feng, Q. Guo. *Catal. Commun.*, **25**, **2012**, 59-63.
- [176] J.-F. Gu, X.-J. Zhang, J.-Z. Wang, J. Xu, F. Deng, Z.-Y. Yuan. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174A**, **2008**, 209-212.
- [177] V. R. Choudhary, A. S. Mamman. *AIChE J.*, **36**, **1990**, 1577-1580.
- [178] X. Wang, W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **151**, **2012**, 99-106.
- [179] D. Zhang, R. Wang, X. Yang, W. Yao. *React. Kinet., Mech. Catal.*, **101**, **2010**, 455-463.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos que debido a sus propiedades han sido utilizados en un gran número de aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos, principalmente. Por lo que el principal objetivo de la presente tesis doctoral es la síntesis de nuevos materiales zeolíticos y el estudio de sus propiedades catalíticas y/o de adsorción de interés.

La selectividad a diferentes fases cristalinas está determinada por numerosas variables de síntesis (naturaleza de los reactivos y composición del gel, influencia del agente mineralizante, incorporación de heteroátomos, temperatura y tiempo de cristalización, envejecimientos del gel, siembra), siendo la variable más importante para llevar a cabo la cristalización de nuevos materiales zeolíticos la elección del agente director de estructura.

En este trabajo de tesis doctoral se planteó el uso de los compuestos organofosforados, tales como las bases de fosfaceno y los cationes aminofosfonio, como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.

Estos compuestos organofosforados, los cuales no han sido utilizados previamente como ADEs en la síntesis de zeolitas, son estables, presentan elevada basicidad y baja nucleofilia en disolución acuosa.

El empleo de estos agentes directores de estructura fosforados, permite incorporar especies de fósforo en los materiales obtenidos, las cuales, tras los tratamientos térmicos llevados a cabo para descomponer el ADE formarán especies extra-red oxidadas de fósforo, que quedarán alojadas en los canales y cavidades de las zeolitas sintetizadas, modificando tanto las propiedades texturales como ácidas de los sólidos obtenidos.

Por tanto, los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

1. Síntesis de nuevas estructuras zeolíticas mediante el estudio de las variables de síntesis y por el empleo de dos nuevas familias de compuestos fosforados; bases de fosfaceno y cationes aminofosfonio, como agentes directores de estructura.
2. Incorporación de heteroátomos en las zeolitas obtenidas con el fin de generar centros ácidos activos en catálisis mediante la incorporación de cationes trivalentes como Al^{3+} , B^{3+} o Ga^{3+} .
3. Incorporación de heteroátomos en las zeolitas obtenidas con el fin de generar centros activos y selectivos en reacciones de oxidación mediante la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Ti^{4+} .
4. Caracterización estructural y físico-química de los materiales obtenidos, así como el estudio de la influencia de la presencia de las especies de fósforo alojadas en los canales y cavidades de las zeolitas en las propiedades de adsorción y ácidas de los materiales obtenidos.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS EMPLEADOS

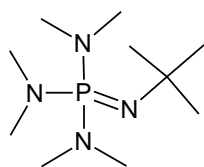
- Tert-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano (base de fosfaceno P1-*t*-Bu), \geq 97%, Fluka.
- 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino)difosfaceno tetrafluorofosfato, \geq 98%, Sigma-Aldrich.
- Tris(dimetilamino)fosfina, 97%, Sigma-Aldrich.
- Iodometano, 99%, Alfa Aesar.
- Iodoetano, 99%, Sigma-Aldrich.
- Ioduro de isopropilo, 99%, Sigma-Aldrich.
- 1,3-Diidopropano, 99%, Sigma-Aldrich.
- 1,4-Diidobutano, 99%, Alfa Aesar.
- 1,5-Diidopentano, 97%, Sigma-Aldrich.
- 1,6-Diidohexano, 97%, Sigma-Aldrich.
- Acetonitrilo anhidro, 99.8%, Sigma-Aldrich.
- Éter dietílico, extra puro, Scharlab.
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRN-78, Supelco.
- H₂O milliQ (Millipore).
- Metanol (MeOH), > 99 %, Sigma-Aldrich.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), > 98%, Merck.
- Sílice coloidal (Lúdox AS-40), 40% en H₂O, Sigma-Aldrich.
- Ácido bórico (H₃BO₃), > 99.5%, Sigma-Aldrich.
- Óxido de germanio (GeO₂), 99.998 %, Sigma-Aldrich.
- Nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃), \geq 98 %, Fluka.
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), Probus.
- Hidróxido de aluminio (Al(OH)₃), Wako.
- Tri-*sec*-butóxido de aluminio (Al(*sec*-but)₃), 97%, Sigma-Aldrich.
- Nitrato de galio (Ga(NO₃)₃), 99.9%, Sigma-Aldrich.
- Butóxido de titanio (Ti(*but*)₄), 97%, Sigma-Aldrich.

- Ácido fluorhídrico (HF), 48% en H₂O, Sigma-Aldrich.
- Acetato amónico (NH₄Ac), ≥ 98, Sigma-Aldrich.
- Disolución estándar de ácido clorhídrico (HCl), 0.1 N en H₂O, Sigma-Aldrich.

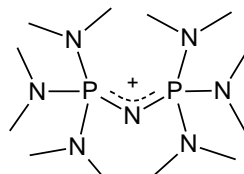
3.2 AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

Los agentes directores de estructura utilizados en este trabajo se pueden dividir en 2 grupos de compuestos: bases de fosfaceno y cationes aminofosfonio (Fig. 3.1).

BASES DE FOSFACENO

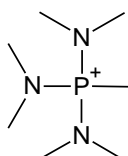


ADE1

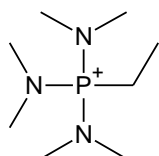


ADE2

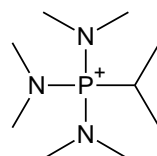
CATIONES AMINOFOSFONIO



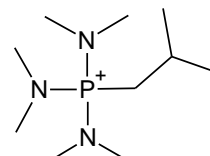
ADE3



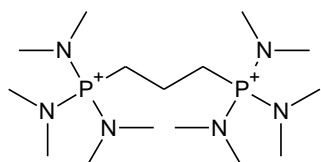
ADE4



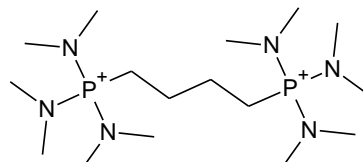
ADE5



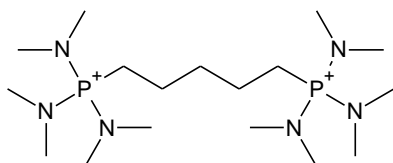
ADE6



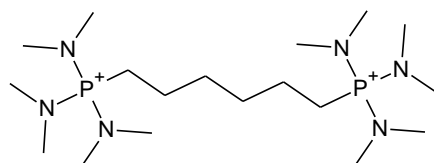
ADE7



ADE8



ADE9



ADE10

Fig. 3.1. Agentes directores de estructura (ADE) utilizados en el presente trabajo.

Las bases de fosfaceno empleadas en este trabajo son comerciales, realizándose únicamente su caracterización por resonancia magnética nuclear y análisis químico, que se detallarán en los siguientes apartados.

Por otro lado, los cationes aminofosfonio fueron sintetizados mediante la alquilación de la aminofosfina terciaria correspondiente con un ioduro de alquilo, ambos reactivos comerciales. La síntesis detallada y caracterización de cada uno de los cationes se describirán en los siguientes apartados.

Todos los agentes directores de estructura fueron utilizados en la síntesis de materiales zeolíticos en forma hidróxido. La obtención de la forma hidróxido de los ADEs puede dividirse en tres procedimientos en función del tipo de compuesto:

- La base de fosfaceno P1 (ADE1) posee una elevada basicidad, de tal manera que en disolución acuosa se protona espontáneamente formando el catión fosfacenio (Fig. 3.2).

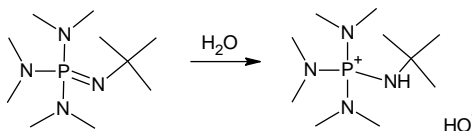


Fig. 3.2. Protonación de la base de fosfaceno P1 (ADE1) en fase acuosa.

- La base de fosfaceno P2 (ADE2) es comercial en forma de sal de BF_4^- , por lo que es necesario llevar a cabo un intercambio aniónico para obtener la forma hidróxido. La base de fosfaceno se disolvió en metanol, debido a su baja solubilidad en H_2O a temperatura ambiente, a continuación se añadió una resina de intercambio aniónico en forma de OH^- (Amberlite IRN-78) previamente lavada con agua destilada hasta que las aguas madre fueron neutras, y con metanol. La mezcla se mantuvo tapada, en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Finalmente, la resina se filtró y la disolución del ADE se valoró para obtener la concentración de OH^- en la disolución. El ADE2 será utilizado en disolución de metanol.
- Los cationes aminofosfonio fueron sintetizados como sales de ioduro. Al igual que en el caso anterior, se llevó a cabo un intercambio aniónico utilizando una resina de intercambio Amberlite IRN-78 previamente lavada con agua destilada hasta que las aguas madre fueron neutras, y en este caso con H_2O milliQ, ya que las sales de ioduro se solubilizan o se suspenden en H_2O milliQ. La mezcla se mantuvo tapada en agitación a temperatura ambiente durante 24 h, obteniéndose una disolución transparente en todos los casos. Finalmente, la resina se filtró y la disolución del ADE se valoró para obtener la concentración de OH^- en la disolución acuosa.

3.2.1 BASES DE FOSFACENO

Como se ha comentado previamente, las bases de fosfaceno empleadas en este estudio son compuestos comerciales, pero se llevó a cabo una exhaustiva caracterización mediante resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , y análisis químico de H, C, N y P, con el fin de comprobar tanto la pureza de los compuestos como para obtener información relevante que será utilizada posteriormente en el estudio de la cristalización de los materiales obtenidos.

3.2.1.1 ADE1: *tert*-BUTILIMINO-TRIS(DIMETILAMINO)FOSFORANO

Los análisis químicos del compuesto *tert*-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano (base de fosfaceno P1 (ADE1)) presentan valores experimentales ligeramente diferentes a los calculados teóricamente en el caso de la relación P/N, mientras que los valores se ajustan perfectamente para la relación C/N. Sin embargo, como se verá más adelante las relaciones P/N y C/N obtenidas en las zeolitas se corresponden perfectamente a los valores calculados teóricamente, por tanto, suponemos que la estructura del ADE1 es la mostrada. Por otro lado, en los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P se observan las resonancias correspondientes a los núcleos presentes en la estructura del compuesto confirmándose la estructura del ADE1 (Fig. 3.3).

La base de fosfaceno P1 disuelta en D_2O presenta dos resonancias en el espectro de ^1H RMN, a 2.5 ppm y 1.1 ppm, correspondientes a los grupos metilo 1 y 2 (Fig. 3.3), respectivamente, mientras que en el espectro de ^{13}C RMN se observan las resonancias correspondientes a los tres tipos de carbono presentes en el ADE1, a 37 ppm, 30 ppm y 52 ppm. En el caso del espectro de ^{31}P RMN se observa una única resonancia a 34 ppm, no observándose impurezas de compuestos de fósforo.

La base de fosfaceno P1 (ADE1) será utilizada en la síntesis de zeolitas tras su disolución y protonación en agua milliQ.

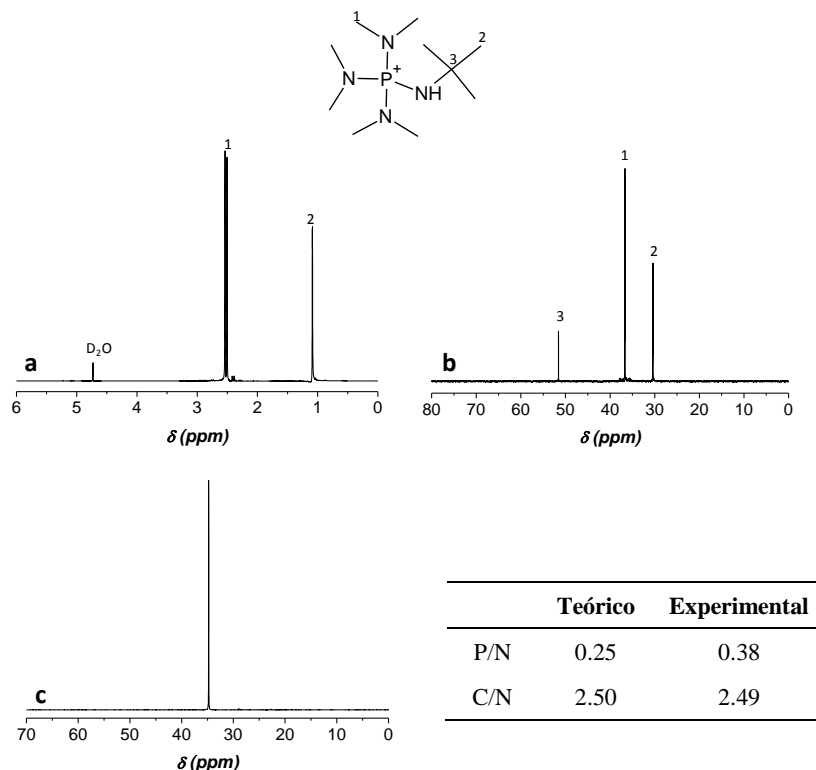


Fig. 3.3. Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis químico teórico y experimental de la base de fosfaceno P1 (ADE1).

3.2.1.2 ADE2: 1,1,1,3,3,3-HEXAKIS(DIMETILAMINO)DIFOSFACENO

Los análisis químicos del compuesto 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino) difosfaceno (base de fosfaceno P2 (ADE2)) presentan valores experimentales muy similares a los calculados teóricamente, mientras que en los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P del ADE2 disuelto en CDCl_3 se observan las resonancias correspondientes a cada núcleo de la molécula, confirmándose la estructura del ADE2 (Fig. 3.4).

Tanto en el espectro de ^1H RMN (2.7 ppm), como en el de ^{13}C RMN (37.1 ppm), así como en el de ^{31}P RMN (17.0 ppm) se observa una única resonancia, lo que confirma la ausencia de impurezas en el compuesto.

La base de fosfaceno P2 (ADE2) será utilizada en la síntesis de zeolitas tras su disolución e intercambio aniónico en metanol.

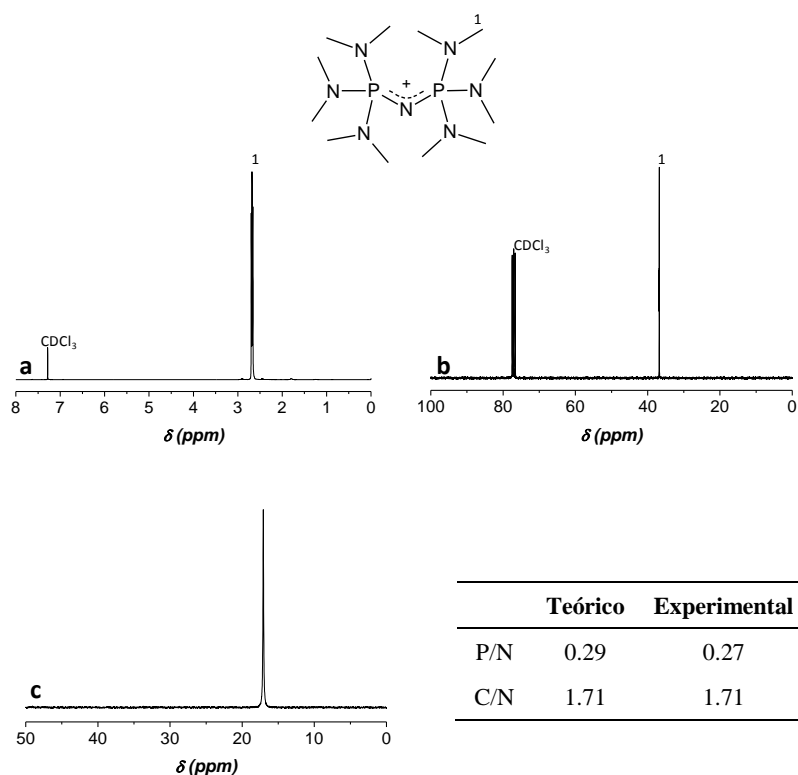


Fig. 3.4. Espectros de ^1H , ^{13}C , ^{31}P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente CDCl_3 y análisis químico teórico y experimental de la base de fosfaceno P2 (ADE2).

3.2.2 CATIONES AMINOFOSFONIO

Los cationes aminosfosfonio son obtenidos por la alquilación de una aminosfosfina terciaria con un haluro orgánico (ioduro o bromuro), siguiendo el esquema general presentado en la Fig. 3.5. Los ADEs utilizados en el presente trabajo se obtuvieron mediante la alquilación de la tris(dimetilamino)fosfina con un alquilioduro, obteniéndose las sales de ioduro correspondientes.

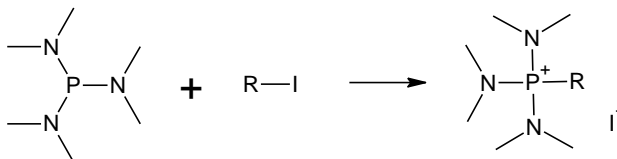


Fig. 3.5. Esquema de síntesis de los cationes aminosfosfonio. (R es una cadena alquímica).

3.2.2.1 ADE3: TRIS(DIMETILAMINO)METILFOSFONIO

A una disolución de 27.8 ml (153.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 50.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 11.4 ml (184.0 mmol) de iodometano en 25.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N_2 durante 1 día. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto tris(dimetilamino)metilfosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 95 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de 1H RMN (2.6 ppm, 1.9 ppm), ^{13}C RMN (35.4 ppm, 6.7 ppm) y ^{31}P RMN (58.9 ppm) del ADE3 disuelto en D_2O , confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.6).

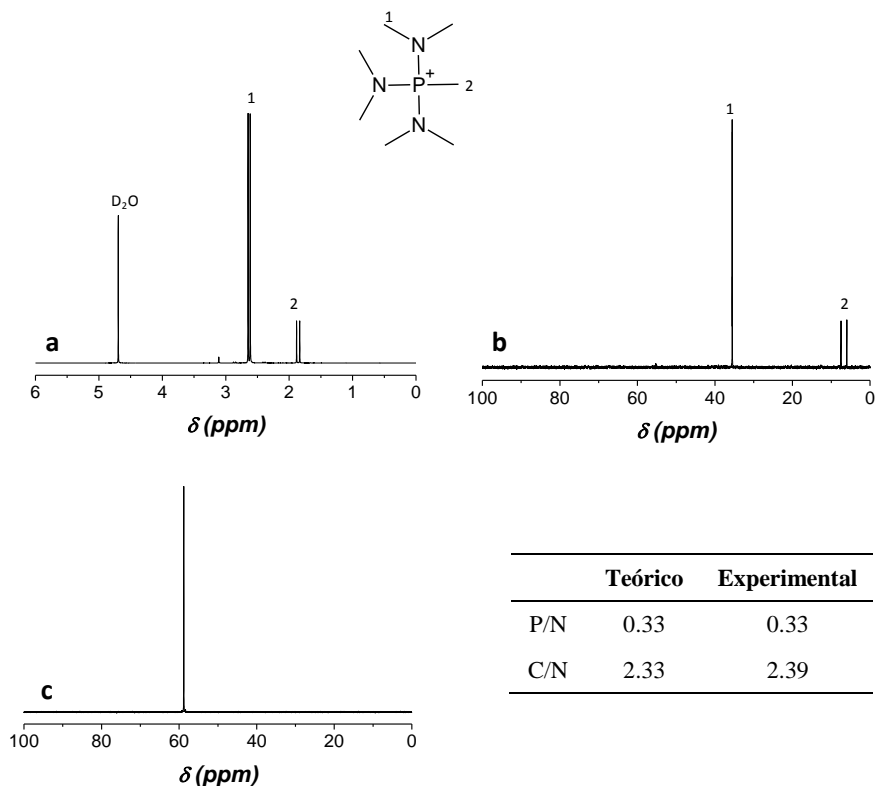


Fig. 3.6. Espectros de 1H , ^{13}C , ^{31}P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis químico teórico y experimental del ADE3.

3.2.2.2 ADE4: TRIS(DIMETILAMINO)ETILFOSFONIO

A una disolución de 27.8 ml (153.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 50.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 14.8 ml (184.0 mmol) de iodoetano en 25.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N_2 durante 1 día. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto tris(dimetilamino)etilfosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 89 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de 1H RMN (2.7 ppm, 2.3 ppm, 1.1 ppm), ^{13}C RMN (36.0 ppm, 16.2 ppm, 5.3 ppm) y ^{31}P RMN (61.2 ppm) del ADE4 disuelto en D_2O , confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.7).

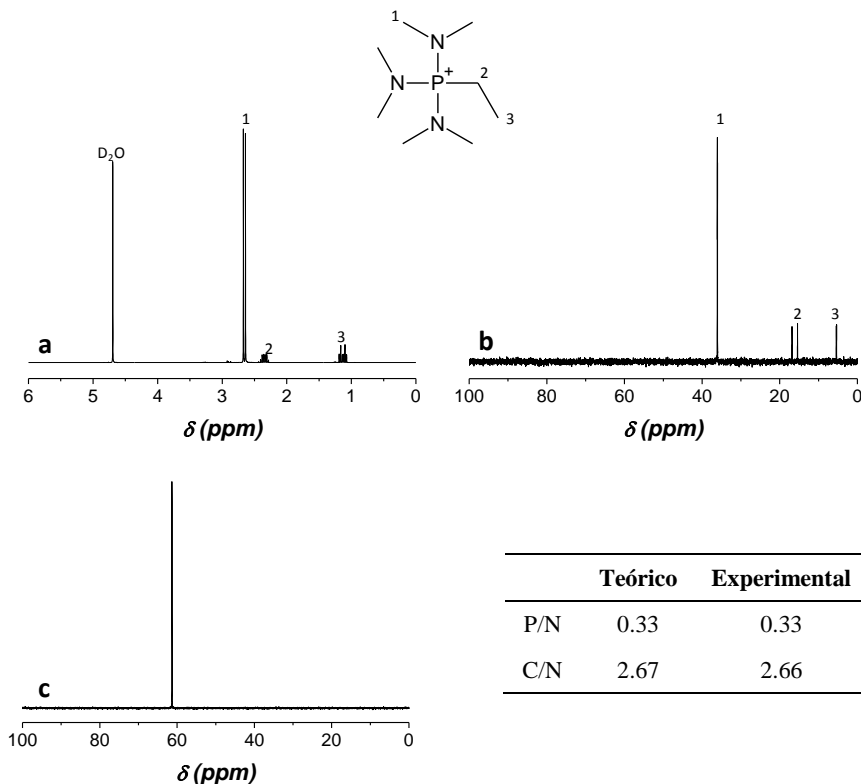


Fig. 3.7. Espectros de 1H , ^{13}C , ^{31}P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D_2O y análisis químico teórico y experimental del ADE4.

3.2.2.3 ADE5: TRIS(DIMETILAMINO)ISOPROPILFOSFONIO

A una disolución de 89.0 ml (490.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 100.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 58.7 ml (588.0 mmol) de yoduro de isopropilo en 50.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a 80°C en flujo de N₂ durante 12 horas. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto tris(dimetilamino)isopropilfosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 85 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.7 ppm, 2.9 ppm, 1.2 ppm), ¹³C RMN (37.1 ppm, 24.3 ppm, 15.7 ppm) y ³¹P RMN (65.7 ppm) del ADE5 en D₂O, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.8).

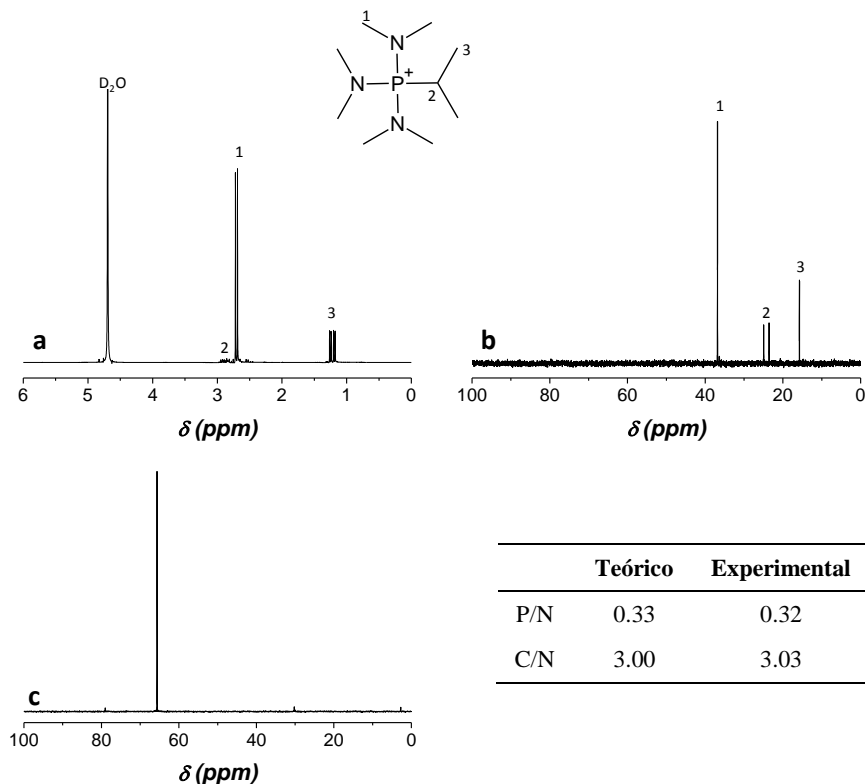


Fig. 3.8. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis químico teórico y experimental del ADE5.

3.2.2.4 ADE6: TRIS(DIMETILAMINO)SEC-BUTILFOSFONIO

A una disolución de 50.0 ml (275.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 50.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 38.3 ml (330.0 mmol) de ioduro de *sec*-butilo en 25.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N₂ durante 5 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 77 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.7 ppm, 2.3 ppm, 2.1 ppm, 1.1 ppm), ¹³C RMN (36.3 ppm, 33.7 ppm, 30.2 ppm, 23.2 ppm) y ³¹P RMN (59.4 ppm) del ADE6 disuelto en CD₃CN, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.9).

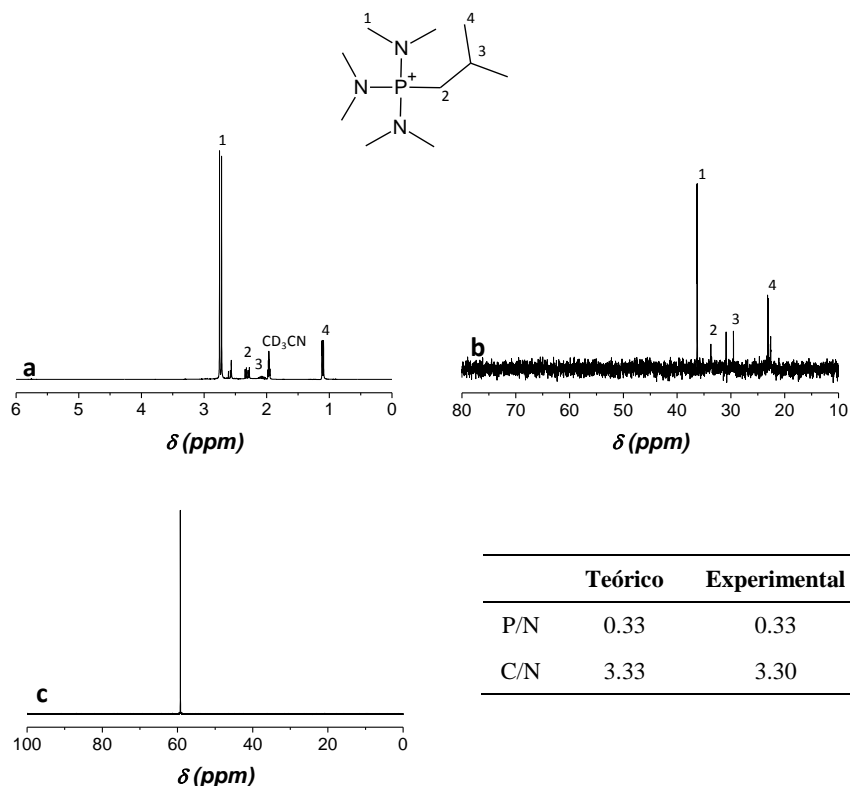


Fig. 3.9. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente CD₃CN y análisis químico teórico y experimental del ADE6.

3.2.2.5 ADE7: P,P-BIS[TRIS(DIMETILAMINO)]-1,3-PROPILDIFOSFONIO

A una disolución de 24.9 ml (137.5 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 30.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 6.3 ml (55.0 mmol) de 1,3-diiodopropano en 20.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N₂ durante 3 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,3-propildifosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 88 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.7 ppm, 2.6 ppm, 1.7 ppm), ¹³C RMN (36.3 ppm, 24.1 ppm, 15.3 ppm) y ³¹P RMN (57.0 ppm) del ADE7 disuelto en D₂O, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.10).

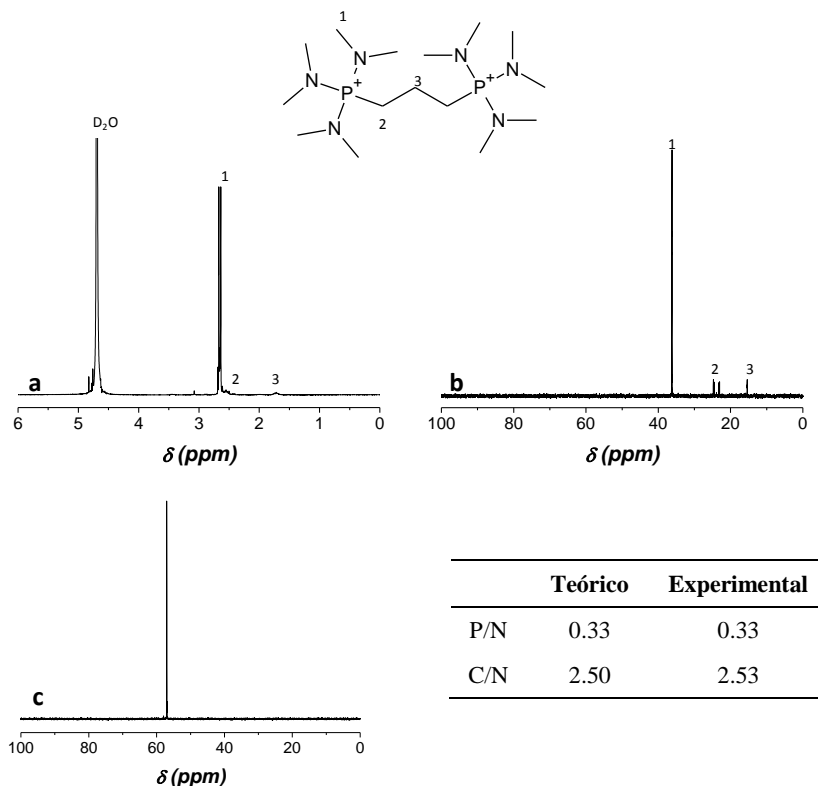


Fig. 3.10. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis químico teórico y experimental del ADE7.

3.2.2.6 ADE8: P,P-BIS[TRIS(DIMETILAMINO)]-1,4-BUTILDIFOSFONIO

A una disolución de 55.7 ml (306.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 100.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 16.2 ml (123.0 mmol) de 1,4-diiodobutano en 50.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N₂ durante 3 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento del 98 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.7 ppm, 2.4 ppm, 1.7 ppm), ¹³C RMN (36.0 ppm, 23.0 ppm) y ³¹P RMN (58.7 ppm) del ADE8 disuelto en D₂O, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.11).

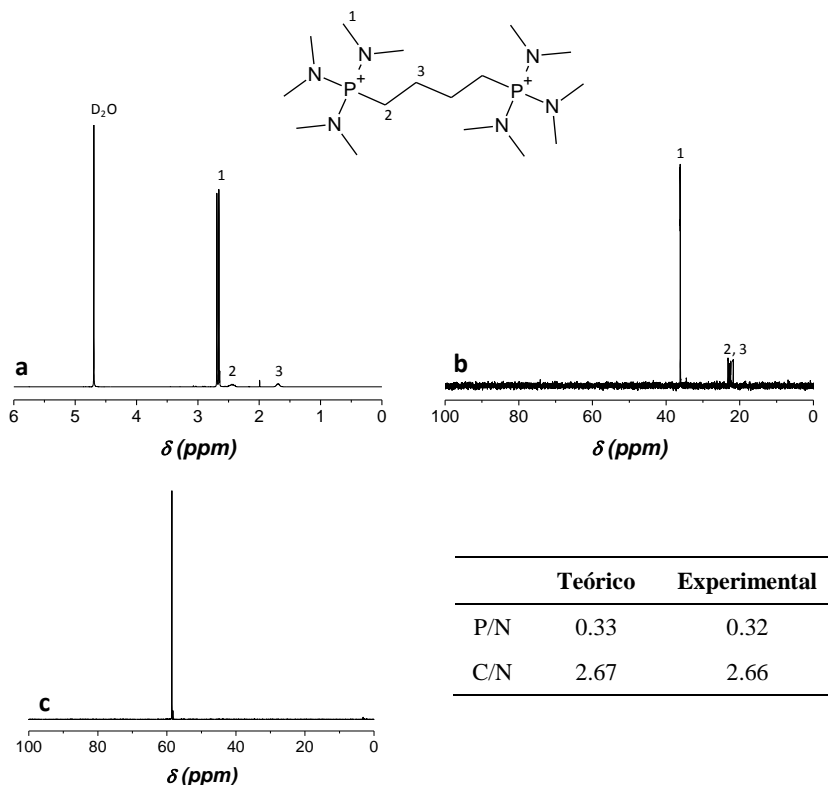


Fig. 3.11. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis químico teórico y experimental del ADE8.

3.2.2.7 ADE9: P,P-BIS[TRIS(DIMETILAMINO)]-1,5-PENTILDIFOSFONIO

A una disolución de 20.6 ml (113.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 50.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 6.75 ml (45.0 mmol) de 1,5-diiodopentano en 25.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N₂ durante 5 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,5-pentildifosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento de 99 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.6 ppm, 2.4 ppm, 1.5 ppm, 1.4 ppm), ¹³C RMN (36.1 ppm, 31.4 ppm, 22.9 ppm, 21.2 ppm) y ³¹P RMN (59.2 ppm) del ADE9 en D₂O, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.12).

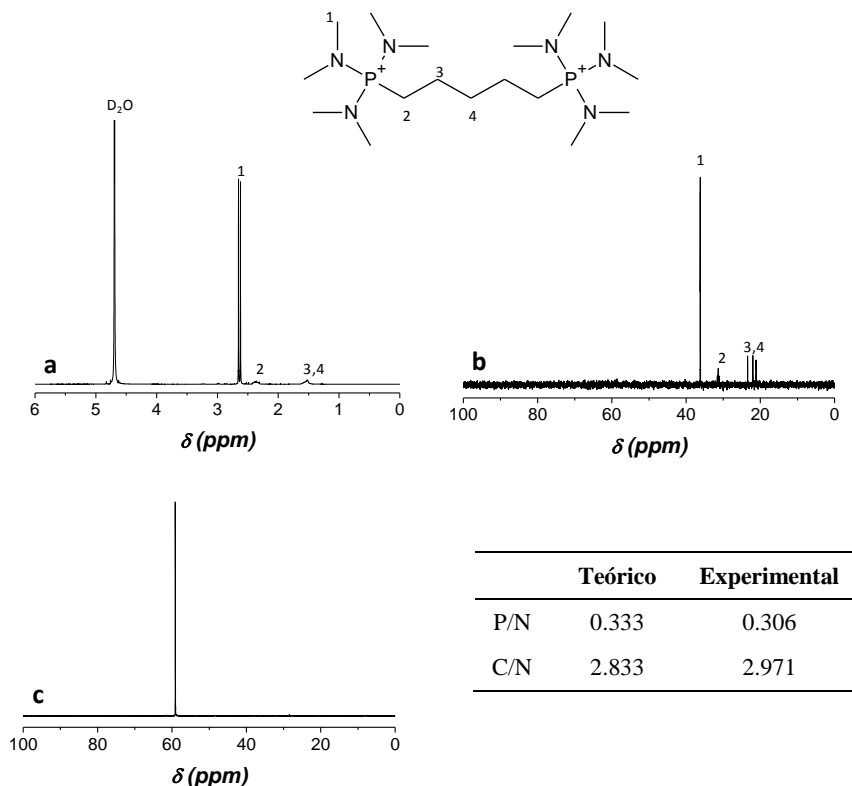


Fig. 3.12. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis químico teórico y experimental del ADE9.

3.2.2.8 ADE10: P,P-BIS[TRIS(DIMETILAMINO)]-1,6-HEXILDIFOSFONIO

A una disolución de 18.2 ml (103.0 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina en 50.0 ml de acetonitrilo, enfriada en un baño de hielo, se añade lentamente una disolución de 6.8 ml (41.2 mmol) de 1,6-diiodohexano en 25.0 ml de acetonitrilo. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente en flujo de N₂ durante 5 días. La disolución se concentra y se añade éter dietílico para favorecer la precipitación de la sal formada. El sólido se recupera por filtración y se lava con éter dietílico. El producto P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,6-hexildifosfonio se obtiene como un sólido blanco con un rendimiento de 93 %.

Los análisis químicos obtenidos, así como las resonancias observadas en los espectros de ¹H RMN (2.6 ppm, 2.3 ppm, 1.5 ppm, 1.4 ppm), ¹³C RMN (36.2 ppm, 29.3 ppm, 22.9 ppm, 21.2 ppm) y ³¹P RMN (59.5 ppm) del ADE10 disuelto en D₂O, confirman la estructura del compuesto (Fig. 3.13).

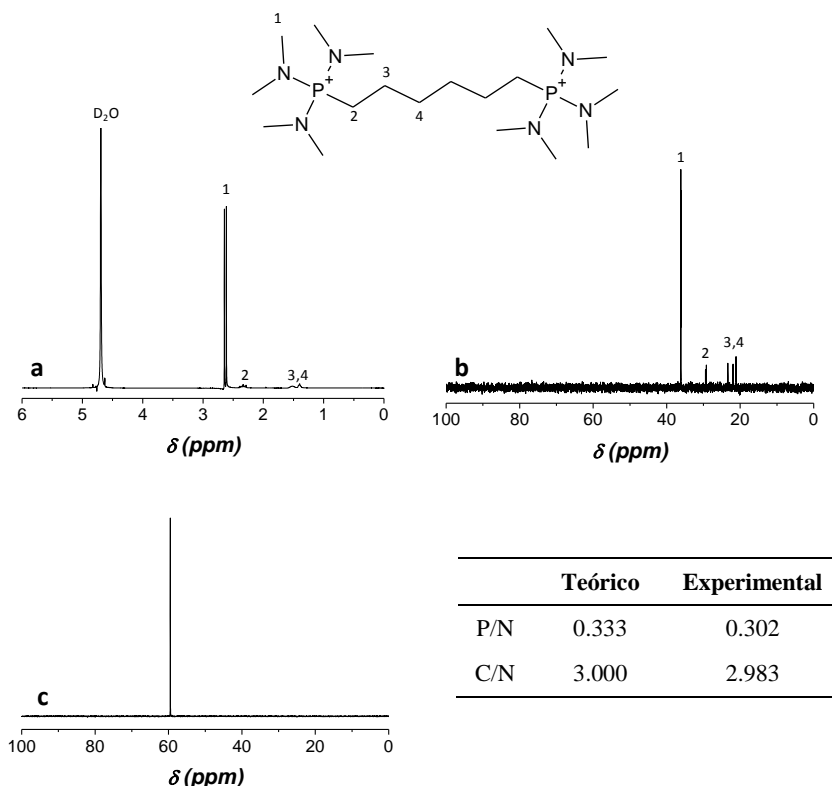


Fig. 3.13. Espectros de ¹H, ¹³C, ³¹P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D₂O y análisis químico teórico y experimental del ADE10.

3.3 ZEOLITAS

3.3.1 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

La cristalización de los diferentes materiales zeolíticos se llevó a cabo empleando como agentes directores de estructura (ADE) los compuestos descritos en el apartado anterior. El procedimiento general consiste en preparar un gel de síntesis cuya composición se detallará más adelante para cada zeolita, y que en líneas generales se compone de un precursor de SiO_2 , un agente director de estructura y agua. En el caso de los sólidos preparados en medio básico, los aniones hidróxido son incorporados como aniones de compensación del ADE, mientras que en el caso de los materiales preparados en medio fluoruro es necesario añadir HF al gel de síntesis. Adicionalmente, en algunas síntesis fueron incorporados precursores de GeO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 o TiO_2 .

Los geles de síntesis fueron preparados en vasos de precipitados de polipropileno en agitación constante y posteriormente trasvasados a recipientes de teflón de 35 ml que fueron introducidos en autoclaves de acero y posteriormente en estufas provistas de gradillas móviles, donde los autoclaves giran a una velocidad de 60 rpm, a una temperatura entre 125°C y 175°C a la presión autógena del sistema durante un tiempo comprendido entre 1 y 45 días.

Una vez transcurrido el tiempo de cristalización necesario para obtener el material, el sólido resultante fue recuperado por filtración y lavado con agua destilada. Posteriormente fue secado en una estufa de 100°C durante al menos 5 horas. Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, realizándose una caracterización exhaustiva en algunos de los sólidos obtenidos. Algunas de las zeolitas sintetizadas fueron sometidas a tratamientos post-síntesis que se describirán en el apartado 3.3.2.

Después de cada experimento, los recipientes de teflón fueron lavados con agua y jabón y posteriormente con una disolución de HF 20%, de manera que se eliminan completamente los restos de compuestos inorgánicos (sílice, alúmina, etc) impidiendo que puedan actuar como siembra en sucesivas síntesis. Finalmente, los recipientes de teflón se volvieron a lavar con agua y jabón y fueron enjuagados con agua destilada caliente.

3.3.1.1 ZEOLITA ITQ-47 (BOG)

La zeolita ITQ-47 ha sido cristalizada utilizando como agente director de estructura la base de fosfaceno P1 (ADE1) y el catión aminofosfonio tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio (ADE6). En ambos casos la zeolita se obtiene en medio básico como germanoborosilicato. Aunque la incorporación de Ge en el sólido final es muy baja, es necesario añadir GeO_2 en el gel de síntesis. A continuación se

detallan las síntesis de la zeolita ITQ-47 utilizando como agente director de estructura el ADE1 y el ADE6.

3.3.1.1.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-47 en forma germanoborosilicato en medio básico utilizando *tert*-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano (ADE1)

La base de fosfaceno P1 (ADE1) es una base neutra que fue utilizada directamente en la síntesis de zeolitas. Para llevar a cabo la protonación de la base, 7.209 g (30.7 mmol) de ADE1 se mantuvieron en agitación en 16.891 g (93.8 mmol) de H₂O milliQ durante 15 min. A continuación se añadieron 14.576 g (70.0 mmol) de TEOS, 0.739 g (7.0 mmol) de GeO₂ y 0.219 g (3.5 mmol) de H₃BO₃ a la disolución. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:

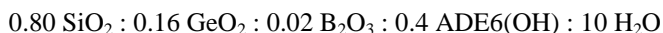


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C, a la presión autógena del sistema durante 25 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 4.337 g de sólido blanco.

La adición de zeolita ITQ-47 calcinada como siembra en el gel de síntesis (5% de zeolita ITQ-47 respecto a SiO₂) permite la obtención de los cristales de zeolita ITQ-47 a los 3 días de síntesis.

3.3.1.1.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-47 en forma germanoborosilicato en medio básico utilizando tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio (ADE6)

El catión tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio se encuentra en disolución acuosa como hidróxido, por lo que a 15.033 g (10.0 mmol) de disolución de ADE6 (0.665 M) se añadieron 4.354 g (20.8 mmol) de TEOS, 0.437 g (4.2 mmol) de GeO₂ y 0.066 g (1.0 mmol) de H₃BO₃. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 160°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 1.127 g de sólido blanco.

3.3.1.2 ZEOLITA ITQ-45

La zeolita ITQ-45 es obtenida en medio básico como germanoborosilicato utilizando como agente director de estructura la base de fosfaceno P1 (ADE1). A continuación se describe una síntesis típica de la zeolita.

3.3.1.2.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-45 en forma germanoborosilicato en medio básico utilizando *tert*-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano (ADE1)

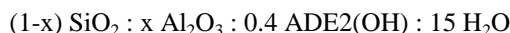
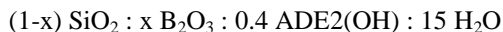
Una disolución de 5.563 g (23.7 mmol) de base de fosfaceno P1 (ADE1) en 12.118 g (673.2 mmol) de H₂O milliQ se mantuvo en agitación durante 15 min para que llevar a cabo la protonación del ADE1. A continuación se añadieron 8.187 g (39.3 mmol) de TEOS, 2.082 g (19.9 mmol) de GeO₂ y 0.113 g (1.8 mmol) de H₃BO₃ a la disolución. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 160°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 2.932 g de sólido blanco.

3.3.1.3 ZEOLITA UTD-1 (DON)

La zeolita UTD-1 ha sido obtenida en medio básico como silicato, borosilicato y aluminosilicato utilizando como agente director de estructura la base de fosfaceno P2 (ADE2) empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones



donde x varía entre 0 y 0.012. Las fuentes de Si, B y Al fueron TEOS, H₃BO₃ y Al(OH)₃, respectivamente. La zeolita en forma aluminosilicato cristaliza únicamente al utilizar precursores poliméricos de aluminio (Al(OH)₃), mientras que al utilizar precursores monoméricos de Al (isopropóxido o *sec*-butóxido de aluminio) se obtienen materiales amorfos, a pesar de añadir semillas de zeolita UTD-1 como siembra en el gel de síntesis.

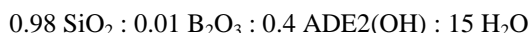
Por otro lado, la base de fosfaceno P2 (ADE2) ha mostrado ser un compuesto muy estable, no observándose descomposición durante la cristalización de la zeolita.

Por ello, las aguas de lavado obtenidas tras la cristalización de la zeolita UTD-1 se recogieron, concentraron, valoraron y analizaron para poder utilizarlas en una nueva síntesis como disolución de ADE.

A continuación se detallan la síntesis de la zeolita UTD-1 borosilicato utilizando como agente director de estructura el ADE2 y la síntesis de una zeolita UTD-1 silicato utilizando como ADE una disolución de ADE2 recuperada de una síntesis previa de UTD-1.

3.3.1.3.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita UTD-1 borosilicato en medio básico utilizando 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino)difosfaceno (ADE2)

La base de fosfaceno P2 (ADE2) se encuentra como catión fosfacenio en disolución metanólica, por lo que a 33.789 g (29.9 mmol) de disolución de ADE2 (0.71 M) se añadieron 15.356 g (73.5 mmol) de TEOS, 0.094 g (1.47 mmol) de H₃BO₃ y 20.530 g (1.14 mmol) de H₂O milliQ. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la evaporación del metanol y del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 20 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 3.334 g de sólido blanco.

La incorporación de cristales de zeolita UTD-1 como semillas al gel de síntesis (5% respecto a SiO₂) permite obtener zeolita UTD-1 a los 7 días de síntesis.

3.3.1.3.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita UTD-1 pura sílice en medio básico utilizando una disolución de 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino)difosfaceno (ADE2) recuperada de una síntesis de zeolita Si-UTD-1

Las aguas de lavado recuperadas de una síntesis de zeolita UTD-1 en forma pura sílice de composición



se recogieron y concentraron mediante evaporación, de manera que de los 244 mmol de Si y 199 mmol de P añadidos en el gel de síntesis, fueron recuperados 70 mmol de Si y 136 mmol de P en las aguas de lavado, obteniéndose 77.286 mL de una disolución 2.45 % en peso de Si y 5.24 % en peso de P. Dicha disolución fue valorada utilizando una disolución patrón de HCl 0.1M, obteniéndose un valor de 0.510 M. La diferencia entre los moles de ADE2 obtenidos mediante análisis químico

(65 mmol) y mediante valoración con un ácido (39 mmol) se debe a que parte del ADE2 se encontrará compensado por especies silicato y no por aniones hidroxilo.

Así, el gel de síntesis de la zeolita UTD-1 utilizando la disolución de ADE2 recuperada de una síntesis previa, fue reformulado para obtener la composición de gel deseada, adicionándose Si en forma de TEOS, calculando las cantidades necesarias de reactivos en base a la concentración obtenida por la valoración de la disolución, es decir, en base a la concentración de OH⁻ y no a las moléculas de ADE2 presentes en la disolución.

A 77.286 g (39.0 mmol) de disolución acuosa de ADE2 (0.510 M, 5.24% P, 2.45% Si), se añadieron 13.923 g (66.8 mmol) de TEOS, que junto con el Si procedente de la disolución del ADE (70 mmol) permite obtener la cantidad total necesaria de Si (137 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:

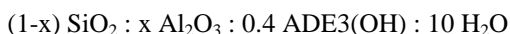
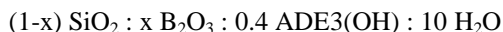


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 135°C a la presión autógena del sistema durante 16 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 2.825 g de sólido blanco.

3.3.1.4 ZEOLITA RTH

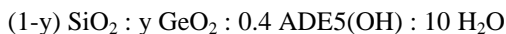
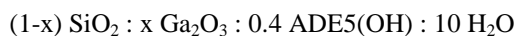
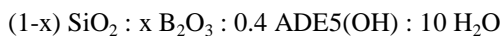
La zeolita RTH ha sido cristalizada utilizando como agente director de estructura los compuestos ADE3 y ADE5. La síntesis se ha llevado a cabo generalmente en medio básico, los ensayos realizados en medio fluoruro permitieron cristalizar las mismas zeolitas con un tamaño de cristal mayor.

La zeolita RTH ha sido obtenida como borosilicato y aluminosilicato utilizando el ADE3 empleando las siguientes composiciones de síntesis



donde x varía entre 0.005 y 0.031. Las fuentes de Si, B y Al son TEOS, H₃BO₃ y *sec*-butóxido de aluminio, respectivamente. La síntesis de la zeolita en forma silicato no conduce a la cristalización de la zeolita RTH en las condiciones ensayadas, sino que se obtiene la zeolita STF.

Por otro lado, la zeolita RTH utilizando el ADE5 ha sido obtenida, tanto en medio básico como en medio fluoruro, como silicato, borosilicato, galosilicato y germanosilicato utilizando geles de síntesis con las siguientes composiciones



donde x varía entre 0 y 0.031, e y varía entre 0 y 0.1. Las fuentes de Si, B, Ga y Ge fueron TEOS, H_3BO_3 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ y GeO_2 , respectivamente. La introducción de Al en el gel de síntesis conduce a la formación de la zeolita SSZ-36, un material intercrecido por las zeolitas RTH e ITE que se discutirá más adelante.

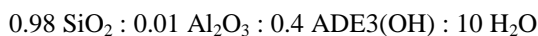
A modo de ejemplo se detallan las síntesis de la zeolita RTH empleando el ADE3 en forma aluminosilicato en medio básico, y empleando el ADE5 en forma borosilicato en medio básico y en forma galosilicato en medio fluoruro.

También se describe la síntesis de una zeolita RTH en forma aluminosilicato en medio básico utilizando como ADE un catión tetraalquilamonio.

3.3.1.4.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita RTH en forma aluminosilicato en medio básico utilizando tris(dimetilamino)metilfosfonio (ADE3)

La zeolita RTH cristalizada utilizando el ADE3 ha sido obtenida en un amplio rango de composiciones como se detallará en el apartado 5.3.1.1.3. A continuación se describe un ejemplo de la síntesis de una zeolita RTH en forma aluminosilicato.

A 19.903 g (10.0 mmol) de una disolución acuosa de ADE3 (0.503 M) se añadieron 5.121 g (24.5 mmol) de TEOS y 0.097 g (0.4 mmol) de $\text{Al}(\text{sec-but})_3$. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total tanto del TEOS como del $\text{Al}(\text{sec-but})_3$. Tras la completa evaporación de los alcoholes formados, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:

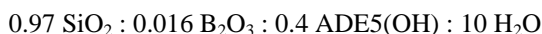


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 135°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 0.593 g de sólido blanco.

3.3.1.4.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita RTH en forma borosilicato en medio básico utilizando tris(dimetilamino)isopropilfosfonio (ADE5)

La zeolita RTH cristalizada utilizando el ADE5 ha sido obtenida en un amplio rango de composiciones que se detallarán en el apartado 5.3.1.1.3. A continuación se describe un ejemplo de la síntesis de una zeolita RTH en forma borosilicato.

A 18.602 g (10.0 mmol) de una disolución acuosa de ADE5 (0.532 M) se añadieron 5.089 g (24.2 mmol) de TEOS y 0.054 g (0.8 mmol) de H_3BO_3 . La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 1.287 g de sólido blanco.

3.3.1.4.3 Ejemplo de síntesis de la zeolita RTH en forma galosilicato en medio fluoruro utilizando tris(dimetilamino)isopropilfosfonio (ADE5)

A 37.735 g (20 mmol) de una disolución acuosa de ADE5 (0.523 M) se añadieron 10.034 g (48.1 mmol) de TEOS y 76.976 g (1.9 mmol) de una disolución acuosa de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (0.025 M). La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se añadieron 0.795 g (20 mmol) de una disolución acuosa de HF (48%) y se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación, o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó la composición final:

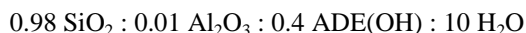


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 18 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 2.491 g de sólido blanco.

3.3.1.4.4 Ejemplo de síntesis de la zeolita RTH en forma aluminosilicato en medio básico utilizando como ADE el catión diisopropildietilamonio

La zeolita RTH utilizando como ADE el catión diisopropildietilamonio ha sido sintetizada como borosilicato y aluminosilicato. A continuación se describe un ejemplo de la síntesis de una zeolita RTH en forma aluminosilicato.

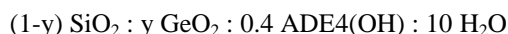
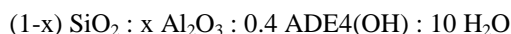
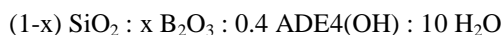
A 68.214 g (30.0 mmol) de una disolución acuosa de ADE (0.440 M) se añadieron 15.316 g (73.5 mmol) de TEOS y 0.341 g (1.4 mmol) de Al(*sec-but*)₃. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total tanto del TEOS como del Al(*sec-but*)₃. Tras la completa evaporación de los alcoholes formados, se añadieron como semillas 0.221 g (5% respecto a SiO₂) de zeolita RTH en forma borosilicato, obtenida en una síntesis previa utilizando el catión tetraalquilamonio como ADE, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 135°C a la presión autógena del sistema durante 14 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 3.051 g de sólido blanco.

3.3.1.5 ZEOLITA ITE

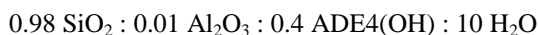
La zeolita ITE ha sido obtenida como silicato, borosilicato, aluminosilicato y germanosilicato utilizando como agente director de estructura el catión ADE4 empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones



donde x varía entre 0 y 0.028, e y varía entre 0 y 0.04. Las fuentes de Si, B, Al y Ge fueron TEOS, H₃BO₃, *sec-but*óxido de Al y GeO₂, respectivamente. A continuación se describe la síntesis de una zeolita ITE en forma aluminosilicato.

3.3.1.5.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITE en forma aluminosilicato en medio básico utilizando tris(dimetilamino)etilfosfonio (ADE4)

A 25.674 g (10 mmol) de una disolución acuosa de ADE4 (0.390 M) se añadieron 5.165 g (24.7 mmol) de TEOS y 0.109 g (0.4 mmol) de Al(*sec-but*)₃. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:

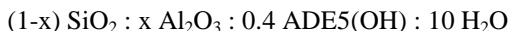


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 140°C a la presión autógena del sistema durante

7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 0.913 g de sólido blanco.

3.3.1.6 ZEOLITA SSZ-36 (RTH/ITE)

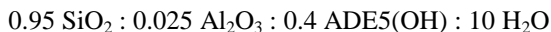
La zeolita SSZ-36 ha sido obtenida únicamente como aluminosilicato utilizando como agente director de estructura el ADE5 empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones



donde x varía entre 0 y 0.05. Las fuentes de Si y Al fueron TEOS y *sec*-butóxido de aluminio, respectivamente. A continuación se describe la síntesis de una zeolita SSZ-36 en forma de aluminosilicato.

3.3.1.6.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita SSZ-36 en forma aluminosilicato en medio básico utilizando tris(dimetilamino)isopropilfosfonio (ADE5)

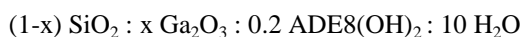
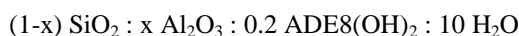
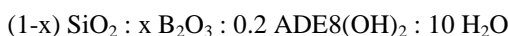
A 46.919 g de una disolución acuosa de ADE5 (0.533 M) se añadieron 19.906 g (95.5 mmol) de TEOS y 1.160 g (4.8 mmol) de Al(*sec*-but)₃. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total tanto del TEOS como del Al(*sec*-but)₃. Tras la completa evaporación de los alcoholes formados, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:

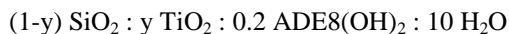
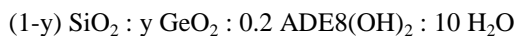


El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 5.772 g de sólido blanco.

3.3.1.7 ZEOLITA ITQ-46 (STF/SFF)

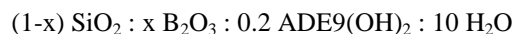
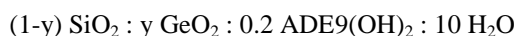
La zeolita ITQ-46 ha sido obtenida tanto en medio básico, como medio fluoruro en forma silicato, bororosilicato, aluminosilicato, galosilicato, germanosilicato y titanosilicato utilizando como agente director de estructura el ADE8 empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones





donde x varía entre 0 y 0.028, e y varía entre 0 y 0.040. Las fuentes de Si, B, Al, Ga, Ge y Ti fueron TEOS, H_3BO_3 , tri-*sec*-butóxido de Al, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, GeO_2 y butóxido de Ti, respectivamente.

En el caso del ADE9, la zeolita ITQ-46 ha sido obtenida como germanosilicato y borosilicato empleando geles de síntesis con las siguientes composiciones



donde x varía entre 0.01 y 0.024, e y varía entre 0.09 y 0.33. Las fuentes de Si, B y Ge fueron TEOS, H_3BO_3 y GeO_2 , respectivamente.

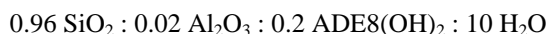
La zeolita ITQ-46 es un material intercrecido de las zeolitas SFT/SFF. La elección del ADE, así como el contenido en heteroátomos y el medio en el que se realiza la síntesis, afecta al grado de intercrecimiento de las estructuras.

La síntesis en medio fluoruro de la zeolita ITQ-46 en forma silicato utilizando el ADE8 permite la obtención de un material que presenta un intercrecimiento enriquecido en más del 95% de zeolita STF, mientras que al realizar la síntesis en medio básico o al incorporar heteroátomos, se obtienen materiales que presentan intercrecimientos de hasta un 70% de zeolita STF.

Por otro lado, la síntesis de la zeolita ITQ-46 realizada usando el ADE9 presenta un intercrecimiento de aproximadamente un 20% de STF.

3.3.1.7.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-46 en forma aluminosilicato en medio básico utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

A 76.942 g (15.0 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.195 M) se añadieron 15.018 g (70.1 mmol) de TEOS y 0.673 g (2.7 mmol) de $\text{Al}(\text{sec-but})_3$. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante

7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 4.461 g de sólido blanco.

3.3.1.7.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-46 en forma silicato en medio fluoruro utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

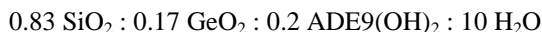
A 30.742 g (10.0 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.25 M) se añadieron 10.569 g (50.7 mmol) de TEOS. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se añadieron 0.803 g (20.0 mmol) de una disolución acuosa de HF (48%), se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 1.145 g de sólido blanco.

3.3.1.7.3 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-46 en forma germanosilicato en medio básico utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,5-pentildifosfonio (ADE9)

A 21.114 g (5.0 mmol) de disolución acuosa de ADE9 (0.237 M) se añadieron 4.355 g (20.8 mmol) de TEOS y 0.436g (4.2 mmol) de GeO₂. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 0.413 g de sólido blanco.

3.3.1.8 ZEOLITA ITQ-52 (IFW)

La zeolita ITQ-52 ha sido obtenida empleando el ADE8 como agente director de estructura como borosilicato y boroaluminosilicato en un rango de composición de gel muy estrecho. Junto a la zeolita ITQ-52 suelen aparecer impurezas de zeolita ITQ-46,

obteniéndose esta última como fase pura en la mayor parte del rango de composiciones. Las síntesis realizadas en medio fluoruro y en geles más concentrados parecen favorecer la cristalización de la zeolita ITQ-52.

3.3.1.8.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-52 en forma borosilicato en medio fluoruro utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

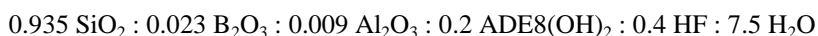
A 46.192 g (15.0 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.325 M) se añadieron 14.245 g (68.3 mmol) de TEOS y 0.427 g (6.9 mmol) de H_3BO_3 . La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se añadieron 1.230 g (30.1 mmol) de una disolución acuosa de HF (48%), se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 2.512 g de sólido blanco.

3.3.1.8.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-52 en forma boroaluminosilicato en medio fluoruro utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

A 40.043 g (13.0 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.325 M) se añadieron 12.542 g (60.2 mmol) de TEOS, 0.190 g (3.1 mmol) de H_3BO_3 y 0.107 g (1.4 mmol) de $Al(OH)_3$. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se añadieron 0.187 g (5% respecto a SiO_2) de zeolita ITQ-52 en forma borosilicato como semillas y 1.212 g (30.0 mmol) de una disolución acuosa de HF (48%), se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



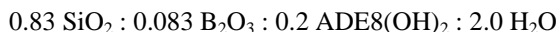
El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 6 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 2.491 g de sólido blanco.

3.3.1.9 ZEOLITA ITQ-58

La zeolita ITQ-58 ha sido obtenida como borosilicato y como boroaluminosilicato al emplear el ADE8 como agente director de estructura. La zeolita cristaliza en un rango de composición de gel muy estrecho, ya que compite con las zeolitas ITQ-46 e ITQ-52. Las síntesis llevadas a cabo en medio básico con geles muy concentrados parecen favorecer la cristalización de ITQ-58 frente a las otras dos zeolitas.

3.3.1.9.1 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-58 en forma borosilicato en medio básico utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

A 22.531 g (5.6 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.250 M) se añadieron 4.919 g (23.6 mmol) de TEOS y 0.293 g (4.7 mmol) de H_3BO_3 . La mezcla se mantuvo en agitación hasta la hidrólisis total del TEOS. Tras la completa evaporación del etanol formado, se ajustó la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 1.049 g de sólido blanco.

3.3.1.9.2 Ejemplo de síntesis de la zeolita ITQ-58 en forma boroaluminosilicato en medio básico utilizando P,P-bis[tris(dimetilamino)]1,4-butildifosfonio (ADE8)

A 9.224 g (2.1 mmol) de disolución acuosa de ADE8 (0.232 M) se añadieron 1.200 g (10 mmol) de LUDOX, 0.031g (0.5 mmol) de H_3BO_3 y 0.015 g (0.2 mmol) de $Al(OH)_3$. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la homogenización del gel de síntesis ajustándose la cantidad de agua mediante evaporación o adición si existiera un defecto hasta que la mezcla alcanzó una composición final:



El gel fue trasvasado a recipientes de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero y calentados a 150°C a la presión autógena del sistema durante 7 días. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C durante 5 horas, obteniéndose 0.325 g de sólido blanco.

3.3.2 TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS

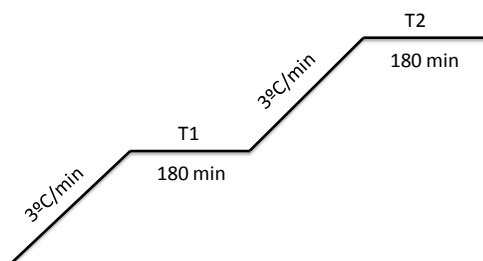
3.3.2.1 ELIMINACIÓN DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA

Los materiales zeolíticos obtenidos en el apartado anterior contienen al agente director de estructura (ADE) alojado en el sistema de canales de los sólidos, por lo que es necesario eliminarlo para obtener el material microporoso. El método más comúnmente utilizado es la calcinación del material de forma que el ADE se descompone en los óxidos de los elementos que lo forman. En el caso de las zeolitas obtenidas utilizando cationes tetraalquilamonios como ADEs se originan: CO_2 , H_2O y NO_x que se eliminan completamente del material. Sin embargo, en el caso de las zeolitas sintetizadas usando compuestos fosforados como ADE se forman CO_2 , H_2O y PO_y . Estas especies oxidadas de fósforo quedan depositadas en el interior de los poros de las zeolitas.^[1] Estas especies de fósforo modifican la capacidad de adsorción de los sólidos. En el caso de las zeolitas en forma aluminosilicato, además se produce una interacción de las especies de fósforo con los átomos de aluminio presentes en la estructura, disminuyendo la fortaleza ácida de la zeolita y aumentando la estabilidad hidrotérmica de los átomos de aluminio en la estructura del sólido.

En este trabajo, la eliminación del agente director de estructura del interior de las zeolitas se realizó mediante dos métodos:

3.3.2.1.1 Calcinación en aire

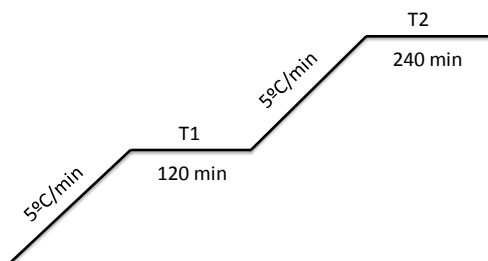
Los materiales fueron depositados en crisoles de alúmina y calentados en el interior de una mufla hasta la temperatura necesaria para alcanzar la descomposición total del ADE, que fue calculada a partir de los experimentos de termogravimetría (TG) en aire. La rampa de calcinación se indica en el siguiente esquema:



Los valores de T1 y T2 fueron definidos por el perfil de termogravimetría (TG) obtenido para cada material, así T1 corresponde a la temperatura a la que se produce la pérdida de peso mayoritaria, mientras que T2 viene fijada por la temperatura a la que deja de apreciarse pérdida de peso, generalmente 700°C para la mayoría de las zeolitas preparadas.

3.3.2.1.2 Tratamiento térmico en hidrógeno

Algunas zeolitas fueron tratadas a altas temperaturas en presencia de H_2 para llevar a cabo la descomposición del ADE. Los materiales fueron tamizados entre 0.2 y 0.4 mm y depositados en un reactor de cuarzo el cuál fue introducido en un horno. A través del reactor de cuarzo se hizo pasar una corriente de H_2 diluido en N_2 , utilizándose la rampa de temperatura mostrada en el siguiente esquema:



Como en el caso anterior los valores de T1 y T2 fueron definidos por el perfil de termogravimetría en aire (TG) obtenido para cada material, así T1 corresponde a la temperatura a la que se produce la pérdida de peso mayoritaria, mientras que T2 viene fijada por la temperatura a la que deja de apreciarse pérdida de peso.

El tratamiento a altas temperaturas en una corriente de H_2/N_2 produce la descomposición por hidrogenólisis del ADE, junto con la eliminación parcial de fósforo, por lo que la elección de T2, como se detallará en los siguientes capítulos de la tesis, afectará notablemente en la eliminación de fósforo del sólido.

Por otro lado, en algunos sólidos fue necesario llevar a cabo una calcinación (500°C durante 180 min en aire) posterior al tratamiento a altas temperaturas en una corriente de H_2/N_2 debido a la formación de especies ricas en carbono que quedan alojadas en los poros de las zeolitas.

3.3.2.2 LAVADO DE LOS RESIDUOS DE COMPUESTOS DE FÓSFORO

La descomposición del agente director de estructura durante la calcinación de las zeolitas da lugar a la formación de especies fosfato que quedan alojadas en el interior de los canales de los sólidos. Las zeolitas que presentan un tamaño de poro igual o superior a 10T permiten la eliminación de esas especies de fósforo mediante el lavado de los sólidos con una disolución acuosa 3M de acetato amónico.

En este trabajo, el procedimiento general de lavado se puede resumir en: 1.0 g de zeolita calcinada se añade a 50 ml de una disolución acuosa 3M de acetato amónico. La mezcla se calienta a 90°C durante 4 horas. El sólido obtenido se recupera mediante

filtración y se lava con agua destilada caliente (60-80°C). El sólido se seca a 100°C durante al menos 5 horas y se calcina a 500°C durante 3 horas.

3.3.2.3 INTERCAMBIO CATIONICO DE B POR Al EN ZEOLITAS

Las zeolitas en forma aluminosilicato son utilizadas como catalizadores ácidos en un gran número de reacciones, siendo menos utilizadas las zeolitas en forma borosilicato debido a que presentan una acidez mucho más débil.

Existe un gran número de ejemplos de zeolitas sintetizadas en forma borosilicato, pero que no han sido obtenidas como aluminosilicato mediante síntesis directa. Sin embargo, los materiales en forma borosilicato pueden someterse a tratamientos post-síntesis de manera que los átomos de boro son intercambiados por átomos de aluminio, obteniéndose zeolitas ácidas en forma aluminosilicato.^[2-5]

Con el fin de obtener zeolitas en forma aluminosilicato a partir de los materiales como borosilicato se realizaron intercambio de B por Al utilizando el siguiente procedimiento general.

1.0 g de zeolita calcinada (en algunos casos se utilizó la zeolita calcinada y lavada, en otros la zeolita tratada a altas temperaturas en H₂/N₂) se añade a 50 ml de una disolución acuosa 0.38M (8% en peso) de nitrato de aluminio. La mezcla se trasvasa a recipientes de teflón que se introducen en autoclaves de acero y se calientan a 90°C - 175°C, preferiblemente a 140°C durante 3 días. El sólido obtenido se recupera por filtración y se lava con agua destilada caliente (60-80°C). Por último, el sólido se seca a 100°C durante al menos 5 horas y se calcina a 500°C durante 3 horas.

3.4 REACCIÓN DE METANOL A OLEFINAS

La zeolita SSZ-36 (aluminosilicato) obtenida según se describe en el apartado 3.3.1.6, fue empleada en ensayos catalíticos en la reacción de metanol a olefinas en los laboratorios del Tokyo Tech en colaboración con el Prof. Tatsumi. Los catalizadores zeolíticos fueron seleccionados para estudiar la influencia de la presencia de P en los sólidos y de la relación Si/Al de los materiales en la reacción de metanol a olefinas. La reacción de metanol a olefinas se llevó a cabo según el siguiente procedimiento:

100 mg de zeolita tamizada entre 0.3-0.4mm se colocan centrados en un reactor de cuarzo que se introduce en una camisa calefactora. Inicialmente el catalizador se pre-trata a 500°C en una corriente de aire durante 2 horas. Entonces, se hace pasar una corriente de N₂ durante 15 min y se deja enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura deseada se hace pasar por el catalizador una corriente de 6% en volumen de metanol en nitrógeno. Tras 15 min se recogen muestras de productos de reacción cada hora. Las alícuotas son analizadas en dos cromatógrafos

Shimadzu conectados en línea al reactor y equipados con detectores TCD usando columnas Thermon-3000 en Chromosorb (GC1) y Gaskuropack 54 (GC2) para analizar los productos de más de seis carbonos y los de menor tamaño, respectivamente.

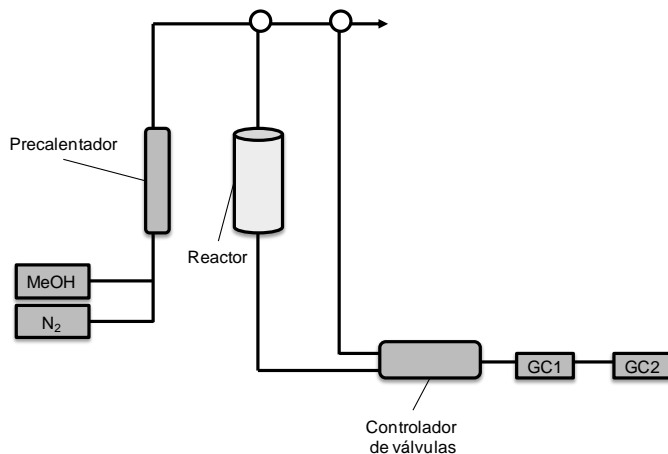


Fig. 3.14. Esquema del reactor de metanol a olefinas utilizado en este trabajo.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una herramienta esencial en la identificación y caracterización de zeolitas. Permite obtener información acerca de la estructura cristalina ya que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico.^[6-8] Esta técnica se basa en la dispersión elástica de fotones del haz de rayos X incidente por átomos que se encuentran en una red cristalina. Las reflexiones del haz incidente observadas serán aquellas que se encuentren en fase produciendo interferencias constructivas, siguiendo la ley de Bragg:

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

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

Las medidas de Difracción de Rayos X fueron adquiridas según el método de polvo, en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

3.5.2 ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de las muestras fue determinada mediante espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Esta técnica se basa en la excitación de los átomos que se encuentran en una disolución que es nebulizada en un plasma de alta temperatura. Los átomos excitados decaen a su estado fundamental mediante la emisión de fotones de una energía característica para cada átomo. La intensidad de dicha emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que es posible obtener información cualitativa y cuantitativa mediante la comparación del valor obtenido en una recta de calibrado usando patrones diferentes para cada elemento.^[9]

Las muestras fueron analizadas en un equipo Varian 710-ES. Las muestras sólidas (30-40 mg) fueron molturadas y posteriormente disgregadas utilizando una disolución HNO₃ (65% v/v)/HF (40% v/v)/HCl (30% v/v) de proporciones volumétricas 1/1/3, a las que se añadió H₂O milliQ hasta un volumen de 60 ml. La recta de calibrado para cada elemento se determinó utilizando disoluciones patrón comerciales.

3.5.3 ANÁLISIS ELEMENTAL

El contenido de los sólidos en nitrógeno, carbono e hidrógeno (N, C, H) fue determinado en un analizador elemental Fisons EA1108 utilizando sulfanilamida como referencia.

La combustión de las muestras a alta temperatura (1100 °C) en atmósfera de oxígeno puro, permite la combustión de los elementos N, C e H procedentes de los compuestos químicos estudiados en CO₂, N₂ y H₂O, que tras ser separados mediante una columna cromatográfica, son analizados mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que origina una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos.

3.5.4 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis termogravimétrico (TG) de un sólido permite conocer los cambios de masa que sufre la muestra durante una rampa de calentamiento programada, mientras que el análisis térmico diferencial (DTA) permite determinar la naturaleza del proceso, midiendo la diferencia de la temperatura entre el evento térmico y una referencia, diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos.^[9]

Los experimentos de termogravimetría (TG) se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras a analizar (5 - 10 mg) fueron tratadas a 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en corriente de aire con un flujo de 20 ml/min.

3.5.5 PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SÓLIDOS

La superficie específica así como el volumen y tamaño de los poros de un catalizador son factores cruciales en el campo de la catálisis y la separación. La superficie específica y el volumen de microporo determinan la accesibilidad de los reactivos a los centros activos, mientras que la morfología y tamaño de los poros condicionan la selectividad de los procesos. La superficie BET y el volumen de microporo fueron calculados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C), mientras que la distribución del tamaño de microporo fue determinada a partir de las isotermas de alta resolución de adsorción de Ar a la temperatura del Ar líquido (-186°C).^[10]

El estudio se realizó en un aparato Micromeritics ASAP 2020 sobre muestras calcinadas y tamizadas a un tamaño de partícula de 0.2 - 0.4 mm. En todos los casos los sólidos son pretratados a 400°C a vacío (10⁻³ Pa) durante 12 horas.

3.5.5.1 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y VOLUMEN DE MICROPORO

Para la determinación de la superficie específica se utilizó el método B.E.T. propuesto por Brunauer, Emmett y Teller^[11], que se basa en dos hipótesis principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable sólo a presiones relativas muy bajas o en sólidos no porosos. Debido a que la primera premisa no se cumple en el caso de las zeolitas, los valores obtenidos son orientativos. No obstante, permiten realizar comparaciones entre los materiales zeolíticos estudiados.

Por tanto, la ecuación BET se puede describir como:

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

donde,

- V es la cantidad de gas adsorbido a la presión P .
- V_m es el volumen adsorbido de gas cuando toda la superficie está cubierta por una monocapa.
- c es una constante relacionada con el calor de adsorción y con la afinidad del adsorbato con el adsorbente.
- P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación.

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 , permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa, V_m , así como el valor de la constante c .

Para calcular la superficie específica es necesario conocer el área que ocupa cada molécula de adsorbato sobre la superficie del catalizador (A_m), en el caso del N_2 este valor es 16.2 \AA^2 . Así, teniendo en cuenta el número de Avogadro (N_A) y el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato en condiciones ideales (M), la superficie específica puede expresarse como:

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

El volumen de microporo fue determinado utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer et al.^[12-13] denominado "método de la curva t " (t -plot). El método consiste en representar el volumen adsorbido de nitrógeno frente al espesor medio de una capa adsorbida (t). El valor del espesor t cuando el adsorbato es nitrógeno puede calcularse a partir de la presión relativa usando la ecuación de Harkins-Jura para óxido de titanio (anatasa) no poroso.^[14]

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

La representación del volumen adsorbido de nitrógeno frente a t siguiendo la ecuación propuesta por de Boer et al.^[12] donde el espesor de una monocapa de N_2 es 3.54 \AA

$$t = 3.54 \left(\frac{V}{V_m} \right) \text{ \AA}$$

genera una recta con una ordenada en el origen positiva i , equivalente al volumen de microporo (V_{mic}).

$$V_{mic}(cm^3/g) = 0.00157 \cdot i$$

3.5.5.2 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

La distribución de tamaño de poro fue determinada mediante las isotermas de adsorción de Ar utilizando el método de Horvath-Kawazoe.^[15] El método está basado en que a una presión relativa dada de adsorbato, únicamente serán llenados los poros que presenten una dimensión adecuada.

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

L = diámetro de poro del sólido (\AA)

P/P_0 = presión relativa

N_A = constante de Avogadro

N_S = número de átomos por unidad de área de adsorbente

A_S = constante de Kirkwood-Mueller del adsorbente

A_a = constante de Kirkwood-Mueller del adsorbato

σ = distancia entre dos moléculas con energía de interacción cero

$d_0 = (d_s + d_a)/2$ = distancia entre las moléculas de adsorbente y adsorbato

d_s = diámetro de una molécula de adsorbente

d_a = diámetro de una molécula de adsorbato

Finalmente, calculando la derivada del volumen adsorbido en función del diámetro de poro, se obtiene una distribución radial del tamaño de microporo de la zeolita.

3.5.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético externo. Esta técnica permite el estudio del entorno cercano de los núcleos atómicos estudiados. Se basa en la interacción que sufren los núcleos atómicos que poseen un número cuántico de espín diferente de 0 ($I \neq 0$) y un momento angular nuclear de espín al exponerlos a un campo magnético externo (B_0) produciéndose un desdoblamiento de sus niveles de energía.^[16]

En ausencia de campo magnético externo, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando la muestra se somete a un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta en un estado de espín β (Fig. 3.15), existiendo una diferencia de población entre ambos estados, de manera que existen más núcleos en el estado de espín α que en el estado de espín β .

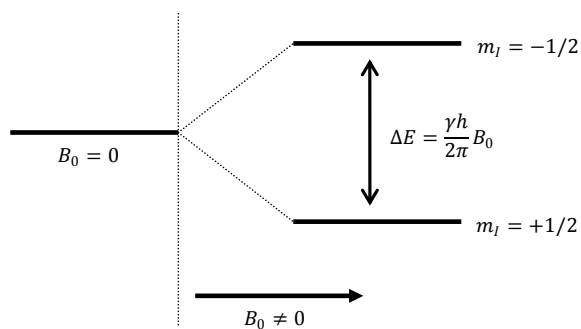


Fig. 3.15. Niveles de energía de un núcleo de espín $1/2$ en un campo magnético.

La diferencia de energía entre estos dos estados de espín es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado. Cuando la muestra es irradiada con una radiación electromagnética B_1 ($B_1 \gg B_0$) se produce una absorción de energía, de manera que los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial de energía emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE), obteniéndose el espectro de RMN.

Los núcleos de las moléculas no se encuentran aislados, sino que están rodeados de electrones que se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo. Por lo que el campo magnético que llega al núcleo es menor que el campo externo incidente. Este apantallamiento depende de la densidad electrónica y su distribución alrededor del núcleo, permitiendo diferenciar los núcleos de una muestra, por ejemplo ^1H , por su entorno químico. El desplazamiento químico (δ ,

ppm) establece las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear que tiene lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos. Los valores de desplazamiento químico suelen ser relativos, utilizándose moléculas con distribuciones electrónicas poco deformadas como referencia.

Un espectro de RMN de líquidos está formado por señales muy estrechas y bien definidas debido a que en disolución las moléculas se reorientan rápidamente. Sin embargo, los espectros obtenidos con muestras sólidas presentan señales muy anchas, con la consiguiente pérdida de resolución. Las interacciones más importantes que producen el ensanchamiento de las señales son las siguientes:^[17-18]

- *Interacciones dipolares:* se producen debido a la interacción dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de dos núcleos adyacentes. Cuando la muestra es sometida a un campo magnético los espines de los núcleos tienden a alinearse, paralela o antiparalelamente con el campo externo de manera que generan un pequeño campo magnético que interacciona con el núcleo vecino.
- *Interacciones cuadrupolares:* se producen en los núcleos con $I > 1/2$, los cuales se caracterizan por poseer una forma no esférica asociada con un momento cuadrupolar nuclear que interacciona con los gradientes de campos eléctricos originados por la distribución asimétrica de las cargas que los rodean.
- *Anisotropía de desplazamiento químico:* se debe a la interacción del campo magnético externo con el campo magnético inducido por los electrones circundantes del núcleo. La distribución de electrones normalmente no presenta simetría esférica, por lo que la modificación de la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones con respecto al campo magnético externo.

El giro rápido de la muestra respecto a un eje que forme un ángulo de $54^{\circ}74'$ (ángulo mágico) con respecto al campo externo permite reducir las interacciones dipolares y la anisotropía del desplazamiento químico, así como disminuir las interacciones cuadrupolares.^[19] Por otro lado, para incrementar la relación señal/ruido de los espectros de los núcleos poco abundantes se utiliza la técnica de polarización cruzada, basada en el acoplamiento dipolar de núcleos poco abundantes, como el ^{13}C y el ^{15}N , con un núcleo abundante y una alta razón giromagnética, como el ^1H .

En este trabajo, los materiales obtenidos se estudiarán mediante MAS-RMN aplicada a los núcleos ^{11}B , ^{27}Al , ^{31}P .

3.5.6.1 ESPECTROSCOPIA DE ^{11}B MAS-NMR

El boro puede encontrarse en coordinación tetraédrica o trigonal en la estructura de las zeolitas. Mediante la resonancia magnética nuclear de boro aplicada a sólidos (^{11}B MAS-RMN) es posible estudiar la coordinación del boro en la estructura. Aunque el núcleo de boro presenta interacciones cuadrupolares ($I=3/2$), el boro en coordinación tetraédrica presenta una señal intensa y bien definida a -3.5 ppm. Sin embargo, el trigonal plano se ve fuertemente influenciado por la interacción cuadrupolar, resultando en señales anchas y poco definidas centradas a 10 ppm.^[20-21]

3.5.6.2 ESPECTROSCOPIA DE ^{27}Al MAS-NMR

La resonancia magnética nuclear de aluminio aplicada a sólidos (^{27}Al MAS-RMN), permite estudiar la coordinación de las especies de Al presentes en el sólido. El Al es un núcleo cuadrupolar ($I=5/2$), observándose señales anchas en el espectro de RMN debido a las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

El aluminio que se encuentra en coordinación tetraédrica, generalmente asignado a aluminio que se encuentra incorporado en la red cristalina de la zeolita, presenta una resonancia centrada aproximadamente a 55 ppm, mientras que el Al en coordinación octaédrica, que suele asociarse a especies de Al extra-red, presenta una señal cercana a 0 ppm.^[22] Aunque, en algunas ocasiones la resonancia asignada a Al extra-red puede deberse a la formación de Al octaédrico unido a la red cristalina y que mediante algún tratamiento post-síntesis puede volver a coordinarse tetraédricamente.^[23-24] Por otro lado, el Al en coordinación tetraédrica distorsionada o penta-coordinado suele presentar una resonancia muy ancha centrada a 30 ppm.^[25]

Los fuertes efectos cuadrupolares, especialmente en zeolitas deshidratadas, debido a su asimetría, pueden dar lugar a bandas muy anchas de poca intensidad, impidiendo su identificación, asociadas al denominado "aluminio invisible", no haciendo posible la cuantificación de Al mediante ^{27}Al MAS-RMN.^[26]

3.5.6.3 ESPECTROSCOPIA DE ^{31}P MAS-NMR

El núcleo de P presenta interacciones cuadrupolares ($I=1/2$), sin embargo, debido a que su abundancia es del 100% y a que presenta una alta razón giromagnética, las señales obtenidas en el espectro de resonancia son bastante claras y no muy anchas. Las espectroscopias, tanto de ^{13}C RMN como de ^{31}P RMN aplicada a sólidos y a líquidos, fueron empleadas para estudiar el agente director de estructura, tanto en su síntesis, como durante la cristalización de los materiales, así como tras llevar a cabo su descomposición mediante calcinación o tratamiento a altas temperaturas en H_2/N_2 de las zeolitas obtenidas.^[27-30]

Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a líquidos se llevaron a cabo en una disolución del agente director de estructura en un disolvente deuterado adecuado (generalmente D_2O , $CDCl_3$, CD_3OD o CD_3CN), en un espectrómetro Bruker AV-300-SB a temperatura ambiente.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear aplicada a sólidos se llevaron a cabo sobre la muestra de zeolita, en un espectrómetro Bruker AV-400-WB a temperatura ambiente, utilizando las condiciones de adquisición de los experimentos de pulso simple mostradas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de adquisición de espectros de RMN aplicado a sólidos de pulso simple.

Núcleo	I	Abundancia natural (%)	Frecuencia a $B_0=9.4T$ (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración del pulso (μs)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de δ	Velocidad de giro (kHz)
^{29}Si	1/2	4.7	79.5	$\pi/3$	6	40 ^a , 240 ^b	TMS	5
^{11}B	3/2	80.1	128.4	$\pi/12$	1	1	$BF_3 \cdot OEt_2$	10
^{27}Al	5/2	100	103.8	$\pi/18$	1	1	$AlNO_3$	10
^{31}P	1/2	100	165.8	$\pi/2$	5	20	H_3PO_4	10
^{13}C	1/2	1.108	100.6	$\pi/4$	6	30	Adamantano	5

^a Muestras calcinadas, ^b muestras sin calentar

3.5.7 ESTUDIO DE LA ACIDEZ DE LAS ZEOLITAS

3.5.7.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER USANDO PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier utilizando piridina como molécula sonda es una técnica muy útil para la determinación de la acidez de los catalizadores. La técnica consiste en la adsorción de piridina sobre el material estudiado, que posteriormente es tratado a temperaturas crecientes de desorción, de manera que la piridina retenida en los centros ácidos de la zeolita es desorbida paulatinamente. El catalizador es caracterizado entonces mediante espectroscopia infrarroja. La radiación infrarroja adsorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra.

La información obtenida de los espectros de FTIR depende de la región del espectro. Así, podemos diferenciar:

- **Región 4000 - 3000 cm^{-1}**

Esta zona del espectro, denominada región de tensión del enlace OH en el caso de las zeolitas, permite obtener información acerca de los tipos de especies OH presentes en la zeolita debido a la presencia de cationes trivalentes, como el B o Al, o a defectos estructurales.^[31] En esta zona generalmente se observan las siguientes bandas:

- **3800 - 3770 cm^{-1}** : asignada a grupos OH ácidos enlazados a especies de aluminio situadas en posiciones extra-red.
- **3745 - 3700 cm^{-1}** : asignada a grupos OH superficiales o debidos a defectos estructurales en el interior de las cavidades de las zeolitas. Estos centros presentan un carácter ácido débil.
- **3680 - 3660 cm^{-1}** : asignada a grupos OH presentes en especies de aluminio extra-red o a grupos hidroxilo de las especies P-OH incorporadas en los sólidos, las cuales poseen una acidez débil.^[32-33]
- **3650 - 3500 cm^{-1}** : asignada a grupos hidroxilo puente Si-OH-Al. Esta banda está asociada con las especies de aluminio reticulares. Estos centros presentan un carácter ácido fuerte.
- **3500 cm^{-1}** : se trata de una banda ancha asociada a especies involucradas en enlaces de hidrógeno con otros silanoles o con oxígenos de la red cristalina. Estos centros presentan un carácter ácido débil.

- **Región 1300-1700 cm^{-1}**

Esta zona del espectro permite estudiar las moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie de la estructura. Cuando se emplea piridina como molécula sonda, ésta interacciona con los centros ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis presentes en la superficie del sólido. Así, esta técnica permite diferenciar la naturaleza del centro ácido. Cuando la molécula de piridina (Py) adsorbida interacciona con un centro ácido tipo Brönsted, se produce la protonación de la base, dando lugar al catión piridinio (PyH^+), esta especie presenta una banda característica a 1545 cm^{-1} en el espectro FTIR. Cuando la interacción tiene lugar en un centro ácido tipo Lewis, la piridina (PyL) queda coordinada al centro ácido por donación del par electrónico al átomo metálico, observándose una banda característica a 1455 cm^{-1} .^[34]

Las concentraciones de moléculas de piridina adsorbidas en cada tipo de centro ácido fueron calculadas utilizando los coeficientes de extinción propuestos por Emeis.^[35]

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

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

donde,

C(B) : concentración de piridina sobre centros ácidos Brönsted (mmol/gr catal.)

C(L) : concentración de piridina sobre centros ácidos Lewis (mmol/gr catal.)

A(B,L) : área de la banda de absorbancia de centros Brönsted (B) o Lewis (L) (cm^{-1})

R : radio de la pastilla de catalizador (cm)

W : peso de la pastilla de catalizador (mg)

Las medidas se realizaron en muestras pastilladas de aproximadamente 10 mg de peso, formando una pastilla de 13 mm de diámetro. La muestra fue tratada a 400°C a un vacío de 10^{-3} Pa durante 12 horas, con el fin de eliminar el agua y restos de materia orgánica que pudieran permanecer en el sólido. Para llevar a cabo la adsorción de piridina, la pastilla fue expuesta a vapor de piridina a 650 Pa y temperatura ambiente durante unos minutos. A continuación, se llevó a cabo la desorción de piridina a temperatura ambiente y vacío, y posteriormente la muestra se trató a vacío y temperatura durante una hora. Las temperaturas ensayadas fueron 150°C , 250°C y 350°C . Tras la desorción de piridina, se registró el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 710 FTIR para cada una de las temperaturas a las que se efectuó la desorción.

3.5.7.2 TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE AMONIACO

La adsorción de amoniaco en un sólido es una técnica utilizada para estudiar la acidez de los catalizadores. La técnica consiste en adsorber una molécula sonda básica, en este caso amoniaco, sobre el catalizador y posteriormente desorber el compuesto mediante el calentamiento de la muestra, analizándose la molécula sonda desorbida a la salida del equipo. La cantidad de amoniaco adsorbido está relacionada con el número de centros ácidos del sólido, mientras que la temperatura a la que se produce la desorción es dependiente de la fortaleza ácida de dichos centros. El amoniaco suele ser empleado como molécula sonda debido al pequeño tamaño que presenta, lo que permite analizar la mayoría de los sitios ácidos del catalizador.^[36-37]

Sin embargo, el uso de la termodesorción programada (TPD) de amoniaco presenta una serie de desventajas respecto a la adsorción de piridina. No es posible diferenciar entre los sitios ácidos tipo Brönsted y tipo Lewis. Por otro lado, las curvas obtenidas en el espectro de masas correspondientes al amoniaco ($m/e = 17$ y $m/e = 16$) suelen verse fuertemente influenciadas por el agua. Por lo que para evitar interferencias, el estudio de acidez de las muestras mediante la desorción de amoniaco se realizó tomando la señal correspondiente a $m/e = 15$.^[10, 38]

Los experimentos de termodesorción programada de amoniaco se realizaron en un equipo TPD-TPR Autochem 2910. Los experimentos se llevaron a cabo usando aproximadamente 100 mg de muestra tamizada a 0.2-0.4 mm, que fueron pretratados usando una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 450°C manteniéndose a dicha temperatura durante 1 hora en una corriente de oxígeno. A continuación la muestra a 450°C fue tratada durante media hora en una corriente de argón y posteriormente de helio. La muestra se enfrió hasta 100°C en helio y fue sometida a una serie de pulsos de amoniaco de 10 min a 176°C hasta saturación. Entonces, la muestra fue calentada usando una rampa de 10°C/min hasta 800°C en corriente de argón, analizándose la desorción de amoniaco mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y espectroscopia de masas.

3.5.8 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.5.8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite determinar el tamaño y morfología de los cristales del material, de manera que a veces es posible detectar la presencia de impurezas o material amorfo, y calcular la distribución de tamaño de cristal de las muestras fotografiadas.

La técnica consiste en iluminar una muestra con un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. Cuando el haz interactúa con la muestra se producen una serie de fenómenos de manera que se generan electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal obtenida de los electrones secundarios es la empleada para obtener imágenes de SEM de alta resolución y poder estudiar la forma y tamaño de los cristales de las zeolitas.^[39]

Para tomar las fotografías de las zeolitas, las muestras fueron dispersadas sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras. Debido a la baja conductividad eléctrica de las zeolitas, es necesario llevar a cabo un proceso de metalización con baño de oro, utilizándose un metalizador BAL-TEC SCD005 durante 90 s con una corriente de 40 mA y a una presión de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, obteniéndose una capa de oro de 4.7 Å/s. Las fotografías de SEM se realizaron en un microscopio JEOL JSM6300.

3.5.8.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La técnica de TEM genera una imagen de contraste a partir de los electrones emitidos a través de una muestra situada en el camino de un haz de electrones acelerados. Esta técnica fue utilizada para estudiar el tamaño y morfología de los cristales de las zeolitas sometidas a tratamientos de desilicación.

Las muestras fueron preparadas por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonidos durante 5 minutos. Una gota de dicha suspensión se depositó en una rejilla de cobre recubierta por una capa agujereada de carbono. La rejilla se mantuvo a temperatura ambiente en una campana extractora hasta que el disolvente se evaporó completamente. Las fotografías de TEM se realizaron en un microscopio Philips CM10.

3.5.9 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

La técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia se ha empleado para determinar la incorporación de especies de titanio en la estructura de la zeolita. En la región visible del espectro se suelen producir las transiciones entre orbitales d, dependientes del número de electrones d y de la carga efectiva del ión. Por lo que es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido. Por otro lado, en la región UV del espectro aparecen transiciones de transferencia de carga del metal al ligando.^[40]

El titanio es un metal de transición, con una configuración electrónica $4s^23d^2$, por lo que el Ti(IV) no posee electrones en los orbitales d, y por tanto, no se producen transiciones d-d. Sin embargo, se producen las transiciones debidas a la transferencia de carga ligando-metal, permitiendo identificar los diferentes entornos de coordinación de las especies de Ti. De esta manera, podemos diferenciar entre Ti tetraédrico, que se identifica por banda en el espectro a 220 nm, del Ti octaédrico parcialmente polimerizado (270 nm) y TiO_2 en forma de anatasa (300 - 350 nm), principalmente.^[41]

Los ensayos de reflectancia difusa se realizaron en un espectrómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, empleando una celda de reflectancia difusa Praying Mantis Harrick.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 8862-8867.
- [2] R. F. Lobo, M. E. Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 3766-3779.
- [3] C. Y. Chen, S. I. Zones (Chevron U.S.A. Inc., USA). WO2002022502A1, **2002**.
- [4] T. Mathew, S. P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **129**, **2010**, 126-135.
- [5] S. I. Zones, A. Benin, S. J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M. F. Hsieh. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, **2014**, 1462-1471.
- [6] J. Rius, J. F. Piniella, C. Miravittles. *Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*, Editorial CSIC-CSIC Press, **1992**.
- [7] R. L. Snyder. *X-Ray Diffraction*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1999**, 1-103.
- [8] J. W. Niemantsverdriet. *Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**, 147-177.
- [9] M. Faraldos, C. Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2002**.
- [10] P. A. Webb, C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp, **1997**.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, **1938**, 309-319.
- [12] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer. *J. Catal.*, **3**, **1964**, 32-37.
- [13] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, **1966**, 405-414.
- [14] W. D. Harkins, G. Jura. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, **1944**, 1366-1373.
- [15] G. Horvath, K. Kawazoe. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, **1983**, 470-475.
- [16] N. E. Jacobsen. *NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [17] M. Hunger, E. Brunner. *NMR Spectroscopy, Vol. 4*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 201-293.
- [18] M. J. Duer. *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, Wiley ed., Blackwell publishing, **2004**.
- [19] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades. *Nature (London)*, **182**, **1958**, 1659.
- [20] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **79**, **2005**, 215-224.
- [21] F. Trudu, G. Tabacchi, A. Gamba, E. Fois. *J. Phys. Chem. C*, **112**, **2008**, 15394-15401.
- [22] C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 5285-5291.
- [23] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli. *Zeolites*, **19**, **1997**, 288-296.
- [24] J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A. P. M. Kentgens. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 12842-12847.
- [25] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **194**, **2003**, 153-167.
- [26] C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam. *Chem. Commun.*, **2000**, 1575-1576.
- [27] G. Lischke, R. Eckelt, H. G. Jerschke, B. Parltitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, G. Öhlmann. *J. Catal.*, **132**, **1991**, 229-243.

- [28] K. Damodaran, J. W. Wiench, S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, J. Trebosc, J. P. Amoureux, M. Pruski. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, **2006**, 296-305.
- [29] J.-F. Gu, X.-J. Zhang, J.-Z. Wang, J. Xu, F. Deng, Z.-Y. Yuan. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174A**, **2008**, 209-212.
- [30] M. Goehlich, W. Reschetilowski, S. Paasch. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**, **2011**, 178-183.
- [31] W. Farneth, R. Gorte. *Chem. Rev.*, **95**, **1995**, 615-635.
- [32] A. Jentys, G. Rumpfmayr, J. A. Lercher. *Appl. Catal.*, **53**, **1989**, 299-312.
- [33] B. Rebenstorf, T. Lindblad, S. L. T. Andersson. *Journal of Catalysis*, **128**, **1991**, 293-302.
- [34] G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Yang, Q. Chen, Y. Tang. *J. Catal.*, **248**, **2007**, 29-37.
- [35] C. A. Emeis. *J. Catal.*, **141**, **1993**, 347 - 354.
- [36] L. Damjanović, A. Auroux. *Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry*, Springer Netherlands, **2009**, 107-167.
- [37] M. Niwa, N. Katada, K. Okumura. *IRMS-TPD Measurements of Acid Sites, Vol. 141*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 29-59.
- [38] M. Niwa, N. Katada. *Catal. Surv. Asia*, **1**, **1997**, 215-226.
- [39] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo. *Handbook of Microscopy. Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry. Methods II*, VCH, **1997**.
- [40] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*, McGraw-Hill Madrid, **2001**.
- [41] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan. *Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods, Vol. Volume 69*, Elsevier, **1991**, 251-258.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO BASES
DE FOSFACENO COMO AGENTES
DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADE)

Zeolitas ITQ-47, ITQ-45 y UTD-1

4.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito en la introducción, las zeolitas presentan una serie de propiedades que hacen que tengan una gran variedad de aplicaciones en adsorción, separación o catálisis, entre otras.^[1-6] Las zeolitas son ampliamente utilizadas en reacciones catalizadas por ácidos, especialmente en la industria de refino de petróleo.^[7-9]

La estabilidad hidrotérmica de las zeolitas ácidas en condiciones de reacción y/o durante el proceso de regeneración del catalizador, donde la zeolita es sometida a altas temperaturas en presencia de vapor, puede verse comprometida debido a que el aluminio incorporado en la red cristalina tiende a migrar a posiciones extra-reticulares. La modificación post-síntesis de los materiales con ciertos elementos puede evitar o minimizar este efecto, obteniéndose adicionalmente en algunos casos una mejora en los resultados catalíticos. La incorporación de tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) o fósforo como especies extra-red aumenta la estabilidad de las especies de aluminio presentes en la red cristalina durante las condiciones de reacción y/o regeneración del catalizador.^[10-14]

En el caso del fósforo, dichas especies extra-red se encuentran interaccionando con los centros de aluminio de la red cristalina, de manera que se produce un aumento en la estabilidad de los átomos de aluminio localizados en la estructura en condiciones de reacción, así como una disminución de la fuerza ácida de los sólidos.^[15]

Normalmente, las especies de fósforo son incorporadas al material mediante tratamientos post-síntesis que consisten en la impregnación del sólido con una disolución acuosa de un compuesto de fósforo, generalmente se utiliza una disolución de H_3PO_4 .^[16] Debido a que las disoluciones utilizadas en la impregnación de los materiales son ácidas, se produce una pequeña desaluminización de la zeolita, disminuyendo el número de centros, la fortaleza ácida del material y generando especies de aluminio extra-red a medida que se aumenta la cantidad de fósforo incorporado. Este proceso provoca además una disminución del volumen de microporo del material.^[17-18] Por otro lado, este tratamiento es únicamente adecuado para las zeolitas que se encuentran formadas por sistemas de canales con aperturas de anillo lo suficientemente grandes como para que pueda difundir el H_3PO_4 , impidiendo el uso de este método en zeolitas que presenten canales unidireccionales o de pequeño tamaño.

La incorporación de fósforo durante la cristalización de la zeolita mediante el uso de agentes directores de estructura fosforados se propone en este trabajo como método alternativo a la modificación post-síntesis de los materiales. El fósforo es incorporado al material a través del agente director de estructura, obteniéndose un valor añadido al usar ADEs que permiten incorporar especies funcionales en el interior de los poros de las zeolitas.

Previamente a este trabajo han sido utilizados compuestos catiónicos que contienen P en su estructura como ADEs en la síntesis de zeolitas (ZSM-5,^[19] TS-1,^[20]

RUB-35,^[21] ITQ-26,^[22] ITQ-27,^[23] ITQ-34,^[24] ITQ-40,^[25] ITQ-33,^[26] ITQ-49^[27] y ZSM-11^[28]). En todos los casos los compuestos utilizados como ADE fueron cationes tetraalquilfosfonio (Fig. 4.1).

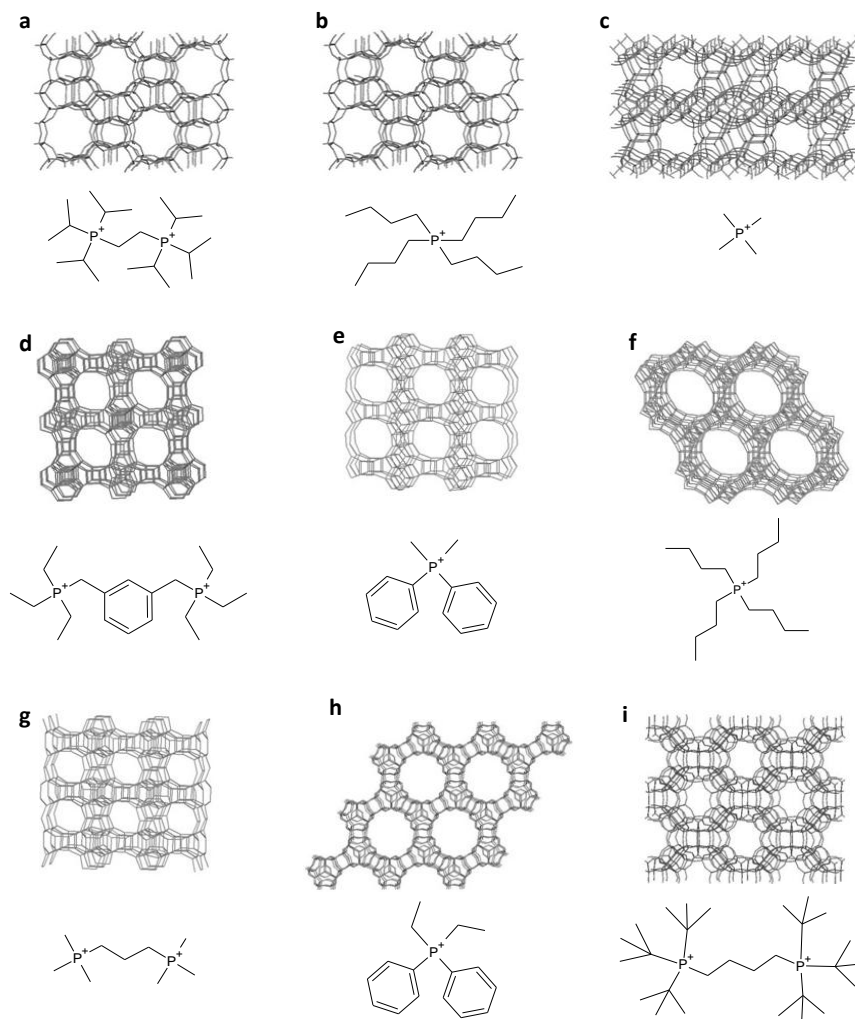


Fig. 4.1. Zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura fosforados. (a) ZSM-5, (b) TS-1, (c) RUB-35, (d) ITQ-26, (e) ITQ-27, (f) ITQ-33, (g) ITQ-34, (h) ITQ-40 y (i) ITQ-49.

En general, tras el tratamiento de descomposición del ADE mediante calcinación, se produce la eliminación total del compuesto orgánico, no quedando ningún residuo apreciable de P en el interior del sólido. Los compuestos utilizados como agente director de estructura son cationes tetraalquilfosfonio, los cuales presentan 4 enlaces P-C en su estructura, por lo que se buscó otro tipo de compuestos que

presentaran enlaces más lábiles que el enlace P-C, como es el enlace P-N, de manera que durante la descomposición del ADE a temperaturas relativamente bajas, se formen especies extra-red de óxidos de fósforo que queden retenidas en los canales de las zeolitas.

Las bases de fosfaceno son un ejemplo de este tipo de compuestos. Las bases de fosfaceno se caracterizan por presentar en su primera esfera de coordinación 4 enlaces P-N, siendo uno de ellos un enlace doble (Fig. 4.2).

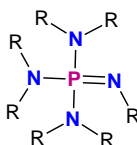


Fig. 4.2. Estructura general de las bases de fosfaceno.

Las bases de fosfaceno se pueden clasificar en función del número de fósforos presentes en la estructura como P1, P2, P3, P4, P5, P7, si hay 1, 2, 3, 4, 5 o 7 átomos de fósforo en el compuesto, respectivamente (Fig. 4.3). Las bases de fosfaceno que presentan más de un fósforo son construidas a partir de la unidad *a* (Fig. 4.3), común a todos los compuestos.^[29]

Las bases de fosfaceno fueron sintetizadas por primera vez en 1970,^[30] pero no fue hasta 1994 cuando Schwesinger et al.^[31] optimizaron su síntesis permitiendo el estudio de la basicidad de estos compuestos, así como su aplicación. Las bases de fosfaceno presentan una serie de propiedades que las hacen adecuadas para ser utilizadas tanto en química orgánica como inorgánica.^[32-33]

- La elección de la dialquilamina utilizada durante la síntesis de las bases de fosfaceno, permite incorporar diferentes cadenas alquílicas en el compuesto, permitiendo una gran flexibilidad estructural.
- Las bases de fosfaceno presentan una elevada basicidad y esta fortaleza básica depende en gran medida de la estructura del compuesto. Así, la basicidad aumenta conforme lo hace el número de fósforos presentes en la estructura (Fig. 4.4).
- Presentan una baja nucleofilia, actuando únicamente como bases fuertes.
- Muestran una alta solubilidad en disolventes orgánicos y en agua.
- Independientemente del número de fósforos presentes en la molécula, todos los compuestos son bases monocatiónicas, en los que la carga se encuentra deslocalizada entre los átomos de fósforo.
- Presentan una alta estabilidad térmica.

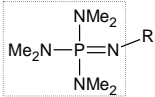
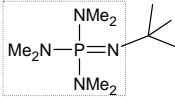
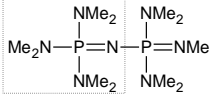
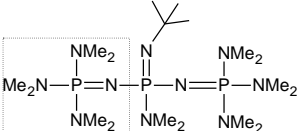
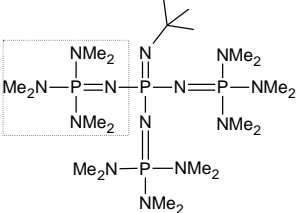
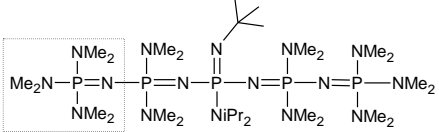
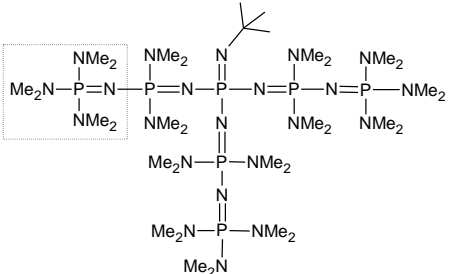
		Valor $^{MeCN}pK_{BH^+}$
Unidad <i>a</i>		-
P1		26.9
P2		32.7
P3		38.6
P4		42.7
P5		44.0
P7		45.3

Fig. 4.3. Bases de fosfaceno clasificadas según el número de fósforos presentes en la estructura y sus correspondientes valores de basicidad determinadas en acetonitrilo.^[29]

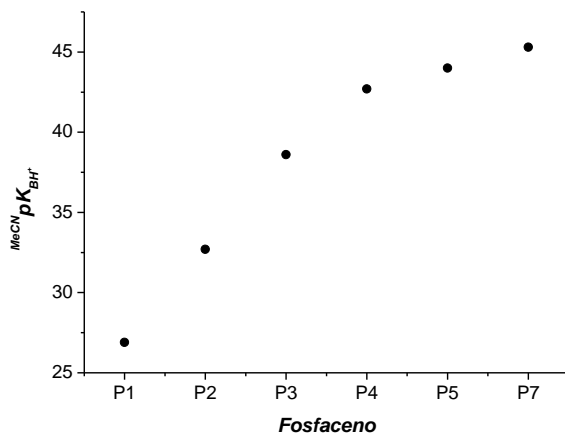


Fig. 4.4. Relación entre la basicidad determinada en acetonitrilo ($^{MeCN}pK_{BH^+}$) y el número de fósforos presentes en la estructura de las bases de fosfaceno.

Las bases de fosfaceno han sido ampliamente utilizadas en reacciones orgánicas como bases fuertes.^[33] Sin embargo, estos compuestos no han sido utilizados previamente como agentes directores de estructura, a pesar de poseer propiedades adecuadas para este fin, como una alta basicidad con una relación carbono/carga adecuada y una considerable estabilidad en medios acuosos en el rango de temperatura de síntesis (100 - 175 °C).

4.2 PLANTEAMIENTO

Las bases de fosfaceno, como se ha descrito anteriormente, poseen elevada basicidad y estabilidad, lo que hace que sean buenos candidatos para ser utilizados como agentes directores de estructura (ADE) en la síntesis de zeolitas. Por otro lado, las bases de fosfaceno ofrecen la posibilidad de incorporar diferentes sustituyentes en los grupos amino, por lo que es posible obtener compuestos con diferente tamaño, morfología y carácter básico.

La presencia de enlaces P-N, más lábiles que los correspondientes P-C, posibilita la incorporación de cationes de P en el interior de los canales de las zeolitas durante la etapa de cristalización, y la formación de especies fosfato extra-red durante los tratamientos de descomposición del ADE. Este método permite la incorporación de fósforo incluso en zeolitas con canales unidireccionales o de pequeño tamaño, en las que no es posible incorporar el P mediante tratamientos post-síntesis. Adicionalmente, se evita la desaluminación parcial de las zeolitas que se produce al utilizar disoluciones de H_3PO_4 .

En este trabajo se han utilizado dos bases de fosfaceno comerciales como ADE en la síntesis de zeolitas. El compuesto *tert*-Butilimino-tris(dimetilamino)fosforano, o base de fosfaceno P1 (ADE1), está formado por un único átomo de P unido a cuatro N (Fig. 4.5). El elevado pK_{BH^+} de esta base de fosfaceno hace que en disolución acuosa se protona por reacción con el agua como se indica en la Fig. 4.5, pudiendo considerarse en disolución acuosa como un hidróxido de fosfacenio.

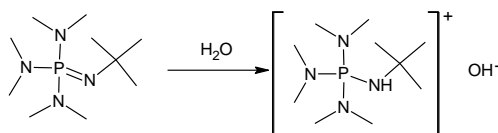


Fig. 4.5. Estructura de la base de fosfaceno P1 (ADE1) y del catión fosfacenio.

El compuesto 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimetilamino)difosfacenio tetrafluoroborato, o base de fosfaceno P2 (ADE2), está formado por dos átomos de P y siete de N, de manera que uno de los N es puente entre los dos P (Fig. 4.6). Debido a su estructura, este compuesto se encuentra siempre cargado positivamente, incumpliendo así la característica de los fosfacenos de ser neutros. Sin embargo se considera que pertenece a la familia de dichos compuestos por su afinidad estructural.

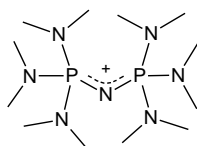


Fig. 4.6. Estructura de la base de fosfaceno P2 (ADE2).

4.3 RESULTADOS GENERALES

Las bases de fosfaceno P1 (ADE1) y P2 (ADE2) fueron utilizadas como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas en un amplio rango de composiciones. Los resultados obtenidos utilizando cada uno de los compuestos como ADE serán ampliados en las siguientes secciones. Sin embargo, se puede esquematizar que el uso de la base de fosfaceno P1 (ADE1) permitió la cristalización de una nueva zeolita, que se denominó zeolita ITQ-45, como germanoborosilicato, así como la zeolita ITQ-47, el análogo sintético de la zeolita boggsita que se obtuvo como germanoborosilicato. Por otra parte, la base de fosfaceno P2 (ADE2) permitió la cristalización de la zeolita UTD-1 (DON) como silicato, borosilicato y aluminosilicato (Fig. 4.7).

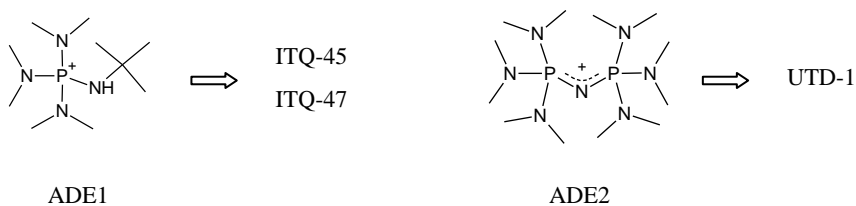


Fig. 4.7. Zeolitas obtenidas utilizando bases de fosfaceno como ADE.

4.3.1 BASE DE FOSFACENO P1 (ADE1)

4.3.1.1 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

Las síntesis de zeolitas utilizando la base de fosfaceno P1 (ADE1) como ADE se realizaron en medio básico a temperaturas entre 135 y 160°C y a tiempos variables de síntesis. A pesar de estudiar un amplio rango de composiciones, únicamente se obtuvieron sólidos cristalinos al incorporar germanio y boro al gel de síntesis.

Las síntesis realizadas a 135°C condujeron a la cristalización de dos sólidos laminares descritos en una tesis doctoral previa.^[34] Generalmente, a tiempos cortos se obtiene el sólido laminar II, mientras que a mayores tiempos de síntesis se obtiene el laminar I (Tabla 4.1). Por otra parte, la zeolita ITQ-47 se obtiene en un estrecho rango de composiciones de gel de síntesis al llevar a cabo la cristalización a 150°C durante 20 días. El tiempo de síntesis se acorta a 3 días cuando se usan semillas de zeolita ITQ-47 como siembra en la síntesis. En algunas muestras de zeolita ITQ-47 se observó una fase cristalina minoritaria no identificada que fue denominada zeolita ITQ-45. La zeolita ITQ-45 también cristaliza como fase pura en un estrecho rango de composiciones de gel de síntesis a 160°C durante aproximadamente 10 días (Tabla 4.1). Lamentablemente, existe una fuerte competencia entre las zeolitas ITQ-47 e ITQ-45, obteniéndose frecuentemente las muestras de ITQ-45 con impurezas de ITQ-47 y viceversa.

Tabla 4.1. Fases cristalinas obtenidas utilizando la base de fosfaceno P1 como ADE en síntesis llevadas a cabo a 135°C, 150°C y 160°C.

Temperatura			Si/Ge				
			2	5	10	20	∞
135 °C	Si/B	7			n.d.	n.d.	n.d.
		20			n.d.	n.d.	n.d.
150 °C	Si/B	10					
		20					
		50					
		∞					
160 °C	Si/B	10					
		25					
		30					
		∞					

	ITQ-47		ITQ-45		ITQ-47+ ITQ-45		Laminares		Amorfo		No datos
--	--------	--	--------	--	-------------------	--	-----------	--	--------	--	----------

4.3.1.2 ZEOLITA ITQ-47 (BOGGSITA)

4.3.1.2.1 Introducción

Las zeolitas que contienen un sistema poroso formado por canales de 10R x 12R combinan una rápida difusión de reactivos a los centros activos, una alta selectividad y una relativamente baja desactivación cuando son comparadas con zeolitas que únicamente poseen canales de 12R o de 10R en la reacción de alquilación de aromáticos y en la isomerización y desproporcionación de *meta*-xileno,^[35-37] lo que hace que la zeolita boggsita tenga interés en reacciones de alquilación de aromáticos, y en particular de benceno con propileno para la producción de cumeno.

La zeolita boggsita fue el primer material descrito que presenta un sistema de canales mixto formados por poros de aperturas de 10R x 12R. Fue descubierta en 1990, encontrándose en pequeñas cantidades en Oregón^[38] y en la Antártida.^[39] Su estructura presenta un sistema de canales bidireccional de 10R y 12R que se cruzan en el espacio sin formar cavidades. Sin embargo, la imposibilidad de obtener el material de forma sintética, junto con la baja disponibilidad del material natural, encontrado sólo en pequeñas cantidades asociado a la zeolita tchernetita, ha limitado el estudio de sus posibles aplicaciones catalíticas. Desde el descubrimiento de la zeolita boggsita se han realizado esfuerzos en la obtención sintética de materiales que presenten sistemas de canales formados por poros de diferente tamaño (10R y 12R) que se crucen en el espacio en ausencia de formación de cavidades.

En 1991 se obtuvo la primera zeolita sintética que presenta un sistema poroso formado por canales de 10R y 12R, el aluminosilicato NU-87.^[40] Sin embargo, la accesibilidad a los canales de 12R se realiza a través de los canales de 10R, por lo que el material se comporta como una zeolita bidireccional de 10R y no de 10R x 12R.

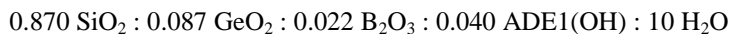
No fue hasta 1993, cuando Lobo et al. obtuvieron las primeras zeolitas que presentan canales de apertura 10R y 12R que se cruzan, el aluminosilicato SSZ-26 y el borosilicato SSZ-33.^[41] Ambas zeolitas son intercrecimientos de la familia de materiales con estructura CON. En 1995, se obtuvo el borosilicato CIT-1, identificado como el polimorfo B ordenado de la familia de materiales SSZ-26/SSZ-33,^[42] y en 2003 se obtuvo el polimorfo C de la familia, la zeolita ITQ-24 (IWR).^[43] Sin embargo, estos sólidos se comportan como zeolitas de 12R, ya que no presentan verdaderos canales de 10R, sino ventanas de 10R que interconectan canales contiguos de 12R.^[44]

Posteriormente se obtuvieron varias zeolitas que presentan una estructura formada por canales de 10R x 12R que se cruzan en el espacio, como los aluminosilicatos MCM-68,^[45-46] ITQ-22,^[47] e ITQ-39,^[48] los borosilicatos SSZ-56^[49] y SSZ-82^[50] o el germanosilicato IM-20.^[51] Sin embargo, aunque las estructuras anteriores presentan cavidades, los materiales presentan un comportamiento intermedio al obtenido en zeolitas de 10R o de 12R. Así, la zeolita boggsita es, hasta la fecha, la única zeolita que presenta una estructura formada por canales de 10R x 12R que se cruzan en el espacio sin que se produzca la formación de cavidades.

4.3.1.2.2 Estructura de la zeolita ITQ-47

La zeolita ITQ-47 es el análogo sintético de la zeolita natural boggsita. Es un material que presenta un sistema de canales bidireccional con aperturas de anillo de 10 y 12 tetraedros que se cruzan en el espacio sin dar lugar a la formación de cavidades.

La muestra utilizada para llevar a cabo el refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-47 fue la obtenida tras la cristalización durante 25 días a 150°C de un gel de síntesis de composición



La muestra fue calcinada a 700°C y lavada con una disolución acuosa 3M de NH_4Ac , obteniéndose una zeolita de composición: Si/Ge=66, Si/B=32, 0.3% de fósforo. El patrón de difracción obtenido para la zeolita ITQ-47 es muy similar al publicado para la zeolita boggsita, sugiriendo que podría tratarse de la misma topología y que únicamente difieren en la composición. El patrón de difracción de la zeolita ITQ-47 calcinada y lavada fue indexado en una celda unidad ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial *Imma* (No 74), con los siguientes parámetros de celda: $a = 20.014 \text{ \AA}$, $b = 23.580 \text{ \AA}$ y $c = 12.669 \text{ \AA}$, similares a los obtenidos por Pluth y Smith para la zeolita boggsita^[52] ($a = 20.236 \text{ \AA}$, $b = 23.798 \text{ \AA}$ y $c = 12.798 \text{ \AA}$). El refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra calcinada y lavada se llevó a cabo utilizando el programa FULLPROF,^[53] obteniéndose un buen ajuste entre el patrón de difracción observado y el calculado (Fig. 4.8). Los residuales del refinamiento fueron $R_{\text{exp}} = 0.04$, $R_{\text{wp}} = 0.12$, $R_{\text{F}} = 0.08$ y $R_{\text{B}} = 0.08$, confirmando que la zeolita ITQ-47 es el análogo sintético de la zeolita natural boggsita. Las coordenadas atómicas, ocupación y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-47 se indican en la Tabla 4.2.

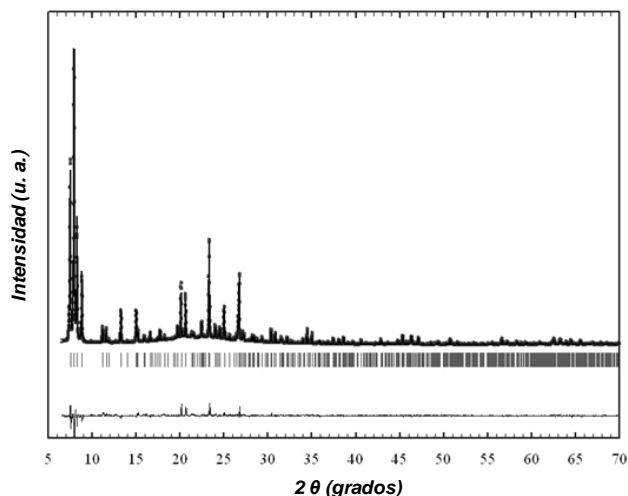


Fig. 4.8. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-47 calcinada y lavada con NH_4Ac . Patrón de difracción de rayos X observado (círculos) y calculado (línea) y diferencia de ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.2. Coordinadas atómicas, ocupación y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-47.

Átomo	x	y	z	U _{iso}	Ocupación	Multiplidad & Wyckoff
Si1	0.18752(19)	0.18554(16)	0.6705(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
Si2	0.07533(19)	0.18411(16)	0.8331(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
Si3	0.18946(20)	0.02375(15)	0.3308(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
Si4	0.07683(19)	0.02381(16)	0.1672(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
Si5	0.22172(18)	0.08378(16)	0.5372(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
Si6	0.12004(18)	0.08221(16)	0.9621(3)	0.0376(9) ^a	1.00000	16j
O1	0.1911(9)	0.1449(4)	0.5677(6)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O2	0.1163(4)	0.1723(7)	0.7252(7)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O3	0.1816(12)	0.25000	0.6276(10)	0.0245(14) ^b	1.00000	8i
O4	0.25000	0.1749(9)	0.75000	0.0245(14) ^b	1.00000	8g
O5	0.0980(8)	0.1458(3)	0.9326(6)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O6	0.00000	0.1714(10)	0.7958(13)	0.0245(14) ^b	1.00000	8h
O7	0.0875(10)	0.25000	0.8642(14)	0.0245(14) ^b	1.00000	8i
O8	0.1891(7)	0.0705(4)	0.4235(7)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O9	0.2022(9)	0.9603(3)	0.3714(8)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O10	0.1204(5)	0.0367(7)	0.2710(8)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O11	0.25000	0.0346(9)	0.25000	0.0245(14) ^b	1.00000	8g
O12	0.0947(8)	0.0718(4)	0.0812(6)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O13	0.0851(7)	0.9617(3)	0.1172(11)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j
O14	0.00000	0.0316(11)	0.2012(13)	0.0245(14) ^b	1.00000	8h
O15	0.30091(17)	0.0848(6)	0.5393(12)	0.0245(14) ^b	1.00000	16j

Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa dada. Los valores sin error estándar no fueron refinados.

La zeolita ITQ-47 (BOG) puede describirse a partir de la unidad de construcción compuesta *cas*, formada por 12 tetraedros (Fig. 4.9a). Esta unidad se conecta a la unidad vecina formando dos anillos de 4R, tras sufrir una rotación de 180° en el eje *c* y un desplazamiento en el eje *b* y *c* (Fig. 4.9b). Estas uniones dan lugar a la unidad *bre* formada por 10T (Fig. 4.9c). Las dos láminas obtenidas por la rotación de 180° en el eje *c* y un desplazamiento a lo largo del eje *+b* o *-b*, se encuentran relacionadas mediante un plano de simetría perpendicular al eje *b* (Fig. 4.9d). Estas láminas se unen a lo largo del eje *b* a través de cadenas en zigzag de anillos de 4R (Fig. 4.9e), obteniéndose los

canales de 12R. Esta construcción genera láminas relacionadas por un plano de simetría perpendicular al eje a , las cuales se conectan a través de anillos de 4R y 6R, obteniéndose los canales de 10R (Fig. 4.9f).

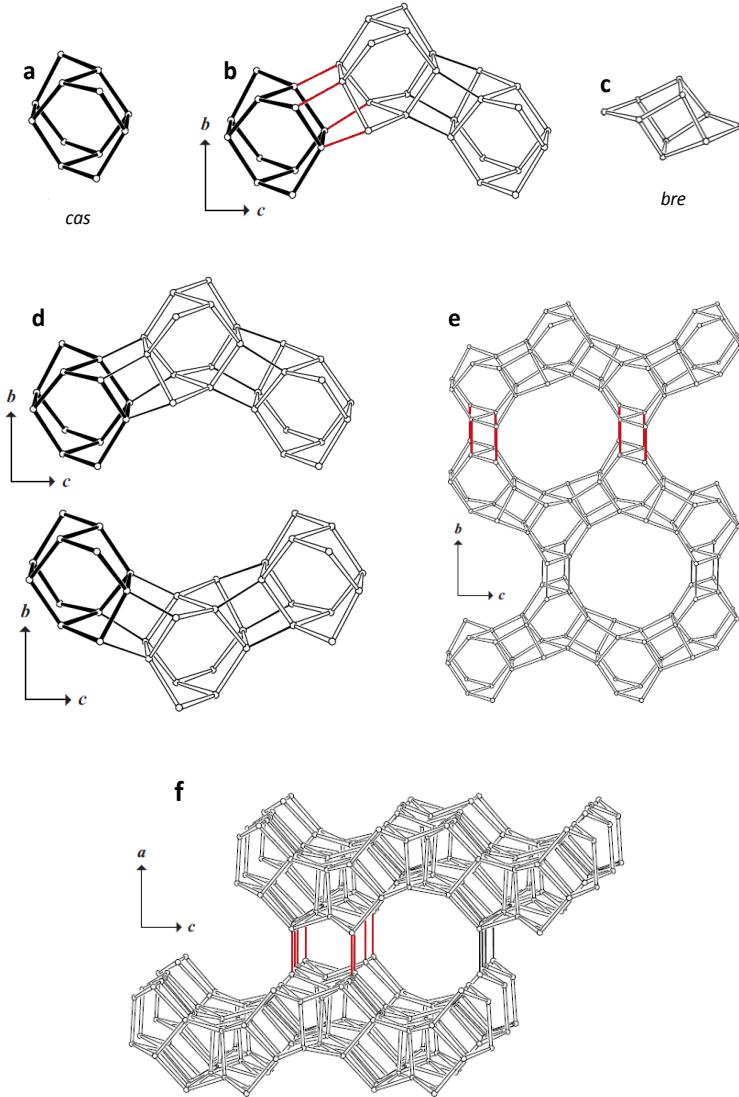


Fig. 4.9. Estructura de la zeolita ITQ-47. (a) unidad cas, (b) conexión de las unidades cas, (c) unidad bre, (d) disposición de las láminas en el eje b y c (e) unión de las láminas en el eje b y formación de los canales de 12T y (f) unión de las láminas en el eje a y formación de los canales de 10T.

La zeolita ITQ-47 (BOG) presenta un sistema de canales bidireccional formado por anillos de 10T a lo largo del eje [010] y 12T a lo largo del eje [100], los cuales se cruzan sin que se produzca la formación de cavidades, mientras que el eje [001] no presenta porosidad (Fig. 4.10).

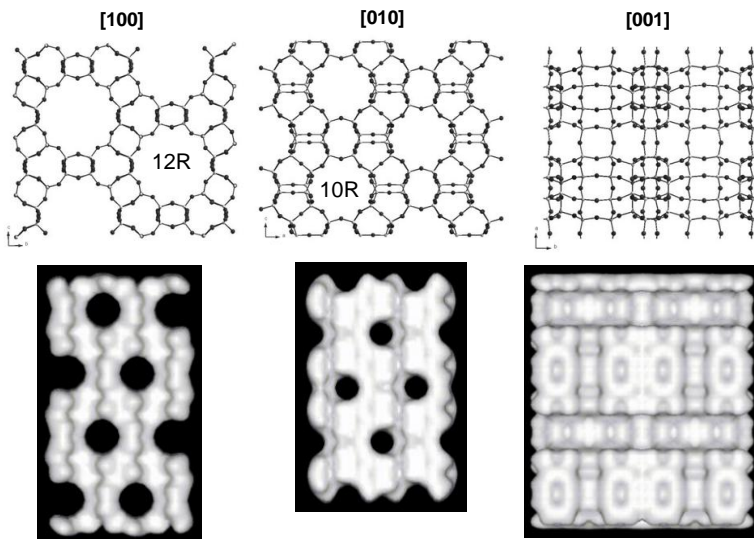


Fig. 4.10. Proyecciones de la zeolita ITQ-47.

La distribución de diámetro de poro, obtenida a partir de las isothermas de adsorción de Ar al aplicar el método de Horvath-Kawazoe,^[54] confirma la presencia de los canales de 10R y 12R en la zeolita ITQ-47, observándose dos máximos, uno a 5.4 Å y el segundo a 6.4 Å (Fig. 4.11).

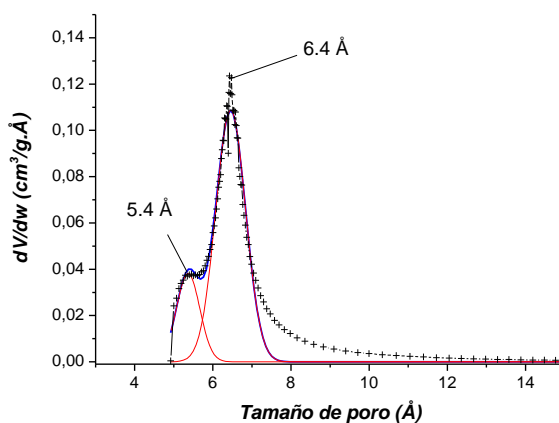


Fig. 4.11. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-47.

4.3.1.2.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-47

La estabilidad de la base de fosfaceno P1 (ADE1) durante la cristalización de la zeolita ITQ-47 fue estudiada mediante análisis químico y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P .

El espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita ITQ-47 original presenta las mismas resonancias que las obtenidas en el espectro de ^{13}C RMN del ADE1 en agua deuterada. En el caso del espectro de ^{31}P RMN de la zeolita ITQ-47 se observa una única resonancia centrada a 34 ppm correspondiente al ADE1, indicando que no se produce la descomposición del ADE incorporado en el sólido durante la síntesis de la zeolita.

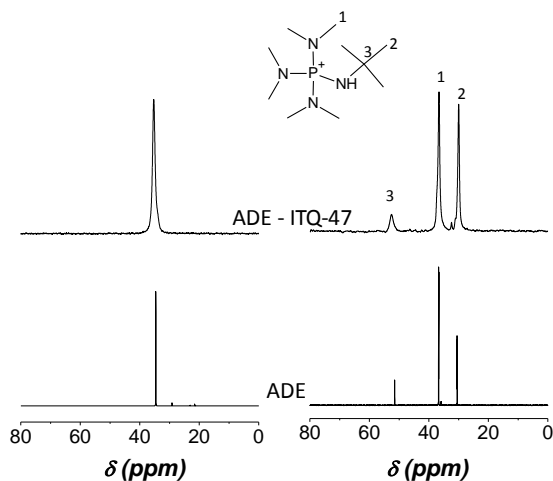


Fig. 4.12. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) de la base de fosfaceno P1 en agua deuterada (abajo) y de la zeolita ITQ-47 original (arriba).

Por otro lado, los análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-47 presentan valores muy similares a los valores teóricos calculados para la base de fosfaceno P1, confirmándose que el ADE1 incorporado a la zeolita no sufre descomposición durante la cristalización del sólido (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-47.

	Valores teóricos	ADE1	Zeolita ITQ-47
P/N	0.25	-	0.24
C/N	2.50	2.49	2.61

La base de fosfaceno P1 es un compuesto muy estable durante el tratamiento hidrotermal (150°C, 25 días) necesario para cristalizar la zeolita ITQ-47, de manera que la estructura del ADE no sólo se mantiene intacta cuando se encuentra en el interior de los poros de la zeolita, sino que el ADE que ha sido añadido en exceso también es estable en el medio de síntesis. Así, en el espectro de ^{31}P RMN de las aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITQ-47 se observa principalmente una resonancia centrada a 34 ppm, correspondiente a la obtenida en el caso del ADE libre (Fig. 4.13).

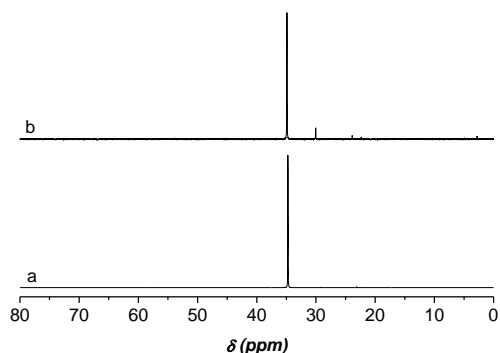


Fig. 4.13. Espectro de ^{31}P RMN de la base de fosfaceno P1 (a) y de las aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITQ-47 (b) en agua deuterada.

La estabilidad de la base de fosfaceno P1 permitió realizar una segunda síntesis de zeolita ITQ-47 utilizando como ADE las aguas de lavado recuperadas de una síntesis anterior, obteniéndose una zeolita ITQ-47 de cristalinidad comparable (Fig. 4.14). Esto demuestra la estabilidad de las bases de fosfaceno en las condiciones de síntesis de zeolitas y la posibilidad de reutilizar el ADE adicionado en exceso en el medio.

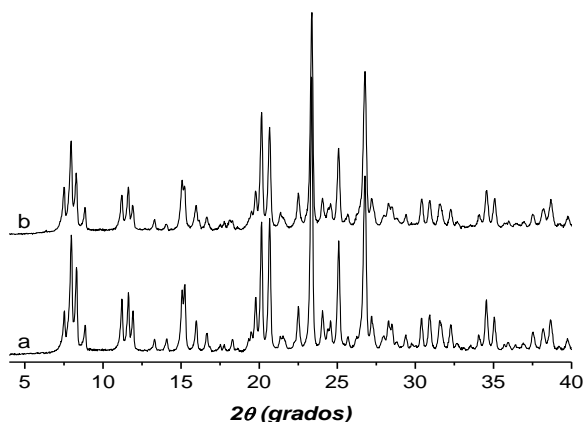


Fig. 4.14. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 obtenida usando como ADE la base de fosfaceno P1 fresca (a) y la recuperada de la síntesis anterior (b).

4.3.1.2.4 Cálculos teóricos de la estabilidad de la estructura boggsita (BOG)

Con el fin de intentar explicar la formación de la zeolita ITQ-47 (BOG) utilizando la base de fosfaceno P1 (ADE1) como ADE, se llevó a cabo un estudio teórico de la estabilidad de la estructura de la zeolita boggsita empleando diferentes agentes directores de estructura. Para realizar este estudio fueron elegidos como ADEs la base de fosfaceno P1 (ADE1), el catión tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio (ADE6) descrito en el capítulo V de la presente tesis doctoral, debido al razonable parecido con la base de fosfaceno P1, además de una serie de ADEs utilizados en la síntesis de zeolitas que presentan canales de 10R x 12R, tales como, CIT-1 (CON), ITQ-24 (IWR), ITQ-22 (IWW), MCM-68 (MSE), SSZ-56 (SFS) e IM-6 (USI).

Los cálculos se realizaron minimizando la energía de interacción de los ADEs en el interior de los poros de la zeolita boggsita. Para calcular el mínimo de energía de la interacción zeolita-ADE ($E_{Zeo-ADE}$) se tuvieron en cuenta únicamente las fuerzas de Van der Waals (corto alcance), despreciándose, al igual que en un trabajo previo,^[55] otras contribuciones a la energía, como las fuerzas electrostáticas (largo alcance), los aniones de compensación de carga de los ADEs, o la incorporación de heteroátomos en la estructura. Es decir, los cálculos de minimización de energía fueron llevados a cabo sobre la zeolita boggsita pura sílice.

La metodología consiste en minimizar la posición de un ADE alojado en los canales de la zeolita, a continuación se aumenta el número de ADEs por celda unidad hasta alcanzar el número máximo de cationes que se pueden alojar en su interior, y se minimiza la energía del sistema. Finalmente, se minimiza la energía del sistema con la cantidad óptima de moléculas de ADE obteniéndose los valores de $E_{Zeo-ADE}$. Los valores de $E_{Zeo-ADE}$ obtenidos para los distintos ADEs estudiados en la estructura de la zeolita boggsita se presentan en la Tabla 4.4. Los métodos experimentales se describen en mayor detalle en el trabajo publicado de la zeolita ITQ-47.^[56] Se observa una cierta estabilización para algunos ADEs empleados en la síntesis de zeolitas de 10R x 12R, como en el caso de las zeolitas USI, CON y SFS, así como en el caso del ADE6 con energías por debajo de -4.3 kJ/mol SiO₂. Sin embargo, la mayor estabilización de la estructura se produce al utilizar 4 moléculas de la base de fosfaceno P1 (ADE1), obteniéndose un valor de -5.2 kJ/mol SiO₂. La Fig. 4.15 representa la colocación de las moléculas de ADE1 en el interior de los poros de la zeolita. Por tanto, la base de fosfaceno P1 parece ser el mejor candidato para llevar a cabo la síntesis de la zeolita boggsita.

Tabla 4.4. Energía de estabilización $E_{Zeo-ADE}$ de la zeolita boggsita usando diferentes ADEs.

Zeolita obtenida	ADE	$E_{Zeo-ADE}$ en boggsita (kJ/mol SiO ₂)	Número de ADEs por c.u. (96 SiO ₂)
BOG (ITQ-47)		-5.2	4
ITQ-47		-4.8	4
USI (IM-6)		-4.5	4
SFS (SSZ-56)		-4.4	4
CON (CIT-1)		-4.3	4
MSE (MCM-68)		-3.2	2
IWW (ITQ-22)		-2.6	2
IWR (ITQ-24)		-2.3	2

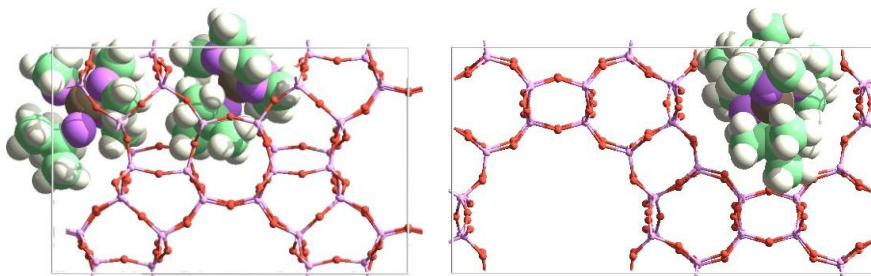


Fig. 4.15. Vistas de la celda unidad de la zeolita bogsita estabilizada con la base de fosfaceno P1, en la imagen se presentan 2 moléculas de ADE en lugar de 4 por claridad.

4.3.1.2.5 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-47

La descomposición del ADE1 alojado en el interior de los canales de la zeolita ITQ-47 mediante tratamientos térmicos en presencia de aire genera especies fosfato extra-red que quedan retenidas en los poros de la zeolita. De manera que todo el fósforo incorporado en el sólido como ADE queda alojado en los canales de la zeolita tras la calcinación del sólido. Estas especies fosfato extra-red pueden provocar un bloqueo parcial de los canales de la zeolita. La eliminación controlada de dichas especies podría permitir modificar las propiedades de adsorción de la zeolita ITQ-47.

Así, se plantearon tres tratamientos diferentes para llevar a cabo la eliminación de las especies extra-red de P de la zeolita ITQ-47 (Tabla 4.5).

- Calcinación en aire a 700°C seguido de un tratamiento de lavado con una disolución acuosa 3M de NH_4Ac . Mediante este tratamiento se elimina la mayor cantidad de fósforo del sólido, obteniéndose el valor de V_{mic} más alto.
- Calcinación en aire a 700°C seguido de un tratamiento con una disolución acuosa 0.38 M (8% en peso) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Este tratamiento es utilizado para obtener la zeolita ITQ-47 en forma aluminosilicato a partir de la forma borosilicato. Sin embargo, durante el tratamiento también se produce la eliminación de más de un 80% del P presente en el sólido original.
- Tratamiento en H_2/N_2 a temperatura elevada. El uso de una corriente de H_2/N_2 durante el tratamiento térmico permite llevar a cabo la descomposición del ADE junto con la eliminación parcial de P como fosfinas de pequeño tamaño, permitiendo su difusión a través de los canales de la zeolita.

Tabla 4.5. Tratamientos, análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-47.

Zeolita	Tratamiento	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
ITQ-47ca700	700°C, aire	1.60	390	0.180
ITQ-47ca700lv	700°C, aire + NH ₄ Ac 3M	0.09	458	0.209
ITQ-47ca700int	700°C, aire + Al(NO ₃) ₃ 0.38 M	0.35	464	0.201
ITQ-47cH700	700°C, H ₂ /N ₂	0.75	413	0.196
ITQ-47cH850	850°C, H ₂ /N ₂	0.29	443	0.205

Las zeolitas ITQ-47ca700lv e ITQ-47ca700int presentan las mayores capacidades de adsorción. Sin embargo, la forma de la isoterma de N₂ a -196°C parece indicar que los tratamientos conducen a la formación de mesoporosidad en la muestra, observándose adsorción de N₂ a presiones relativas superiores a 0.8 (Fig. 4.17). La formación de mesoporosidad en los sólidos puede atribuirse a que parte de los cristales se rompen en otros de tamaño muy pequeño durante los tratamientos de lavado (ITQ-47ca700lv) e intercambio de especies de B por Al (ITQ-47ca700int) a los que se somete la zeolita (Fig. 4.16).

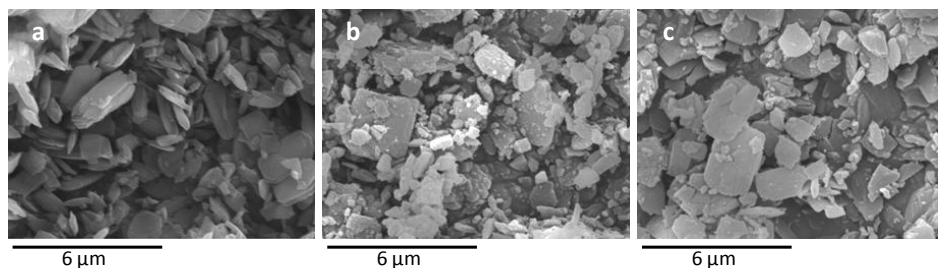


Fig. 4.16. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 original (a), ITQ-47ca700lv (b) e ITQ-47ca700int (c).

Por otro lado, las zeolitas tratadas a altas temperaturas en presencia de aire o de H₂/N₂ (ITQ-47ca700, ITQ-47cH700 e ITQ-47cH850) presentan isothermas de N₂ típicas de sólidos sólo microporosos (Fig. 4.17). No obstante, se observan grandes diferencias en la capacidad de adsorción de los tres materiales. Así la zeolita calcinada en aire a 700°C, en la cual no se ha producido eliminación de P, posee la menor capacidad de adsorción, observándose un aumento de dicha capacidad en la zeolita tratada a 700°C en H₂/N₂, en la cual se ha producido una eliminación parcial de P. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo en la zeolita ITQ-47 tratada a 850°C en H₂/N₂, en la que se ha

eliminado más de un 80% del P presente en el sólido original. Estos resultados indican que la presencia de especies extra-red de P provocan una disminución de la capacidad de adsorción de las zeolitas.

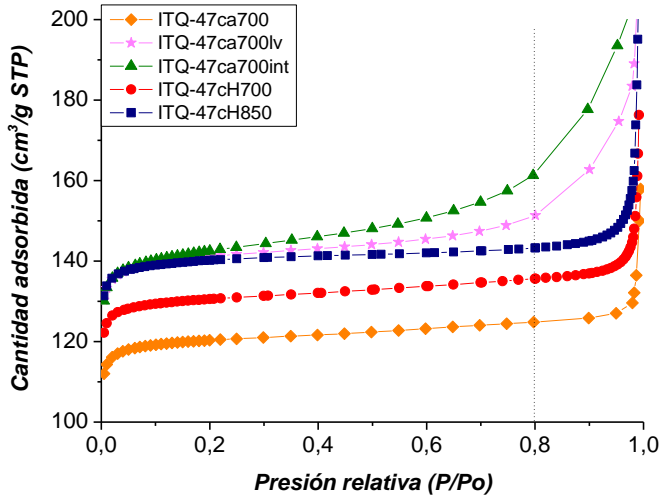


Fig. 4.17. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las zeolitas ITQ-47ca700 (\diamond), ITQ-47ca700lv (\ast), ITQ-47ca700int (\blacktriangle), ITQ-47cH700 (\bullet) e ITQ-47cH850 (\blacksquare). (*Se ha representado el rango de adsorción entre $100-200 m^2/g$ para evidenciar las diferencias entre las muestras).

Esta hipótesis se ve apoyada por la dependencia prácticamente lineal del volumen de microporo con la cantidad de P presente en los materiales (Fig. 4.18). Esta tendencia tan acusada probablemente se deba a la ausencia de cavidades en el sistema de canales de la zeolita, de manera que las especies fosfato extra-red se encuentran alojadas en los poros del sólido bloqueándolos parcialmente.

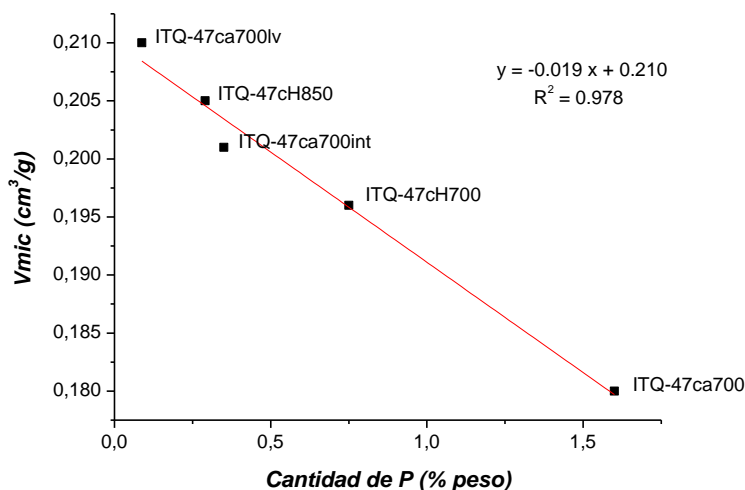


Fig. 4.18. Influencia del contenido en P en el volumen de microporo de las zeolitas ITQ-47.

4.3.1.2.6 Naturaleza de las especies de B incorporadas en la zeolita ITQ-47

La cristalización de la zeolita ITQ-47 requiere la presencia de boro y germanio en el gel de síntesis, aunque la incorporación de Ge en la zeolita es muy baja ($\approx 8\%$), obteniéndose sólidos con relaciones $\text{Si/Ge} > 100$. Así, se puede considerar que la zeolita ITQ-47 se obtiene en forma borosilicato ($\text{Si/Ge} > 100$, $\text{Si/B} = 23,92$, $\text{P/B} = 0,99$ y $1,71\%$ P).

La naturaleza de las especies de boro presentes en el material fue estudiada mediante espectroscopia de ^{11}B MAS-RMN y ^{31}P MAS-RMN de las zeolitas ITQ-47.

El espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita ITQ-47 original (Fig. 4.19a) presenta una resonancia centrada a $-3,6$ ppm característica de átomos de B en entornos tetraédricos, confirmando la incorporación de B en la estructura de la zeolita.^[57-59] Junto a ésta se observa otra resonancia minoritaria centrada a $-2,6$ ppm, asignada a especies de B que también se encuentran en coordinación tetraédrica en posiciones reticulares, pero en un entorno cristalino diferente, en el cuál probablemente el B se encuentra coordinado a un grupo OH (BO_3OH).^[60] En el caso del espectro de ^{31}P MAS-RMN se observa una única resonancia centrada a 34 ppm análoga a la obtenida para la base de fosfaceno P1 en disolución (Fig. 4.19a).

La calcinación de la zeolita a 700°C en aire provoca la descomposición del ADE y la deshidratación del sólido, observándose en el espectro de ^{11}B MAS-RMN, además de la resonancia a $-3,6$ ppm, el perfil característico de las zeolitas borosilicato deshidratadas (Fig. 4.19b), presentando dos señales muy anchas a $\delta = 10 \sim -5$ ppm, características del boro en coordinación trigonal.^[58, 61] Por otro lado, en el espectro de ^{31}P MAS-RMN se observa una resonancia mayoritaria cercana a 0 ppm correspondiente

a especies fosfato extra-red, acompañada de una resonancia minoritaria centrada a -10 ppm, asociada a especies de P que se encuentran interaccionando con especies de B reticulares.^[62-63]

La eliminación de la mayor parte de las especies de fósforo extra-red formadas durante el tratamiento a 700°C en aire mediante el lavado de la zeolita calcinada con una disolución acuosa de NH₄Ac, provoca la recuperación de la coordinación tetraédrica de las especies de B (Fig. 4.19c), observándose una resonancia mayoritaria a -3.6 ppm, correspondiente a átomos de B localizados en posiciones reticulares. El lavado de la zeolita permite la eliminación de más del 90 % del fósforo original presente en el sólido (Fig. 4.19c), no observándose ninguna resonancia de intensidad relevante en el espectro de ³¹P MAS-RMN.

Finalmente, el tratamiento de la zeolita ITQ-47 a 850°C en una corriente de H₂/N₂ permite eliminar más del 80% de fósforo a la vez que se produce la descomposición del ADE, observándose una resonancia de poca intensidad a 0.5 ppm en el espectro de ³¹P MAS-RMN (Fig. 4.19d), correspondiente a especies fosfato extra-red. En el caso del espectro de ¹¹B MAS-RMN se observa una resonancia mayoritaria a -3.6 ppm (Fig. 4.19d), asignada a especies de B en coordinación tetraédrica, confirmando que tras el tratamiento térmico las especies de B permanecen incorporadas en la red cristalina.

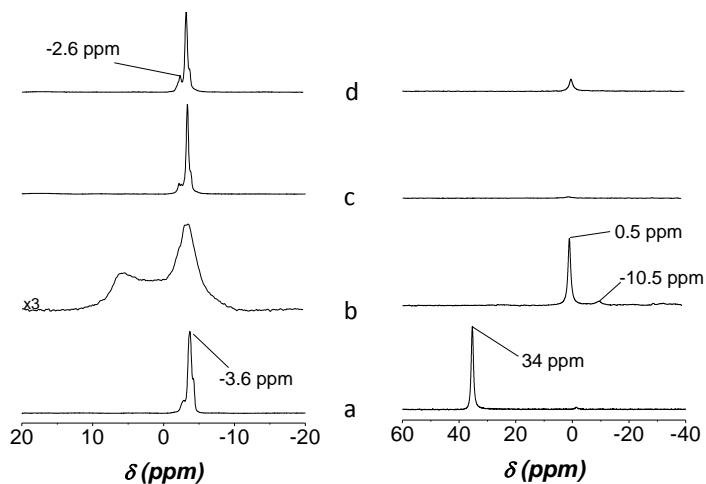


Fig. 4.19. Espectros de ¹¹B MAS-RMN (izquierda) y ³¹P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas B-ITQ-47 original (a), calcinada a 700°C en aire (b), lavada con NH₄Ac y calcinada a 550°C (c), tratada a 700°C en una corriente de H₂/N₂ (d).

4.3.1.2.7 Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-47

La sustitución de Si por B o Al genera un defecto de carga en la zeolita, lo que le confiere propiedades que dependen enormemente de los heteroátomos trivalentes que hayan sido incorporados.

Las zeolitas en forma aluminosilicato son utilizadas como catalizadores ácidos en un gran número de reacciones, siendo menos utilizadas las zeolitas en forma borosilicato debido a que presentan una acidez más débil.

Tanto el B como el Al pueden ser incorporados en la estructura por medio de síntesis directa o mediante un tratamiento post-síntesis del sólido. Existen zeolitas que pueden ser sintetizadas en un amplio rango de composiciones, como el caso de la zeolita ZSM-5, que se ha obtenido como silicato,^[64] y también como B-ZSM-5,^[65] Ga-ZSM-5,^[66] Ge-ZSM-5^[67] o Al-ZSM-5^[68] en diferentes proporciones T(III)/Si. Sin embargo, es frecuente que las zeolitas sean sintetizadas con una relación Si/heteroátomo limitada y en presencia de agentes directores de estructura muy específicos.

Existe un gran número de ejemplos de zeolitas que, hasta la fecha, se pueden sintetizar como borosilicato pero no como aluminosilicato mediante síntesis directa. Sin embargo, en algunos casos los materiales en forma borosilicato pueden someterse a tratamientos post-síntesis de manera que los átomos de boro son intercambiados por átomos de aluminio, obteniéndose en ese caso zeolitas ácidas.^[42, 69-71]

La zeolita ITQ-47 es obtenida en forma borosilicato en un estrecho rango de composiciones. A pesar de los numerosos intentos no fue posible cristalizar la zeolita pura como aluminosilicato de forma directa, por lo que se llevaron a cabo tratamientos post-síntesis de la zeolita en forma borosilicato.

La zeolita ITQ-47 tratada a 800°C en H₂/N₂ (ITQ-47cH800) fue sometida a un tratamiento con una disolución acuosa 0.38M de Al(NO₃)₃ a 90°C - 175°C durante 3 días. Los análisis químicos de las zeolitas obtenidas se indican en la Tabla 4.6. En todos los tratamientos se observa la completa eliminación de B de la estructura y la incorporación de Al en el sólido. El tratamiento de intercambio de los átomos de B por Al en zeolitas ITQ-47 calcinadas a 700°C en aire presenta resultados muy similares a los obtenidos en las zeolitas tratadas a 800°C en H₂/N₂.

Tabla 4.6. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-47 tratadas con una disolución acuosa de $Al(NO_3)_3$ a diferentes temperaturas y tiempos.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	Si/B	Si/Al
ITQ-47cH800	-	-	21.2	-
ITQ-47cH90A	90	1	144.8	47.4
ITQ-47cH90B	90	2	187.9	41.0
ITQ-47cH90C	90	3	317.1	32.3
ITQ-47cH100A	100	1	47.9	197.0
ITQ-47cH100B	100	2	> 200	21.1
ITQ-47cH100C	100	3	> 200	20.7
ITQ-47cH125A	125	1	> 200	18.6
ITQ-47cH125B	125	2	> 200	19.4
ITQ-47cH125C	125	3	> 200	17.0
ITQ-47cH135A	135	1	148	32.4
ITQ-47cH135B	135	2	72.2	30.9
ITQ-47cH135C	135	3	134.6	25.2
ITQ-47cH140A	140	1	> 200	28.3
ITQ-47cH140B	140	2	> 200	24.4
ITQ-47cH140C	140	3	> 200	20.1
ITQ-47cH150A	150	1	180.0	22.5
ITQ-47cH150B	150	2	> 200	17.8
ITQ-47cH150C	150	3	> 200	21.2
ITQ-47cH160A	160	1	> 200	19.3
ITQ-47cH160B	160	2	> 200	10.7
ITQ-47cH160C	160	3	> 200	30.2
ITQ-47cH175A	175	1	> 200	12.4
ITQ-47cH175B	175	2	> 200	9.2
ITQ-47cH175C	175	3	> 200	6.8

En general, se observa que la incorporación de Al aumenta con la temperatura y el tiempo de tratamiento. Los sólidos intercambiados a menores temperaturas (90°C, 100°C, 125°C y 135°C) presentan relaciones Si/Al iguales o superiores a la relación Si/B de la zeolita ITQ-47cH800 antes de realizarse los tratamientos de intercambio, es decir,

en la red cristalina se produce una incorporación de Al igual o menor a la eliminación de B (Fig. 4.20). Por el contrario, los sólidos tratados a mayores temperaturas (140°C, 150°C, 160°C y 175°C) presentan relaciones Si/Al menores a la relación Si/B de la zeolita ITQ-47cH800, es decir, la incorporación de Al es mayor a la eliminación de B (Fig. 4.20). Este hecho podría indicar que parte del Al es incorporado al sólido como especies de Al extra-red o simplemente como alúmina depositada en el exterior de los cristales de la zeolita ITQ-47.

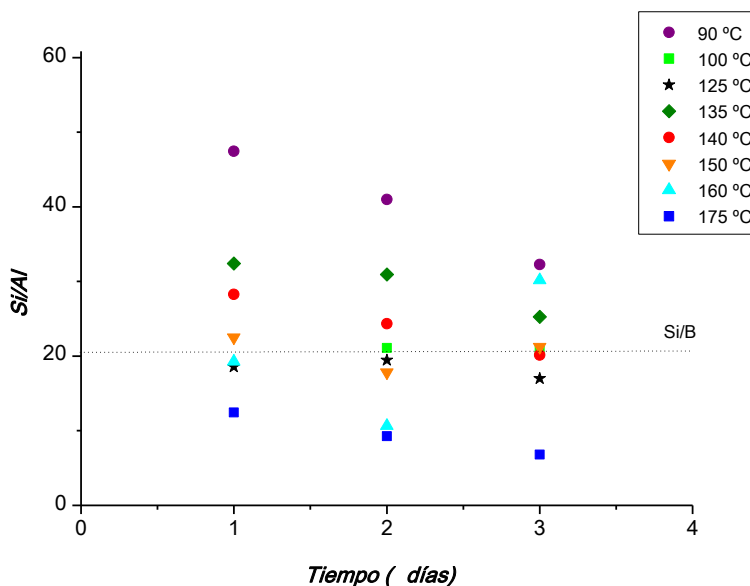


Fig. 4.20. Relación Si/Al de las zeolitas ITQ-47 intercambiadas a diferentes temperaturas durante 1, 2 y 3 días.

Durante los tratamientos de intercambio no se produce pérdida apreciable de la cristalinidad de la zeolita ITQ-47, tal y como se deduce de la comparación del patrón de difracción de rayos X de una de las zeolitas intercambiadas (ITQ-47cH135B) con el de la zeolita tratada a 800°C en H_2/N_2 (ITQ-47cH800) (Fig. 4.21).

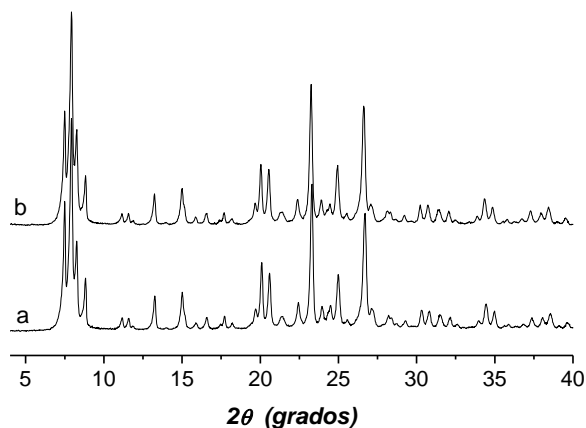


Fig. 4.21. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 tratada a 800°C en H_2/N_2 , ITQ-47cH800 (a) e intercambiada, ITQ-47cH135B (b).

La incorporación de Al en la estructura de la zeolita ITQ-47 fue estudiada mediante ^{27}Al MAS-RMN para algunas de las muestras obtenidas a partir de los tratamientos anteriormente descritos (Fig. 4.22). En el espectro de ^{27}Al MAS-RMN de todas las muestras se observan cuatro resonancias. Las dos resonancias mayoritarias se encuentran centradas a 55 ppm y a 0 ppm, y son asignadas a especies de Al tetraédricas incorporadas en la red cristalina y a especies de Al extra-red en coordinación octaédrica, respectivamente.^[62, 72-73] La banda ancha centrada a 35 ppm es generalmente asignada a especies de Al pentacoordinadas o en coordinación tetraédrica muy distorsionada que se encuentran en la red cristalina,^[74] mientras que la resonancia centrada -12 ppm se asocia a especies de Al en coordinación octaédrica que se encuentran interaccionando con las especies extra-red de fósforo presentes en los canales de la zeolita, no pudiéndose afirmar si dichas especies de Al se encuentran dentro o fuera de la red.^[13-14] En cualquier caso, en ninguno de los espectros de ^{27}Al MAS-RMN se observan señales a -30 ppm, características de la presencia de especies extra-red tipo AlPO_4 o $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$.^[17]

Los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de los sólidos tratados a altas temperaturas (150°C, 160°C, 175°C) presentan resonancias a 0 ppm muy intensas, confirmando la presencia de especies de Al extra-red o alúmina depositada en la zeolita. En el caso del espectro de ^{27}Al MAS-RMN correspondiente al sólido tratado a bajas temperaturas (135°C) se observa una resonancia a 55 ppm poco intensa, en comparación a las resonancias centradas a 35 y 0 ppm, indicando una incorporación parcial del Al a la estructura. Por otro lado, el tratamiento de la zeolita a 140°C permite obtener un sólido en el que la mayor parte del Al es incorporado en la red cristalina, siendo la resonancia a 55 ppm la mayoritaria en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN.

Por tanto, podemos concluir que el tratamiento de la zeolita ITQ-47 con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.38M a 140°C es el más indicado para obtener la máxima incorporación de Al en el sólido, con la menor presencia de especies de Al extra-red.

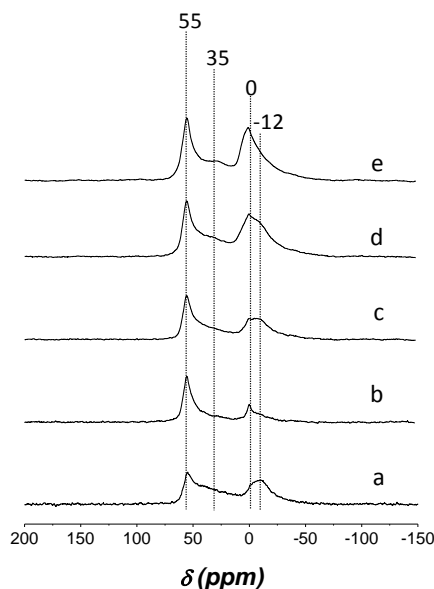


Fig. 4.22. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas ITQ-47 intercambiadas durante 3 días a 135°C (a), 140°C (b), 150°C (c), 160°C (d) y 175°C (e).

4.3.1.2.8 Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-47

Como se ha descrito en el apartado anterior, la zeolita ITQ-47 es obtenida en forma borosilicato. Pero mediante tratamientos post-síntesis es posible transformar el material en un aluminosilicato, encontrándose la mayor parte del Al presente en el sólido incorporado en la red cristalina y por tanto aportando propiedades ácidas al sólido resultante.

La acidez de la zeolita Al-ITQ-47 (ITQ-47ca700int), obtenida tras el tratamiento de una zeolita ITQ-47 calcinada a 700°C en aire a 140°C durante 3 días con una disolución acuosa 0.38M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, fue estudiada mediante espectroscopia de FTIR utilizando piridina como molécula sonda. Adicionalmente, los grupos OH presentes en la zeolita Al-ITQ-47 fueron estudiados mediante espectroscopia FTIR tras evacuar el sólido a 400°C .

La piridina es una excelente molécula sonda. Por un lado interacciona con los centros ácidos tipo Brønsted formando el ion piridinio, mientras que por otro lado, la molécula de la piridina se adsorbe sobre los centros ácidos tipo Lewis, observándose en ambos casos bandas características del anillo aromático de cada una de las moléculas en

el espectro de IR, de manera que permite la caracterización de los diferentes centros ácidos de la zeolita.^[75-76]

En la Fig. 4.23 se presentan los espectros de IR en la región de las vibraciones características de la tensión C-C del anillo de piridina, obtenidos a diferentes temperaturas de desorción. La banda centrada a 1550 cm^{-1} corresponde a la presencia del ion piridinio, es decir, a la piridina que se encuentra interaccionando con los centros ácidos Brönsted de la zeolita, mientras que la banda centrada a 1450 cm^{-1} se asocia a la piridina adsorbida en los centros ácidos Lewis.

La intensidad de la banda asociada a los sitios ácidos Brönsted (1550 cm^{-1}) de la zeolita varía ligeramente al comparar la banda observada a una temperatura de desorción de 150°C con la obtenida a 250°C , disminuyendo claramente su intensidad al aumentar la temperatura de desorción a 350°C . Lo que indica la presencia de centros ácidos Brönsted muy fuertes (Fig. 4.23).

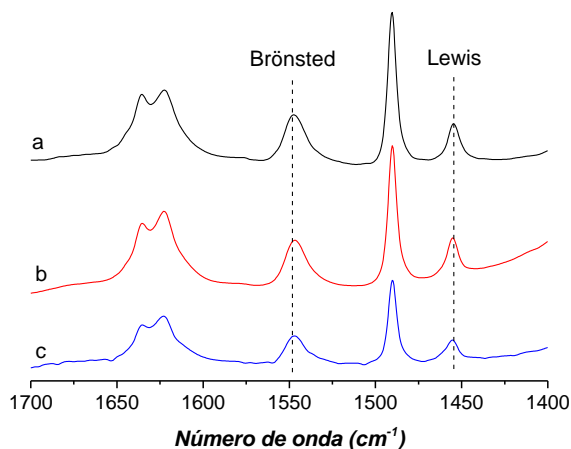


Fig. 4.23. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-47 (ITQ-47ca700int) tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas (a) 150°C , (b) 250°C y (c) 350°C .

En la Fig. 4.24 se presentan los espectros de IR en la región de las vibraciones características de los grupos OH de la zeolita Al-ITQ-47 evacuada a 400°C y tras desorber piridina a 150°C .

El espectro de IR de la zeolita Al-ITQ-47ca700int tratada a 400°C y vacío presenta 4 bandas principales. La primera a 3746 cm^{-1} es asignada a grupos silanoles externos.^[77] La banda centrada a 3674 cm^{-1} , es asignada a grupos hidroxilo generalmente asociados a la presencia de especies de aluminio extra-red, aunque en este caso probablemente podrían corresponder a grupos hidroxilo tipo POH.^[78-79] En cualquier caso, dichas especies hidroxilo no presentan acidez, ya que la banda a 3674 cm^{-1} no disminuye al adsorber piridina sobre la zeolita (Fig. 4.24b). Por último, se

observan dos señales solapadas muy intensas, a 3612 y 3594 cm^{-1} , asignadas a grupos hidroxilos puente Si(OH)Al y por tanto asociadas a los centros ácidos tipo Brönsted.^[80] La presencia de dos bandas es probablemente debido a que existen aluminios cristalográficamente no equivalentes o localizados en distintos canales, y por tanto con grupos hidroxilo vibrando en espacios más o menos confinados. Ambas bandas desaparecen del espectro al adsorber piridina sobre la zeolita, indicando que la piridina queda retenida en esas especies, confirmando el carácter ácido de estos grupos OH.

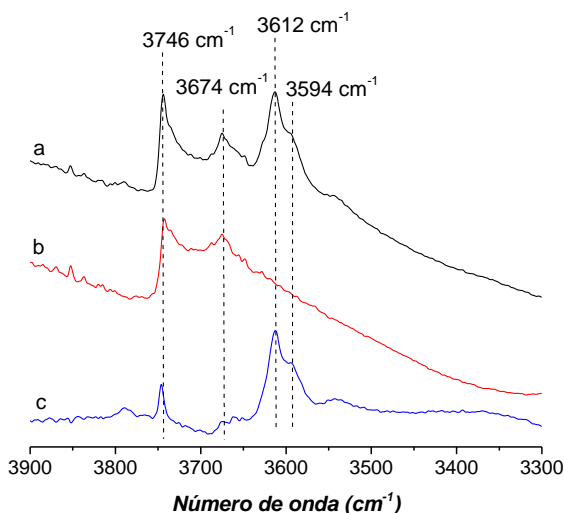


Fig. 4.24. Espectro de IR de la zeolita ITQ-47ca700int tras evacuar la muestra a 400°C (a), tras desorber piridina en la zeolita a 150°C (b) y la resta de ambas curvas (c).

De este estudio se puede concluir que la zeolita Al-ITQ-47 se puede obtener mediante el tratamiento post-síntesis de la zeolita B-ITQ-47, obteniéndose zeolitas con una acidez lo suficientemente fuerte como para retener moléculas de piridina a 350°C , y por tanto con posibles aplicaciones catalíticas.

4.3.1.2.9 Optimización del tamaño de cristal de la zeolita ITQ-47

La zeolita ITQ-47 crece formando cristales muy grandes (6 - 10 μm) en todas las condiciones en las que fue obtenida, lo que limita su uso en reacciones catalíticas debido a problemas difusionales tanto de los reactivos como de los productos. Desgraciadamente, la zeolita ITQ-47 cristaliza en unas condiciones de síntesis muy estrechas, por lo que no es posible variar la composición de los geles de síntesis con el fin de obtener muestras que presenten cristales de menor tamaño. Por lo tanto, se llevaron a cabo dos tratamientos físicos post-síntesis con el fin de disminuir su tamaño de cristal:

a) Molturado de la zeolita ITQ-47

La zeolita ITQ-47 fue molturada usando esferas de vidrio (borosilicato) de 0.5 mm de diámetro. La mezcla zeolita-esferas (relación esferas/zeolita de 40 en peso) se mantiene bajo agitación en un rotavapor a temperatura ambiente a 20 rpm durante 4 horas. El tratamiento provoca una pequeña pérdida de cristalinidad (Fig. 4.25), observándose la rotura de la mayoría de los cristales en fragmentos más pequeños pero con una distribución de tamaño muy poco homogénea (Fig. 4.26b).

Sin embargo, cuando la zeolita ITQ-47 molturada (ITQ-47molt) se utiliza como semillas en la síntesis de una nueva muestra de zeolita ITQ-47, se obtienen sólidos con una cristalinidad comparable a la observada para la zeolita ITQ-47 original (Fig. 4.25). En este caso, se obtiene zeolita ITQ-47 no sólo de menor tamaño de cristal, sino que además presenta una distribución de tamaño de cristal más homogénea (1-2 μm) (Fig. 4.26c).

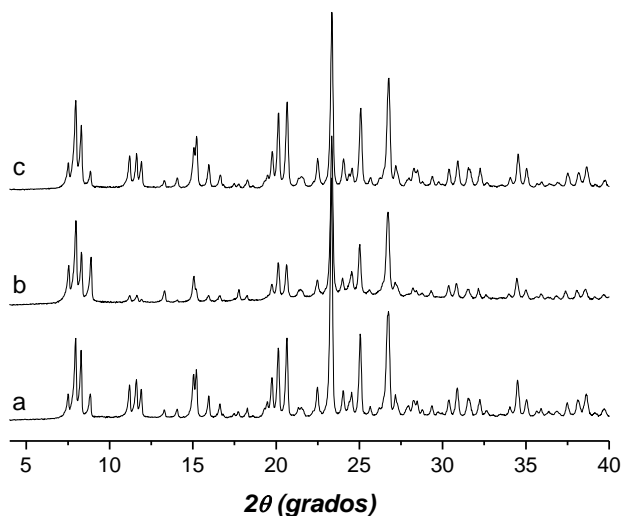


Fig. 4.25. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 original (a), molturada (b) y sembrada (c).

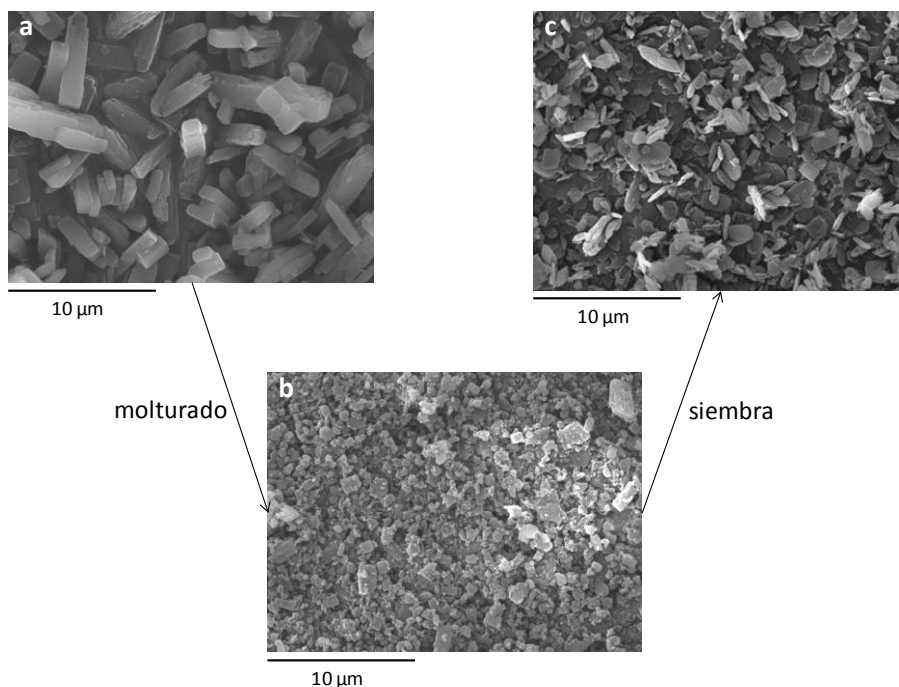


Fig. 4.26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 original (a), molida (b) y sembrada (c).

b) Desilicación de la zeolita ITQ-47 mediante tratamiento alcalino

La formación de mesoporosidad en los cristales de las zeolitas, especialmente cuando dichos cristales son muy grandes, disminuye los problemas difusionales que pueden presentar las moléculas en los canales de los sólidos.^[81-83] El tratamiento de zeolitas de tamaño de cristal relativamente grande con disoluciones de NaOH de diferentes concentraciones a varias temperaturas, provoca la eliminación parcial de especies de Si estructural, aumentando el volumen de mesoporo.^[84-85] Las condiciones del tratamiento alcalino, tales como concentración y tipo de álcali, temperatura y tiempo, dependen de forma muy significativa de la zeolita de partida, siendo importante la estructura de la zeolita, el tamaño promedio de los cristales o su composición química, entre otros factores.^[86-89]

En esta tesis doctoral se ha realizado un estudio preliminar de la creación de mesoporosidad mediante tratamientos con disoluciones acuosas de NaOH de diferentes concentraciones a distintas temperaturas con una muestra de zeolita ITQ-47 de relación Si/Al = 45 y un tamaño de cristal promedio de 8 µm.

Las condiciones de los tratamientos de desilicación estudiados se resumen en la Tabla 4.7. En general, los tratamientos llevados a cabo a 25°C, independientemente de

la concentración de NaOH, utilizada conducen a muestras muy cristalinas (Fig. 4.27d y g) en las que probablemente no se ha generado mesoporosidad, en cambio en los tratamientos a 60°C usando disoluciones 0.5 M y 1.0 M de NaOH se observa una importante pérdida de cristalinidad de la zeolita (Fig. 4.27f y i). Las muestras b, c y h, desilicadas a 45 y 60°C utilizando disoluciones 0.2 M y 1.0 M de NaOH, presentan diagramas de difracción de rayos X en los que la zeolita preserva casi toda su cristalinidad, pero se observa un ensanchamiento y pérdida de intensidad de los picos de difracción, indicando una posible reducción del tamaño de los cristales y por tanto la generación de mesoporosidad en el sólido (Fig. 4.27b, c y h).

Tabla 4.7. Condiciones de los tratamientos de desilicación de las zeolitas Al-ITQ-47.

		Disolución NaOH		
		0.2 M	0.5 M	1.0 M
Temperatura	25 °C	-	d	g
	45 °C	b	e	h
	60 °C	c	f	i

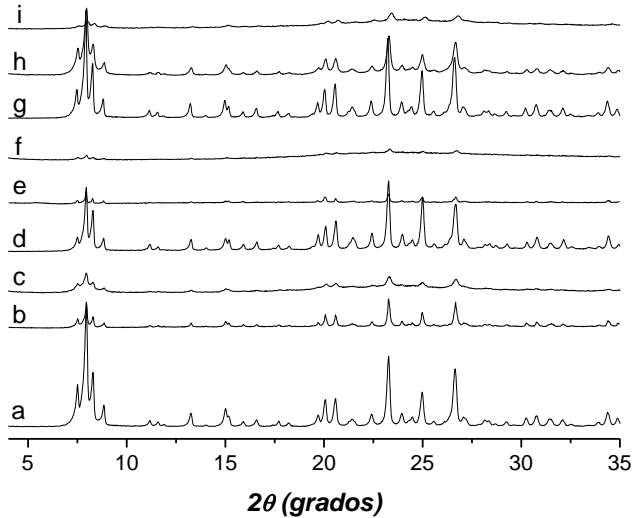


Fig. 4.27. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 intercambiada (a) y tras ser sometida a un proceso de desilicación con una disolución NaOH 0.2M a 45°C (b) y 60°C (c), disolución NaOH 0.5M a 25°C (d), 45°C (e) y 60°C (f) y disolución NaOH 1.0M a 25°C (g), 45°C (h) y 60°C (i).

La zeolita ITQ-47 desilicada a 60°C con una disolución 0.2M de NaOH presenta un aumento importante de volumen de mesoporo, triplicando el valor de la zeolita original. Sin embargo, la pérdida de cristalinidad y de volumen de microporo parecen indicar que el aumento de mesoporo va acompañado de una amorfización parcial de la zeolita.

Por otro lado, la zeolita ITQ-47 desilicada a 45°C con una disolución 1M de NaOH presenta una cristalinidad elevada (Fig. 4.27h), además de retener un 74% del volumen de microporo al compararlo con la zeolita antes de desilicar, mientras que el volumen de mesoporo se duplica (Tabla 4.8h). Este tratamiento ha mostrado ser el más adecuado entre los ensayados para generar mesoporosidad en la zeolita ITQ-47.

Tabla 4.8. Propiedades texturales de las zeolitas ITQ-47 intercambiada y desilicadas.

Zeolita	NaOH	T (°C)	Si/Al	A _{BET} (m ² /g)	A _{mic} (m ² /g)	A _{externa} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mesop} (cm ³ /g)
ITQ-47ca700	-	-	-	389.7	375.7	14.0	0.180	0.019
ITQ-47int	-	-	45	490.3	456.0	34.2	0.210 (100%)	0.105
ITQ-47des_c	0.2M	60	30	339.8	133.3	206.5	0,062 (30%)	0.314
ITQ-47des_h	1 M	45	51	468.7	320.9	147.8	0,156 (74%)	0.243

En la Fig. 4.28 se presentan las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de las zeolitas ITQ-47ca700, ITQ-47int, ITQ-47des_c e ITQ-47_h. El perfil de adsorción de las zeolitas desilicadas (ITQ-47des_c e ITQ-47des_h) indica la presencia de mesoporosidad en el sólido, adsorbiendo N₂ a presiones relativas superiores a 0.8. La zeolita ITQ47des_h es el material que presenta la mejor capacidad de adsorción, combinando tanto mesoporosidad como microporosidad, la cual es comparable a las zeolitas ITQ-47ca700 e ITQ-47int.

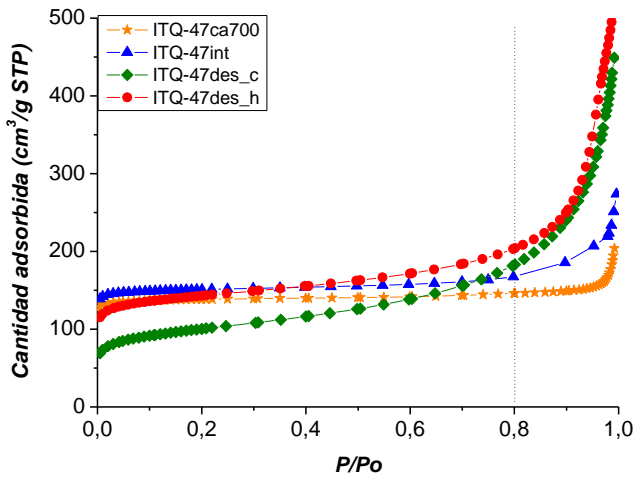


Fig. 4.28. Isothermas de adsorción de N_2 a 77K de las zeolitas ITQ-47ca700 (★), ITQ-47int (▲), ITQ-47des_c (◆) e ITQ-47des_h (●).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la zeolita ITQ-47des_h (Fig. 4.29) presentan una reducción de tamaño de cristal muy importante al compararlas con la zeolita original, además de la presencia de mesoporos. Estos resultados, aún siendo preliminares, parecen indicar que es posible introducir mesoporosidad en la zeolita ITQ-47 mediante tratamientos alcalinos, y por tanto, aumentar la accesibilidad de sus centros activos.

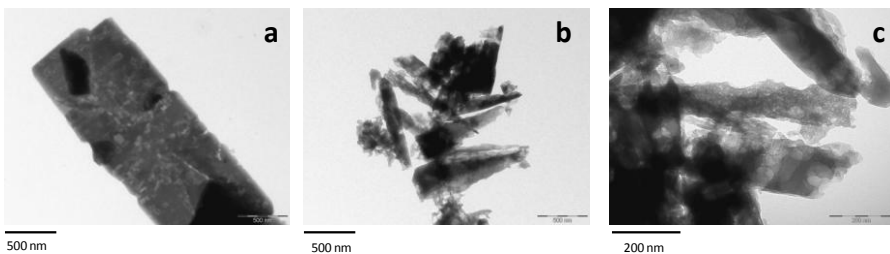


Fig. 4.29. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la zeolita ITQ-47int (a), ITQ-47des_h a los mismos aumentos (b) y zeolita ITQ-47des_h ampliada (c).

4.3.1.3 ZEOLITA ITQ-45

4.3.1.3.1 Condiciones de síntesis de la zeolita ITQ-45

La zeolita ITQ-45 fue observada por primera vez como impureza durante la síntesis de la zeolita ITQ-47. La zeolita ITQ-45 cristaliza en presencia de la base de fosfaceno P1 (ADE1) en un estrecho rango de composiciones a una temperatura de síntesis de 160°C, apareciendo frecuentemente junto con pequeñas impurezas de ITQ-47 (Tabla 4.9). La zeolita ITQ-45 ha sido sintetizada simultáneamente utilizando como ADE un catión tetraalquilfosfonio (hidróxido de 1,4-bis-(tri-*tert*-butilfosfonio)butano) en una tesis previa,^[90] aunque en este trabajo se describirá únicamente el material obtenido utilizando el ADE1 como agente director de estructura.

Tabla 4.9. Fases cristalinas obtenidas utilizando la base de fosfaceno P1 (ADE1) como ADE en las síntesis llevadas a cabo a 160°C.

		Si/Ge				
		2	5	10	20	∞
Si/B	10					
	25					
	30					
	∞					

ITQ-45	ITQ-47+ ITQ-45	Amorfo
--------	-------------------	--------

La zeolita ITQ-45 como fase pura fue obtenida tras numerosos intentos de síntesis, obteniéndose en la mayoría de los casos pequeñas impurezas de zeolita ITQ-47 junto a la zeolita ITQ-45 (Fig. 4.30). La muestra más pura de ITQ-45 (Fig. 4.30d) no presenta impurezas de zeolita ITQ-47 en el diagrama de difracción de rayos X.

Sin embargo, los espectros de ³¹P MAS-RMN de algunas zeolitas ITQ-45 presentan una resonancia compuesta por dos componentes, la primera centrada a 32 ppm, que se asigna al ADE1 alojado en el interior de los canales de la zeolita ITQ-45, y la segunda centrada a 34 ppm, es asignada al ADE1 presente en los poros de la zeolita ITQ-47 (Fig. 4.31). De manera que es posible calcular de forma aproximada la proporción relativa de cada zeolita en cada una de las muestras.

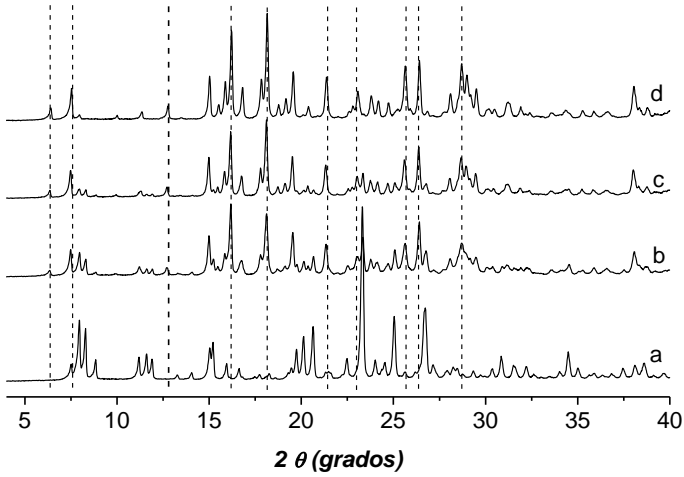


Fig. 4.30. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 (a), ITQ-45 (d) y mezclas de ambas (b y c). *Las líneas punteadas indican las reflexiones características de la zeolita ITQ-45.

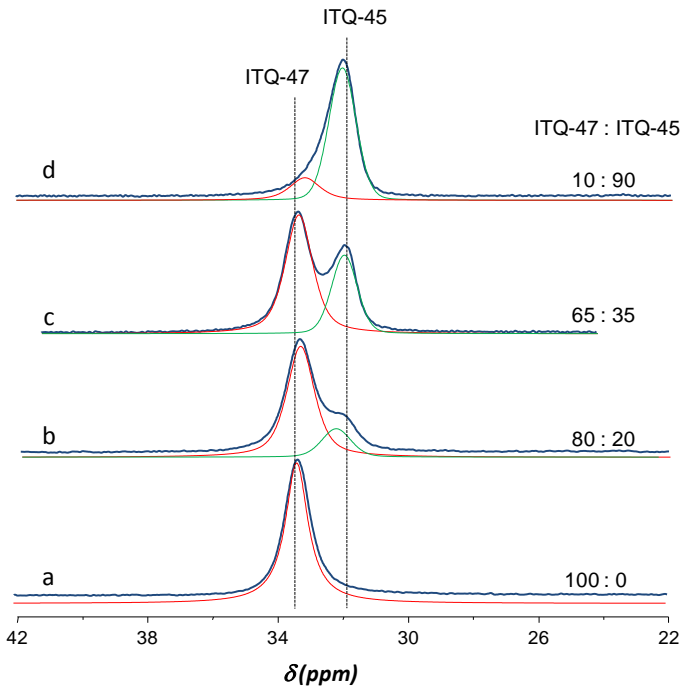


Fig. 4.31. Espectros de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-47 (a), ITQ-45 (d) y mezclas de ambas zeolitas (b y c).

La zeolita ITQ-45 cristaliza como germanoborosilicato con una composición $\text{Si/Ge} = 24.50$, $\text{Si/B} = 29.70$, $\text{P/B} = 1.30$ y 1.80% P, formando cristales relativamente grandes ($6 \times 3.5 \mu\text{m}$) con forma de bipirámide cuadrada elongada (Fig. 4.32).

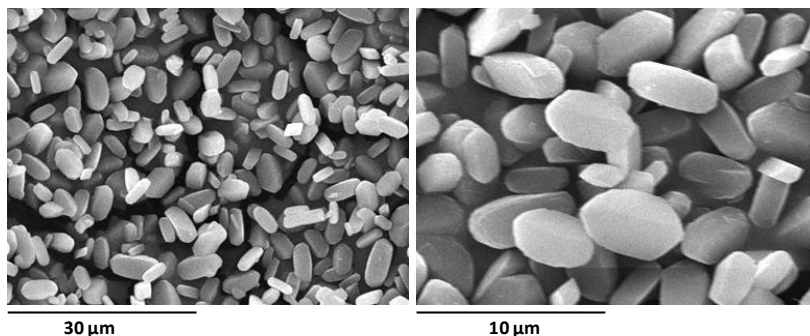


Fig. 4.32. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-45 original.

El perfil termogravimétrico de la zeolita ITQ-45 refleja una pérdida de peso mayoritaria a 425°C , que es una temperatura relativamente alta. La pérdida de peso no finaliza hasta alcanzar los 700°C , lo que indica que el ADE1 es una molécula que presenta una considerable estabilidad térmica (Fig. 4.33).

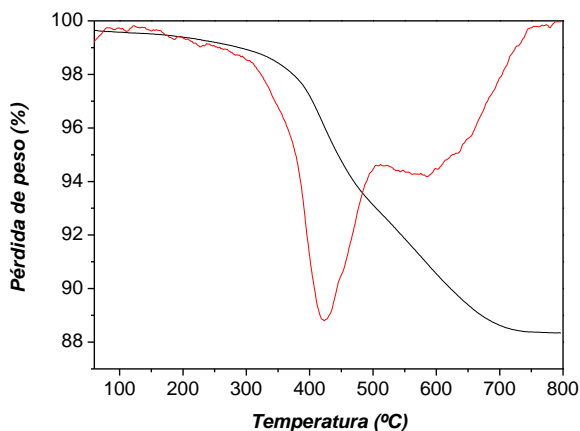


Fig. 4.33. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita ITQ-45.

El método de Horvath-Kawazoe aplicado a una isoterma de Ar de una zeolita ITQ-45 calcinada a 700°C presenta una distribución de tamaño de poro centrada en 6.3 \AA (Fig. 4.34), característica de zeolitas de 12R o de 10R cuyas ventanas dan acceso a cavidades, sobreestimándose el diámetro de poro. Sin embargo, la zeolita ITQ-45 no adsorbe neopentano lo que sugiere que se trata de una zeolita que contiene ventanas de

10R que dan acceso a cavidades grandes. La resolución de la estructura permitió establecer que el sistema de canales de la zeolita ITQ-45 está formado por canales con aperturas de poro de 8R y 10R, los cuales dan acceso a cavidades, como se describe a continuación.

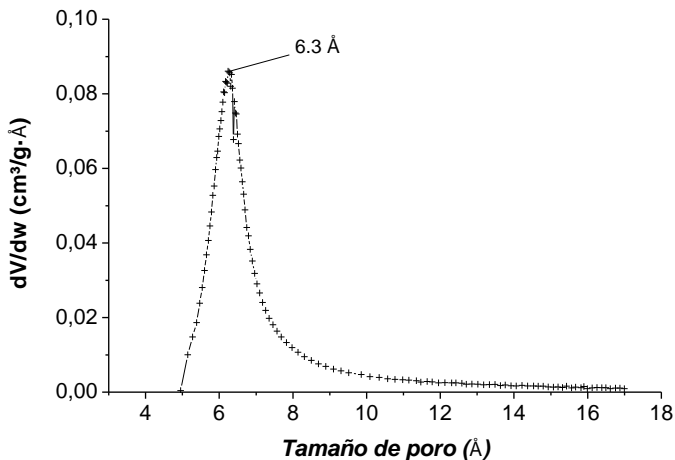
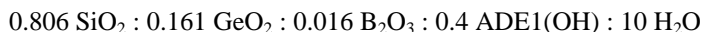


Fig. 4.34. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-45.

4.3.1.3.2 Estructura de la zeolita ITQ-45

La muestra utilizada para llevar a cabo la resolución y el refinamiento de la estructura de la zeolita ITQ-45 fue la obtenida tras la cristalización durante 10 días a 160°C de un gel de composición



La muestra fue calcinada a 700 °C durante 5 horas en aire seco in-situ en una cámara de reacción acoplada al difractor, para descomponer el ADE y evitar la rehidratación de la muestra, obteniéndose una zeolita de composición: Si/Ge = 24.4, Si/B = 45.9 y 1.5% de fósforo.

El diagrama de difracción de rayos X obtenido fue indexado utilizando el programa TREOR,^[91] sugiriendo una celda unidad ortorrómbica con unos parámetros de celda unidad $a = 17.890 \text{ \AA}$, $b = 22.428 \text{ \AA}$ y $c = 13.863 \text{ \AA}$.

La estructura de la zeolita ITQ-45 fue resuelta empleando la tomografía de difracción de electrones automatizada (ATD).^[92-94] Se aplicaron métodos directos *ab initio* implementados en el software SIR2008.^[95] Se obtuvo una celda unidad ortorrómbica con unos parámetros de celda unidad $a = 13.859 \text{ \AA}$, $b = 17.869 \text{ \AA}$ y $c = 22.411 \text{ \AA}$, los cuales son consistentes con los obtenidos usando el patrón de

difracción de rayos X. La simetría de la intensidad es consistente con el grupo espacial *Immm* (71) con un valor residual R_{sym} de 20.45%.

La estructura cristalina fue confirmada mediante el refinamiento de Rietveld usando el programa FULLPROF,^[53] obteniéndose un buen ajuste entre el patrón de difracción observado y el calculado (Fig. 4.35). Los residuales de refinamiento fueron $R_{\text{wp}} = 0.096$, $R_{\text{exp}} = 0.038$, $R_{\text{B}} = 0.050$ y $R_{\text{F}} = 0.070$. Las coordenadas atómicas de la zeolita ITQ-45 se indican en la Tabla 4.10.

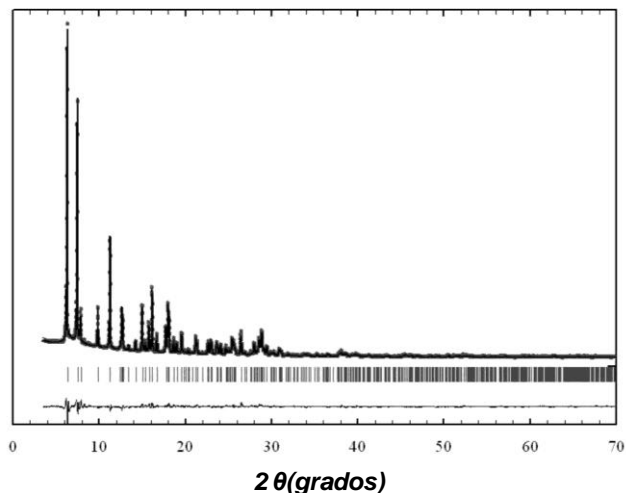


Fig. 4.35. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-45 calcinada. Patrón de difracción de rayos X observado (círculos) y calculado (línea), y la diferencia entre ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.

Tabla 4.10. Coordenadas atómicas de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica.

Átomo	$x^{(a)}$	$y^{(a)}$	$z^{(a)}$
Si1	0.3972(5)	0.0967(3)	0.3615(6)
Si2	0.4774(5)	0.2036(4)	0.8896(5)
Si3	0.4941(4)	0.3153(4)	0.7583(7)
Si4	0.5918(5)	0.0944(4)	0.1639(5)
Si5	0.5974(4)	0.1065(4)	0.9352(6)
Si6	0.3900(4)	0.2258(3)	0.0822(6)
Si7	0.3384(4)	0.1386(4)	0.5654(6)
Si8	0.4029(5)	0.0973(4)	0.7692(6)
Si9	0.5000	0.0000	0.2905(9)

Si10	0.5000	0.0000	0.8521(8)
Si11	0.2500	0.1458(4)	0.0657(7)
Si12	0.2500	0.0825(4)	0.2620(6)
Si13	0.2500	0.0669(4)	0.8784(7)
Si14	0.7500	0.0613(4)	0.9408(6)
Si15	0.7500	0.0484(5)	0.1736(7)
O1	0.552(3)	0.0478(13)	0.906(3)
O2	0.4398(17)	0.0336(9)	0.3541(19)
O3	0.4204(9)	0.1558(11)	0.304(3)
O4	0.449(3)	0.9543(16)	0.231(3)
O5	0.6850(6)	0.1082(10)	0.920(3)
O6	0.5497(12)	0.1665(8)	0.923(3)
O7	0.5071(14)	0.2515(12)	0.811(3)
O8	0.3151(9)	0.0761(15)	0.3388(17)
O9	0.5687(10)	0.3533(13)	0.734(2)
O10	0.5801(13)	0.1023(13)	0.0480(5)
O11	0.380(2)	0.113(2)	0.4714(12)
O12	0.3296(7)	0.1767(8)	0.056(3)
O13	0.4499(12)	0.2192(19)	0.9967(12)
O14	0.3552(12)	0.2083(5)	0.578(5)
O15	0.541(2)	0.9595(13)	0.7744(13)
O16	0.4460(17)	0.1515(14)	0.823(3)
O17	0.4341(16)	0.291(2)	0.6808(16)
O18	0.8205(8)	0.4078(13)	0.688(3)
O19	0.377(2)	0.390(2)	0.1600(12)
O20	0.3321(10)	0.4259(15)	0.330(2)
O21	0.2500	0.0929(9)	0.9870(11)
O22	0.2500	0.1244(14)	0.572(7)
O23	0.2500	-0.0039(4)	0.8712(13)
O24	0.2500	0.0120(6)	0.2405(20)
O25	0.2500	0.4059(8)	0.6470(8)
O26	0.7500	0.0606(16)	0.0576(6)

Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa dada. Los valores sin error estándar no fueron refinados.

La estructura de la zeolita ITQ-45 se puede describir como cadenas de dodecaedros conectadas a lo largo del eje c compartiendo una de sus caras (Fig. 4.36a). Estas cadenas de dodecaedros se unen a través de pares de unidades $4^35^66^1$ (Fig. 4.36b) que se encuentran conectadas compartiendo el anillo de 6 miembros (Fig. 4.36c). Esta unidad $4^35^66^1$ no ha sido descrita previamente en otros materiales zeolíticos.

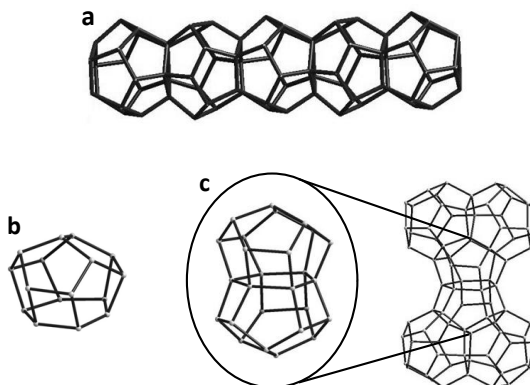


Fig. 4.36. Construcción de la estructura de la zeolita ITQ-45. Cadenas de dodecaedros (a), unidad $4^35^66^1$ (b) y uniones de dichas unidades (c).

La zeolita ITQ-45 presenta un sistema de canales bidireccional, los poros con apertura de 8 átomos tetraédricos ($4.4\text{\AA} \times 3.6\text{\AA}$) se encuentran en el plano ab , mientras que los poros formados por 10 átomos tetraédricos ($6.0\text{\AA} \times 5.1\text{\AA}$) se localizan a lo largo del eje c . Estos canales se cruzan formando grandes cavidades de 40 tetraedros (Fig. 4.37).

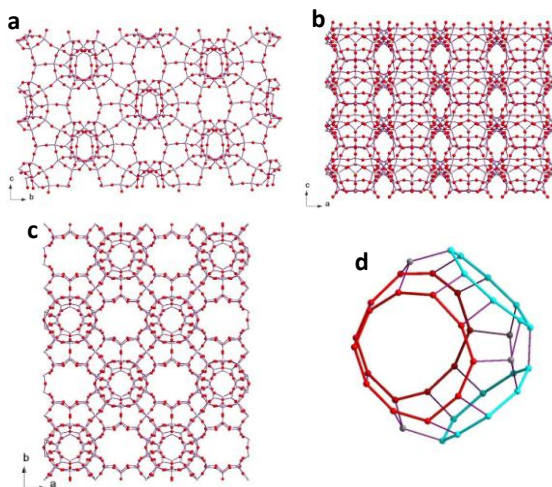


Fig. 4.37. Estructura de la zeolita ITQ-45 vista a lo largo del eje $[100]$ (a), $[010]$ (b) y $[001]$ (c) y cavidad de 40T (d).

4.3.1.3.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-45

La estabilidad de la base de fosfaceno P1 (ADE1) durante la cristalización de la zeolita ITQ-45 fue estudiada mediante análisis químico y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P .

El espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita ITQ-45 original presenta el mismo número de resonancias a aproximadamente el mismo desplazamiento que las resonancias observadas en el espectro de ^{13}C RMN del ADE1 disuelto en agua deuterada. En el caso del espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-45 se observa una única resonancia centrada a 32 ppm correspondiente al ADE1, indicando que el ADE incorporado en el sólido es estable durante la síntesis de la zeolita (Fig. 4.38).

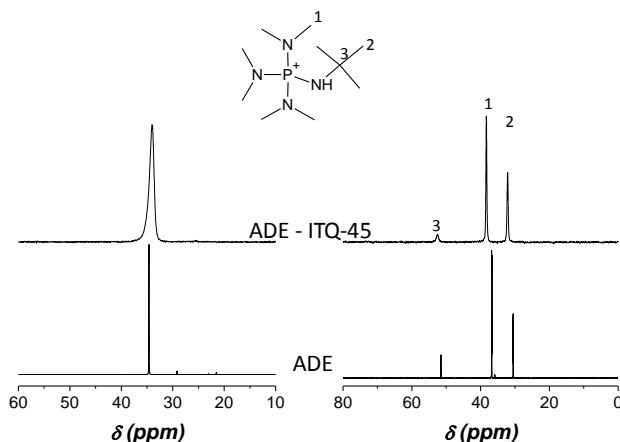


Fig. 4.38. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) de la base de fosfaceno P1 en agua deuterada (abajo) y de la zeolita ITQ-45 original (arriba).

Por otro lado, los análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-45 presentan valores de relación P/N y C/N muy similares a los valores teóricos calculados para la base de fosfaceno P1, confirmándose que el ADE1 incorporado a la zeolita no sufre descomposición durante la cristalización del sólido (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-45.

	Valores teóricos	ADE1	Zeolita ITQ-45
P/N	0.25	-	0.25
C/N	2.50	2.50	2.55

4.3.1.3.4 Naturaleza de las especies de B incorporadas en la zeolita ITQ-45

La naturaleza de las especies de boro presentes en la zeolita ITQ-45 se estudió mediante espectroscopia de ^{11}B MAS-RMN y ^{31}P MAS-RMN.

El espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita ITQ-45 (Fig. 4.39) presenta tres resonancias, centradas a -2.0, -3.0 y -3.6 ppm. Las tres resonancias aparecen a desplazamientos típicos de B en coordinación tetraédrica, confirmando la incorporación de B en la estructura de la zeolita.^[58, 96] La presencia de tres resonancias podría atribuirse a la incorporación de B en posiciones reticulares, pero con entornos cristalinos diferentes.^[60] En el caso del espectro de ^{31}P MAS-RMN se observa una única resonancia centrada a 32 ppm asignada a la base de fosfaceno P1 (Fig. 4.39).

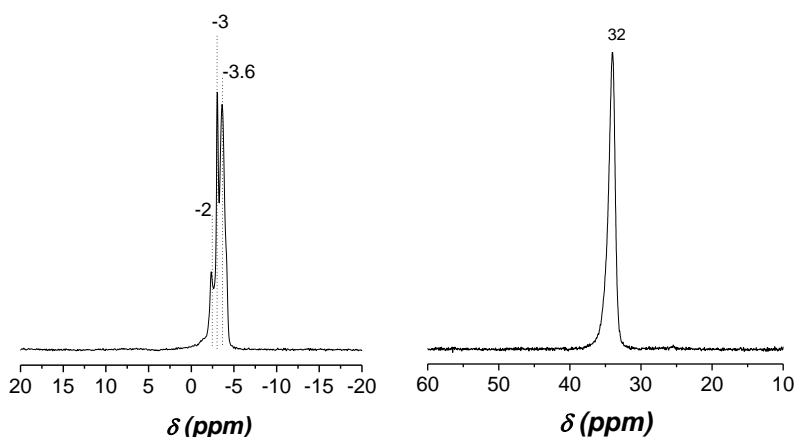


Fig. 4.39. Espectros de ^{11}B MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de la zeolita B-ITQ-45 original.

4.3.1.3.5 Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-45 e influencia del P en las propiedades texturales del material

La descomposición mediante tratamientos térmicos en presencia de aire del ADE1 alojado en el interior de los canales de la zeolita ITQ-45, al igual que ocurre en el caso de la zeolita ITQ-47, genera especies fosfato extra-red que quedan retenidas en los poros de la zeolita. De manera que todo el P incorporado como ADE en la estructura, queda alojado en los canales de la zeolita como especies de P extra-red tras la calcinación a 700°C del sólido. Estas especies pueden provocar el bloqueo parcial de los canales de la zeolita, por lo que la eliminación controlada de dichas especies podría permitir modificar las propiedades de adsorción de la zeolita ITQ-45.

Por otro lado, la zeolita ITQ-45 obtenida como germanoborosilicato, fue sometida a un tratamiento post-síntesis para llevar a cabo el intercambio de las especies

de B por Al, con el fin de obtener zeolitas ácidas. La zeolita ITQ-45 calcinada a 700°C fue tratada con una disolución acuosa 0.38 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 140°C durante 3 días, observándose la completa eliminación de B de la estructura y la incorporación de Al en el sólido (Tabla 4.12).

Tabla 4.12. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-45 antes y después del tratamiento de intercambio.

Zeolita	Tratamiento	Si/Ge	Si/B	Si/Al	P (%peso)
ITQ-45ca700	700°C, aire	24.5	29.7	-	1.8
ITQ-45ca700int	700°C, aire + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.38 M	41.9	375.1	26.1	0.2

La incorporación de Al en la estructura de la zeolita ITQ-45 fue estudiada mediante ^{27}Al MAS-RMN. En el espectro de ^{27}Al MAS-RMN se observa una resonancia mayoritaria centrada a 52 ppm (Fig. 4.40), asignada a especies de Al tetraédricas incorporadas en la red cristalina, y una resonancia a 0 ppm de menor intensidad, asignada a especies de Al extra-red en coordinación octaédrica.^[62, 72-73] Junto a la resonancia a 0 ppm, se observa un hombro centrado a -12 ppm que se atribuye a la presencia de especies de Al en coordinación octaédrica que se encuentran interaccionando con las especies extra-red de fósforo presentes en los canales de la zeolita, no pudiéndose afirmar si dichas especies de Al se encuentran dentro o fuera de la red.^[13-14]

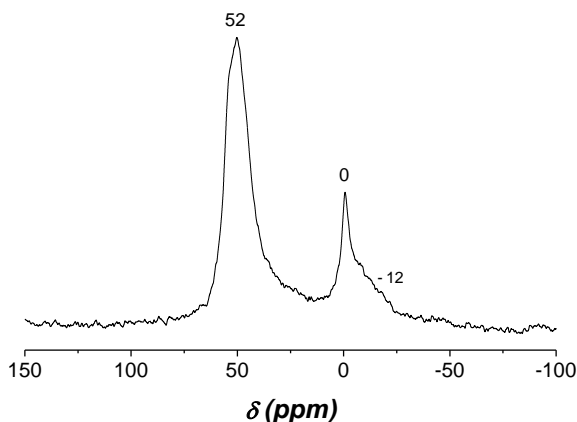


Fig. 4.40. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-45.

Este tratamiento no sólo permite intercambiar las especies de B incorporadas en el sólido por especies de Al, sino que además elimina las especies fosfato alojadas en los canales de la zeolita (Tabla 4.13). Tras este tratamiento, se produce un aumento en la capacidad de adsorción de la zeolita ITQ-45. Además de eliminar más del 90% de las especies extra-red de P, se genera un aumento en la microporosidad y la aparición de mesoporosidad en los sólidos, tal y como indica la isoterma de adsorción de N_2 a -196°C a presiones relativas superiores a 0.8 (Fig. 4.41).

Tabla 4.13. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-45.

Zeolita	Tratamiento	P (%peso)	A_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
ITQ-45ca700	700°C, aire	1.47	338.1	0.161
ITQ-45ca700int	700°C, aire + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.38 M	0.12	402.3	0.176

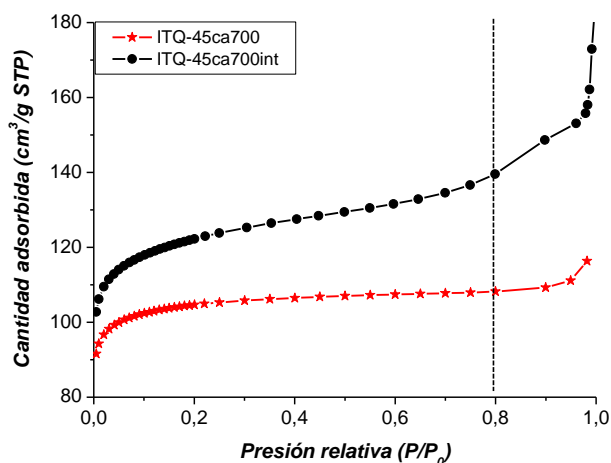


Fig. 4.41. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de la zeolita ITQ-45 tratada a 700°C en aire (\star) y tras ser sometida al tratamiento de intercambio de B por Al (\bullet). (*Se ha representado el rango de adsorción entre $80\text{-}180\text{ m}^2/\text{g}$ para evidenciar las diferencias entre las muestras).

4.3.1.3.6 Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-45

La acidez de la zeolita Al-ITQ-45 (ITQ-45ca700int), obtenida tras el tratamiento de intercambio de B por Al de una zeolita B-ITQ-45 calcinada a 700°C (ITQ-45ca700), fue estudiada mediante espectroscopia de FTIR utilizando piridina como molécula

sonda. Además, los grupos OH presentes en la zeolita Al-ITQ-45 fueron estudiados mediante espectroscopia FTIR tras evacuar el sólido a 400°C.

La piridina, como se describió anteriormente para el caso de la zeolita ITQ-47, es una excelente molécula sonda. Por un lado interacciona con los centros ácidos tipo Brönsted formando iones piridinio, mientras que por otro lado, la molécula de piridina se adsorbe sobre los centros ácidos tipo Lewis, observándose en ambos casos bandas características del anillo aromático de cada una de las moléculas en el espectro de IR, de manera que permite la caracterización de los diferentes centros ácidos de la zeolita.^[75-76]

La zeolita ITQ-45ca700int presenta una acidez relativamente fuerte siendo capaz de retener moléculas de piridina a temperaturas considerablemente altas (350°C), lo que indica la presencia de centros ácidos Brönsted fuertes en este material (Fig. 4.42).

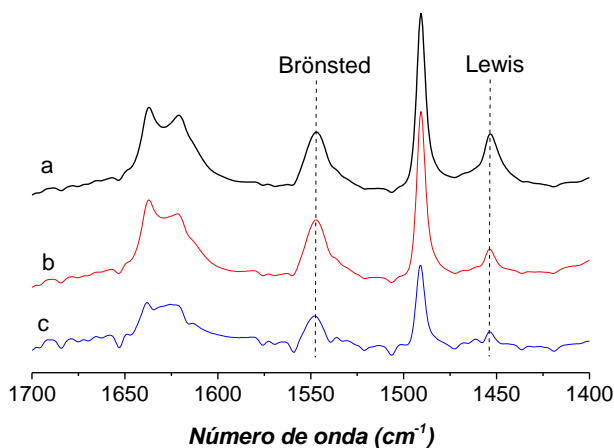


Fig. 4.42. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-45 (ITQ-45ca700int) tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas (a) 150°C, (b) 250°C y (c) 350°C.

El espectro de IR de la zeolita Al-ITQ-45ca700int tratada a 400°C y vacío presenta 3 bandas principales (Fig. 4.43). La primera, a 3745 cm^{-1} , es asignada a grupos silanoles externos.^[77] La banda centrada a 3670 cm^{-1} se asigna a grupos hidroxilo generalmente asociados a especies de aluminio extra-red, aunque en este caso también podría corresponder a grupos hidroxilo que se encuentran interaccionando con especies extra-red aluminio-fosfato.^[78] En cualquier caso, dichas especies hidroxilo no presentan acidez, ya que la señal a 3670 cm^{-1} no disminuye al adsorber piridina sobre la zeolita, no presentando acidez suficiente para retener moléculas de piridina. Por último, se observa una banda intensa a 3620 cm^{-1} que desaparece tras la adsorción de piridina, que es asignada a grupos hidroxilos puente Si(OH)Al y por tanto asociada a los centros ácidos tipo Brönsted.^[80]

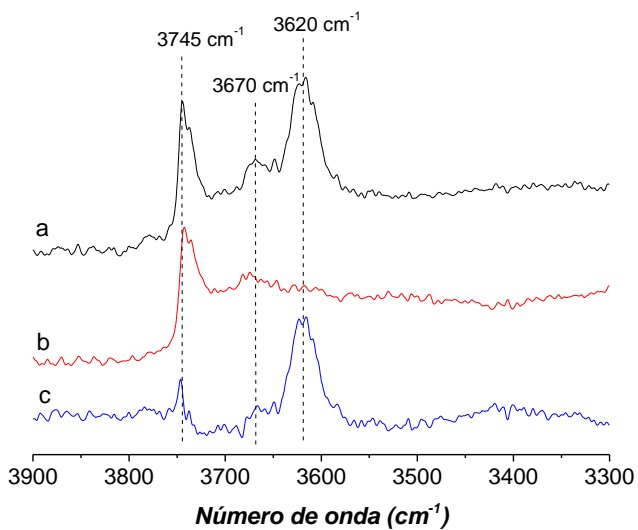


Fig. 4.43. Espectro de IR de la zeolita ITQ-45ca700ini tras evacuar la muestra a 400°C (a), tras desorber piridina en la zeolita a 150°C (b) y la resta de ambas curvas (c).

4.3.2 BASE DE FOSFACENO P2 (ADE2). ZEOLITA UTD-1 (DON)

4.3.2.1 INTRODUCCIÓN

Las zeolitas presentan una serie de propiedades que hacen que muestren aplicaciones en adsorción, separación o catálisis, entre otras.^[1-6] Sin embargo, algunos de estos procesos involucran el uso de moléculas muy voluminosas, haciendo difícil su difusión a través de los canales de las zeolitas de poro medio y grande (10R y 12R). Por esto, las zeolitas de poro extra-grande son especialmente interesantes al permitir su uso en reacciones de interés que involucran moléculas voluminosas.

El descubrimiento en 1988 del aluminofosfato VPI-5 (VFI)^[97] que posee un sistema de poros unidireccional extra-grande de 18R, demostró que es posible obtener sólidos microporosos cristalinos que presenten aperturas de poro mayores a 12R y amplió los límites de aplicación de las zeolitas en catálisis. Posteriormente fueron sintetizados otros zeotipos, como el aluminofosfato ALPO-8 (AET)^[98] de 14R, el galofosfato cloverita (CLO)^[99] de 20R, el cual ha sido recientemente obtenido también como germanosilicato,^[100] o el aluminofosfato JDF-20^[101] de 20R. Sin embargo, estos zeotipos de poro extra-grande presentan, en general, una limitada estabilidad térmica.

En 1995 se obtuvo la primera zeolita de poro extra-grande, la zeolita UTD-1 (DON), que presenta poros de 14R accesibles a través de ventanas de alrededor de 1.0 nm de diámetro, ampliándose las posibles aplicaciones de los materiales microporosos en procesos catalíticos que involucren moléculas de tamaño relativamente grande.^[102] Posteriormente, se obtuvieron otras zeolitas con poros de 14R, como las zeolitas CIT-5 (CON)^[103], SSZ-53 (SFH)^[104] y SSZ-59 (SFN)^[104]. La incorporación de otros elementos como Ga, Be o Ge permitió obtener sólidos que presentan tamaños de poro iguales o mayores al de la zeolita UTD-1, como el berilosilicato OSB-1 (OSO)^[105] de 14R, que es el primer material constituido únicamente por anillos de 3R, el germanato FDU-4^[106] de 24R, o el galosilicato ECR-34 (ETR)^[107] de 18R. Sin duda alguna, la incorporación de Ge en la síntesis de zeolitas ha permitido obtener un gran número de nuevos materiales entre los que se encuentran la zeolita ITQ-37 (-ITV),^[108] con la apertura de poro más grande reportada hasta la fecha, 30R, además de otros materiales de poro extra-grande como las zeolitas ITQ-15 (UTL)^[109] de 14R, ITQ-40 (-IRY)^[25] de 16R, ITQ-33 (ITT)^[110] e ITQ-44 (IRR)^[111] de 18R, ITQ-54^[112] de 20R o la zeolita ITQ-43^[94] de 28R. La incorporación de Ge en el gel de síntesis, junto con el uso de aniones fluoruro como agente mineralizante, favorece la formación de las unidades de construcción secundarias de anillos de 4 miembros 4R, dobles anillos de D4R, anillos de 3R y dobles anillos de D3R, como en el caso de la zeolita ITQ-40, permitiendo obtener zeolitas con sistemas de canales formados por poros de gran tamaño y con baja densidad de red.

4.3.2.2 PLANTEAMIENTO

La mayoría de los materiales de poro extra-grande son sintetizados como germanosilicatos o galosilicatos, que presentan una baja acidez y una estabilidad térmica e hidrotérmica relativamente baja. Por lo tanto, la zeolita UTD-1 continúa siendo una zeolita de interés en reacciones con aplicaciones industriales que involucren moléculas voluminosas y no sean capaces de difundir a través de los canales de zeolitas de 10R y 12R.^[113-114]

Hasta el momento, la zeolita UTD-1 ha sido sintetizada únicamente como silicato y borosilicato^[115-116], siendo necesario el uso del compuesto organometálico de cobalto, catión bis(pentametilciclopentadienil)cobalto(III) (en adelante $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{Co}^+$), como agente director de estructura (ADE) para llevar a cabo la síntesis del material.

El compuesto $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{Co}^+$ es comercializado como sal de $[\text{PF}_6]^-$. Sin embargo, es necesario transformarlo en su forma hidróxido para poder utilizarlo como ADE en la síntesis de la zeolita UTD-1. La sal en forma $[\text{PF}_6]^-$ es muy poco soluble en agua por lo que el intercambio aniónico a su forma hidróxido se realiza en 3 etapas (Fig. 4.44).

En una primera etapa se lleva a cabo el intercambio del anión $[\text{PF}_6]^-$ por Cl^- . Para ello, se pone en contacto una disolución de $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{CoPF}_6$ en etanol con una resina catiónica Dowex-50W, quedando el catión $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{Co}^+$ adsorbido en la resina. El catión $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{Co}^+$ es recuperado como sal de Cl^- mediante el tratamiento de la resina con una disolución de HCl 1M, llevándose a cabo una purificación de la sal $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{CoCl}$ tras sucesivas extracciones con cloroformo y la total evaporación de los disolventes. Finalmente, se lleva a cabo un segundo intercambio en agua utilizando una resina de intercambio aniónica BioRad AG-1X8, obteniéndose una disolución acuosa de $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{CoOH}$.^[115, 117]

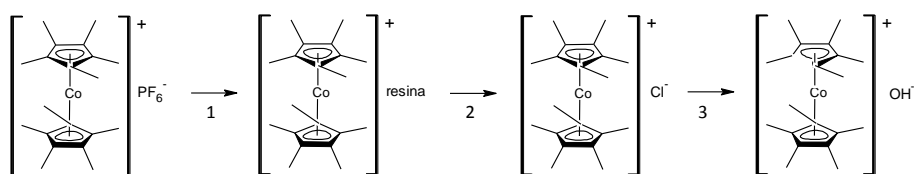


Fig. 4.44. Preparación del catión bis(pentametilciclopentadienil)cobalto (III), $[\text{Me}_5\text{Cp}]_2\text{Co}^+$, para ser utilizado como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas.

La laboriosa preparación del ADE probablemente ha dificultado el estudio de las posibles aplicaciones de la zeolita UTD-1. Sin embargo, en este trabajo de tesis se presenta una ruta alternativa que permite obtener la zeolita UTD-1 utilizando como agente director de estructura el catión 1,1,1,3,3,3-Hexakis [tris(dimetilamino)]difosfacenio (Base de fosfaceno P2, ADE2).

La base de fosfaceno P2 (ADE2) es comercializada en forma de sal de BF_4^- , por lo que es necesario llevar a cabo un intercambio de BF_4^- por OH^- , para obtener el catión en la forma adecuada para usarlo como ADE (Fig. 4.45). La sal de BF_4^- es muy soluble en metanol, por lo que el intercambio aniónico se realiza en un único paso utilizando una resina de intercambio aniónico en forma hidróxido, obteniéndose la disolución del catión en metanol que posteriormente será utilizada en la síntesis de los materiales.

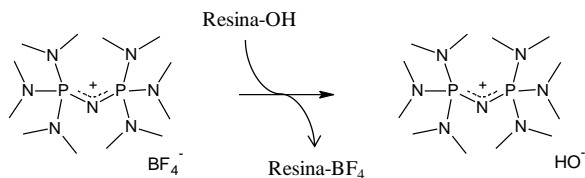


Fig. 4.45. Preparación del catión 1,1,1,3,3,3-Hexakis[tris(dimetilamino)]difosfacenio (Base de fosfaceno P2, ADE2) para ser utilizado como ADE en la síntesis de zeolitas.

4.3.2.3 ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA UTD-1

La estructura de la zeolita UTD-1 puede describirse a partir de una unidad fundamental de dos anillos de 5R que se unen dando lugar a un anillo de 4R (Fig. 4.46a). Esta alternancia $5^2 4^1$ da lugar a la formación de columnas (Fig. 4.46b) que se unen a otras contiguas mediante anillos de 6R (Fig. 4.46c), formándose los anillos de 14R (Fig. 4.46d). El apilamiento de estas láminas da lugar a la estructura de la zeolita UTD-1 (Fig. 4.47).^[118-119]

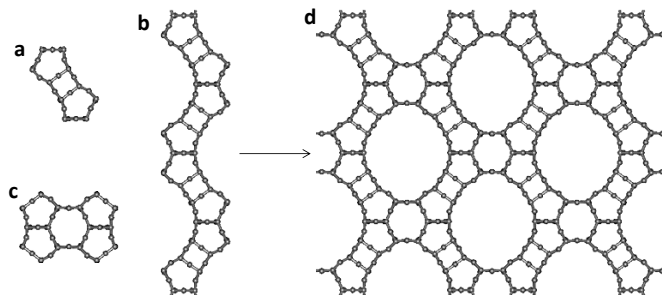


Fig. 4.46. Estructura de la zeolita UTD-1. (a) unidad $5^2 4^1$, (b) columnas formadas por la unión de $5^2 4^1$, (c) uniones de los anillos de 5R a través de un anillo de 6R y (d) unión de las columnas mediante la formación de anillos de 14R.

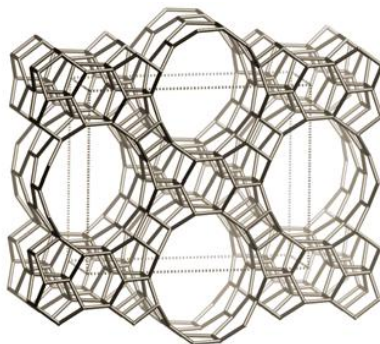


Fig. 4.47. Estructura de la zeolita UTD-1 vista a lo largo del eje [001].

La zeolita UTD-1 presenta una simetría ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial *Imma* (no 74) con los siguientes parámetros de red:

$$a = 18.98 \text{ \AA} \quad b = 8.41 \text{ \AA} \quad c = 23.04 \text{ \AA}$$

El número de posiciones cristalográficas de átomos de Si, así como su multiplicidad se indican en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Multiplicidad y coordenadas atómicas de la zeolita UTD-1.

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
Si1	0.8608	0.7291	0.4328	16
Si2	0.7365	0.6640	0.5650	16
Si3	0.1451	0.0650	0.4381	16
Si4	0.5000	0.2599	0.5707	8
Si5	0.0000	0.8820	0.4338	8

La zeolita UTD-1 aparece como una familia de polimorfos que intercrecen entre sí. El desorden de la zeolita UTD-1 se produce en la conexión de las láminas a través de tetraedros de Si, que pueden localizarse en dos orientaciones diferentes: hacia arriba (\circ) o hacia abajo (\bullet). De esta manera, se obtienen cuatro polimorfos (Fig. 4.48) de los cuales el polimorfo C es el único que ha sido obtenido experimentalmente como polimorfo puro^[118].

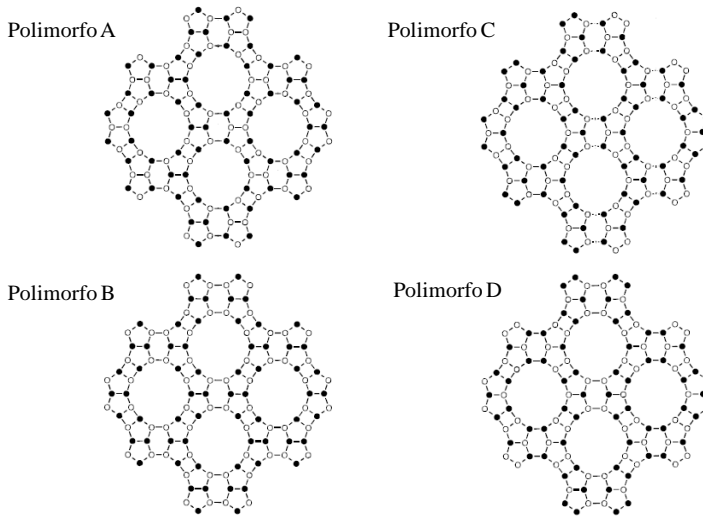


Fig. 4.48. Configuración de los tetraedros de Si (arriba \circ , abajo \bullet) en la estructura de las diferentes topologías de la familia UTD-1.

La estructura de la zeolita UTD-1 está estrechamente relacionada con la estructura de las zeolitas ZSM-48 (*MRE)^[120] y SSZ-31 (*STO)^[121], dos materiales unidimensionales con aperturas de poro de 10R y 12R, respectivamente. La zeolita SSZ-31 se obtiene tras una expansión σ a partir de la zeolita ZSM-48, mientras que la zeolita UTD-1 puede describirse a partir de 2 expansiones σ de la zeolita ZSM-48 (Fig. 4.49). Los tres materiales están conformados por tetraedros conectados en configuración arriba-abajo, generándose similares polimorfos a los descritos para la zeolita UTD-1.^[122]

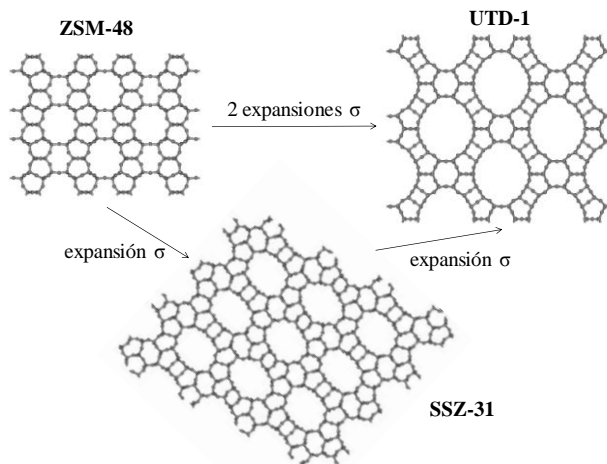


Fig. 4.49. Comparación de las estructuras de las zeolitas ZSM-48, SSZ-31 y UTD-1.

Los diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas UTD-1 obtenidas utilizando el ADE2 como agente director de estructura, presentan difracciones anchas probablemente a causa del pequeño tamaño de sus cristales y a la presencia de defectos en la estructura debidos a que la síntesis se realiza en medio básico. Además, hay que considerar que la zeolita UTD-1 puede ser un intercrecimiento de varios polimorfos. En la Fig. 4.50 se presentan los diagramas de difracción de rayos X simulados de los intercrecimientos entre los polimorfos C y D de la familia de zeolitas UTD-1 empleando el programa DIFFaX. Las zeolitas UTD-1 obtenidas usando el catión $[\text{Me}_2\text{Cp}]_2\text{Co}^+$ como ADE, presentan una estructura correspondiente al polimorfo C en el caso de la síntesis en medio fluoruro,^[123] mientras que se obtiene un intercrecimiento de los polimorfos C y D cuando el material se cristaliza en medio básico^[118]. La comparación visual entre los diagramas de difracción de rayos X simulados y el obtenido experimentalmente para la zeolita UTD-1 calcinada obtenida usando el ADE2, confirman que la zeolita sintetizada en este trabajo está constituida por más de un 80% de polimorfo C y aproximadamente un 20% de polimorfo D (Fig. 4.50).

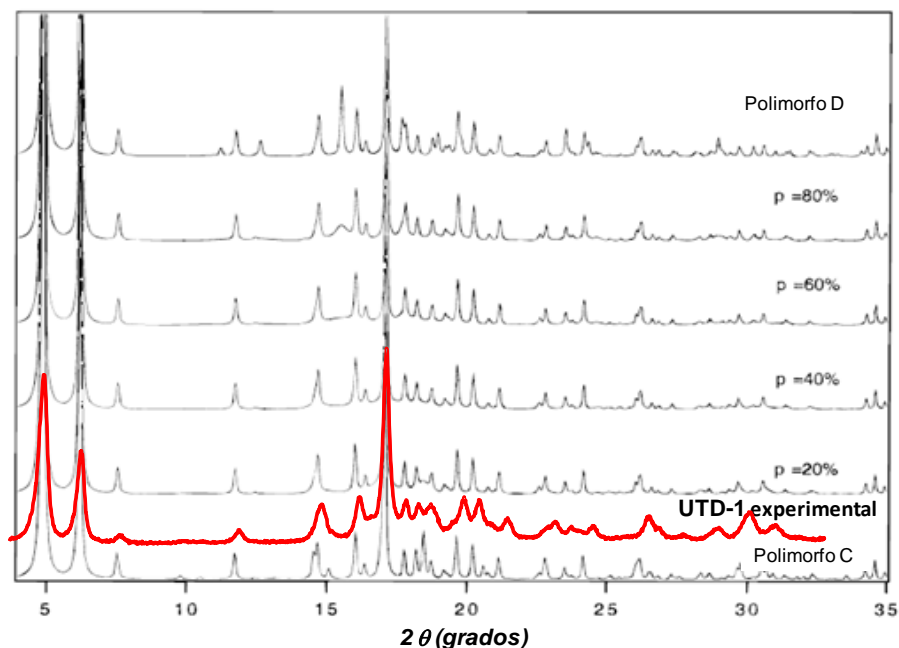


Fig. 4.50. Comparación del patrón de difracción de rayos X de la zeolita UTD-1 experimental con los patrones de difracción de rayos X simulados utilizando el programa DIFFaX de los polimorfos C y D, y sus intercrecimientos publicados previamente en la literatura.

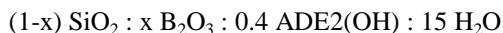
4.3.2.4 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

La base de fosfaceno P2 (ADE2) ha mostrado ser un agente director de estructura muy selectivo para la cristalización de la zeolita UTD-1, dando lugar a la formación de zeolita UTD-1 como silicato, borosilicato, así como aluminosilicato, cuya síntesis directa es descrita por primera vez en este trabajo.

La zeolita en forma silicato (Fig. 4.51a) se obtuvo a partir del tratamiento a 150°C durante 15 días de un gel de síntesis de composición

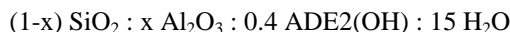


La zeolita en forma borosilicato (Fig. 4.51b) se sintetizó también a 150°C y 15 días de cristalización a partir de un gel de la siguiente composición



donde, x varía entre 0 y 0.012.

Finalmente, la zeolita UTD-1 como aluminosilicato (Fig. 4.51c) se obtuvo al tratar a 150°C durante 18 días un gel de síntesis de composición



donde, x varía entre 0 y 0.012. En este caso fue necesario emplear semillas de la zeolita UTD-1 obtenida previamente, adicionándose al gel de síntesis un 5% de zeolita respecto del SiO₂ total. Como siembra se utilizó inicialmente la zeolita B-UTD-1, y posteriormente la zeolita Al-UTD-1 obtenida.

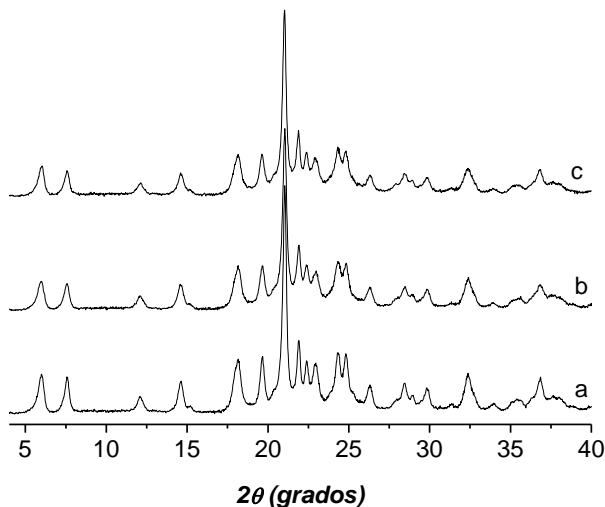


Fig. 4.51. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas UTD-1 originales como silicato (a), borosilicato (b) y aluminosilicato (c).

La influencia de la naturaleza de la fuente de aluminio en la síntesis de zeolitas ha sido bastante estudiada en otros materiales zeolíticos, observándose en algunos casos que afecta a la selectividad de diferentes fases cristalinas, a la distribución de aluminio en el sólido o al tamaño de cristal de los materiales.^[124-126] En este trabajo se ha encontrado que la fuente de aluminio empleada es fundamental en la cristalización de la zeolita UTD-1. El efecto de la fuente de aluminio se estudió utilizando precursores monoméricos de aluminio, isopropóxido y *sec*-butóxido de aluminio, y como precursores poliméricos se eligieron tres hidróxidos de aluminio con diferente estructura cristalina, bayerita, gibbsita e hidróxido de aluminio amorfo (Fig. 4.52).

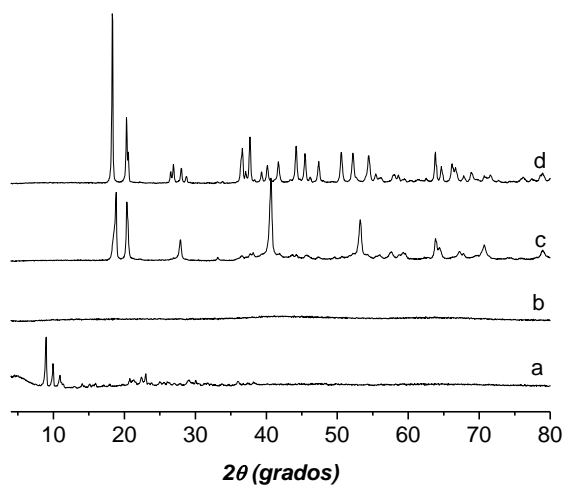


Fig. 4.52. Diagramas de difracción de rayos X de los precursores de Al: (a) isopropóxido de Al, (b) $Al(OH)_3$ amorfo, (c) $Al(OH)_3$ bayerita y (d) $Al(OH)_3$ gibbsita.

Se prepararon geles de síntesis de idéntica composición variándose únicamente la fuente de aluminio empleada. La cristalización de la zeolita Al-UTD-1 tiene lugar cuando se emplean cualquiera de los precursores poliméricos de Al, mientras que las fuentes de Al monoméricas dan lugar a sólidos amorfos en las mismas condiciones de cristalización (Fig. 4.53).

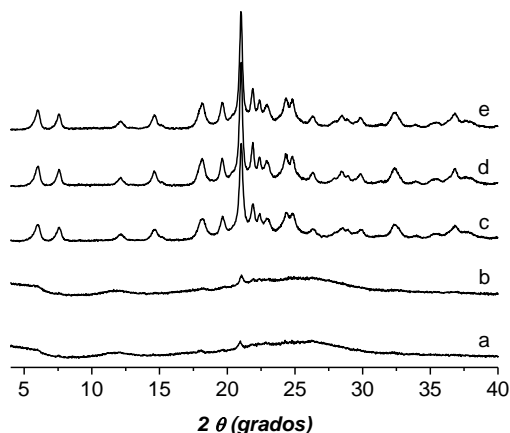


Fig. 4.53. Diagramas de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos al utilizar como fuente de aluminio isopropóxido (a), *sec*-butóxido (b), hidróxido amorfo (c), hidróxido bayerita (d) e hidróxido gibbsita (e).

Por otro lado, la estructura cristalina del $\text{Al}(\text{OH})_3$ parece influir sólo ligeramente en la incorporación de Si y Al en la zeolita UTD-1. La incorporación de Si en la zeolita UTD-1 obtenida utilizando $\text{Al}(\text{OH})_3$ en forma gibbsita es ligeramente inferior a la incorporación de Si observadas en las zeolitas UTD-1 empleando $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo y en forma bayerita (Tabla 4.15). Sin embargo, en el caso de la zeolita UTD-1 sintetizada empleando $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsita, las incorporaciones de Si y Al son muy parecidas (64.3 y 61.3%, respectivamente), obteniéndose zeolitas UTD-1 con relaciones Si/Al muy próximas a las empleadas en el gel de síntesis. Por tanto, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ en forma gibbsita fue la fuente de Al elegida para sintetizar la zeolita Al-UTD-1 en este trabajo.

Tabla 4.15. Análisis químicos de las zeolitas Al-UTD-1 obtenidas utilizando diferentes precursores de aluminio.

Muestra	Fuente de Al	Si/Al _{gel}	Si/Al _{sol}	Rendimiento (%)	
				Si	Al
a	$\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo	50	73	74.7	57.4
b	$\text{Al}(\text{OH})_3$ bayerita	50	59	72.9	61.9
c	$\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsita	50	54	64.3	61.3
d	$\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsita	30	38	64.4	44.2

La incorporación de ADE en la zeolita UTD-1 es independiente del contenido en Al o B y de la fuente de metal trivalente empleada en su síntesis, obteniéndose una relación $(\text{Si}+\text{B}+\text{Al})/\text{P}$ de aproximadamente 16 en todos los casos. Esto indica que parte del ADE está compensado por defectos estructurales de la zeolita ($\text{Si}-\text{O}^-$).

Teniendo en cuenta que la incorporación máxima de heteroátomos en la red está determinada por la relación heteroátomo/ADE, y que la base de fosfaceno P2 (ADE2) presenta dos átomos de P por cada carga positiva, la incorporación máxima de heteroátomos será $P/B=2$ o $P/Al=2$, que equivalen a las relaciones $Si/B=30$ o $Si/Al=30$. Sin embargo, la incorporación de heteroátomos obtenida experimentalmente es siempre inferior a la teórica (Tabla 4.16), probablemente debido a la presencia de defectos en la estructura, los cuales pueden estar compensando moléculas de ADE, dificultando la incorporación de heteroátomos.

Tabla 4.16. Análisis químicos de las zeolitas UTD-1.

		Análisis químicos				
		Si/P	Si/B	Si/Al	P/(B+Al)	%P
a	Si-UTD-1	16.3	-	-	-	2.60
b	B-UTD-1	16.1	45.9	-	2.9	2.69
c	Al-UTD-1	15.2	-	38.19	2.5	2.70

Las zeolitas UTD-1 obtenidas tanto en forma silicato, como borosilicato o aluminosilicato crecen formando cristales con una morfología y tamaños muy similares (aproximadamente $0.6 \times 0.2 \mu\text{m}$). Tanto las zeolitas UTD-1 obtenidas utilizando el ADE2, como las descritas previamente en la bibliografía usando el catión $[\text{Me}_2\text{Cp}]_2\text{Co}^+$, crecen formando cristales alargados en forma de agujas a lo largo del canal de la zeolita.^[117] La incorporación de heteroátomos en la estructura parece favorecer la formación de cristales de tamaño ligeramente menor (Fig. 4.54).

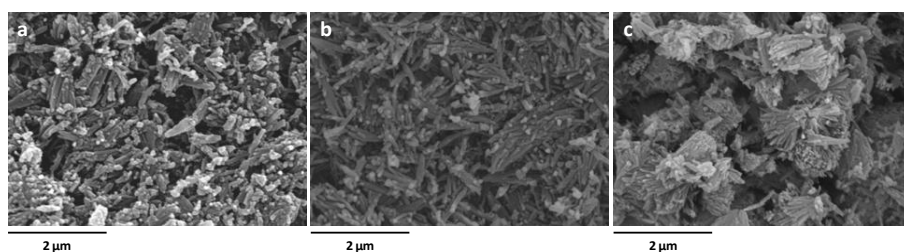


Fig. 4.54. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas Si-UTD-1 (a), B-UTD-1 (b) y Al-UTD-1 (c).

La zeolita UTD-1 en forma silicato tratada a 800°C en H_2/N_2 (0.48% P) presenta un área BET de $405.4 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de microporo de $0.152 \text{ cm}^3/\text{g}$ (calculados a partir de las isothermas adsorción de N_2 a -196°C usando el método de t -plot) y un diámetro de poro de unos 6.8 \AA (obtenido de la isoterma de adsorción de Ar a -186°C

tras aplicar el método de Horvath-Kawazoe),^[127] muy similares a las propiedades texturales esperadas para una zeolita unidimensional de poro extra-grande (Fig. 4.55).

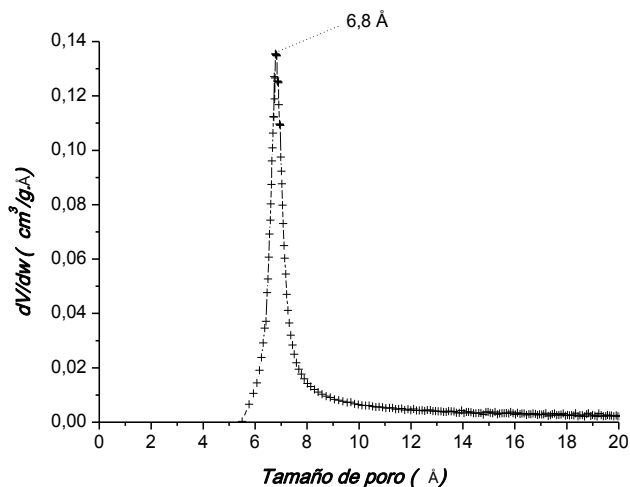


Fig. 4.55. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Si-UTD-1 tratada a 700°C en H₂/N₂.

El análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita UTD-1 presenta una pérdida de peso mayoritaria de 10,6% en peso correspondiente a la descomposición del ADE a una temperatura relativamente baja (350°C), que estaría de acuerdo con la presencia de canales de gran tamaño en la estructura. La muestra continúa perdiendo peso hasta unos 700°C, indicando que el ADE2 es una molécula que presenta una considerable estabilidad térmica (Fig. 4.56).

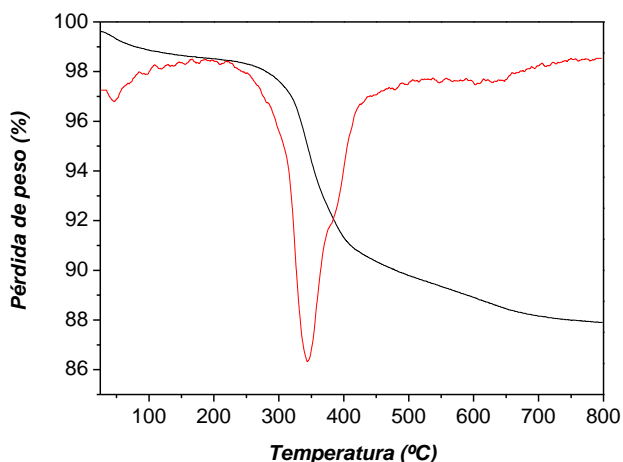


Fig. 4.56. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita UTD-1.

4.3.2.5 ESTABILIDAD DEL ADE DURANTE LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA UTD-1

La zeolita UTD-1 se obtuvo a 150°C, pH alcalino y a la presión autógena del sistema. Estas condiciones podrían producir la descomposición del ADE durante la síntesis de los sólidos, por lo que la estabilidad del ADE durante la cristalización de la zeolita fue estudiada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P , así como por análisis químico tanto del ADE2 libre como de la zeolita UTD-1 en forma silicato (2.69% P).

En los espectros de ^{31}P RMN se observa una única resonancia a 17 ppm tanto en el espectro del ADE2 disuelto en metanol deuterado, como en el espectro del catión incorporado a la zeolita UTD-1. Igualmente, en los dos espectros de ^{13}C RMN aparece una única resonancia correspondiente a los grupos metilos unidos a los nitrógenos presentes en la estructura del ADE2. En el sólido, la resonancia de ^{13}C RMN aparece a 36 ppm, ligeramente desplazada respecto de la señal de ADE en disolución (37 ppm), probablemente debido a las interacciones con la estructura o a la diferente densidad de carga sobre los átomos de N. Por tanto, se puede concluir que la espectroscopia de RMN de ^{13}C y ^{31}P aplicada a líquidos y a sólidos del ADE2 disuelto en metanol deuterado y de la zeolita UTD-1 original, respectivamente, confirman que el ADE incorporado en el sólido mantiene su estructura intacta durante la cristalización de la zeolita.

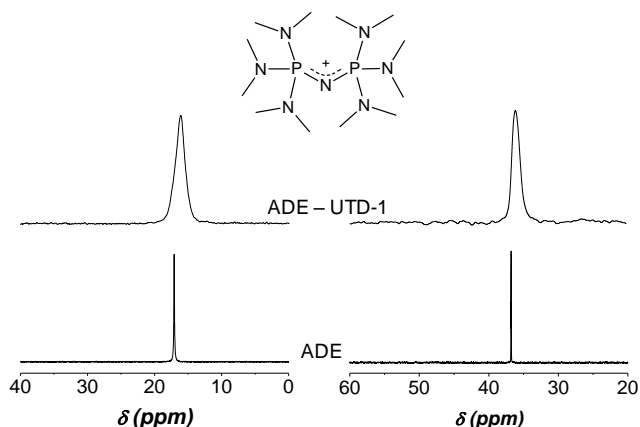


Fig. 4.57. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) aplicada a líquidos y a sólidos del ADE2 en metanol deuterado (abajo) y de la zeolita UTD-1 original (arriba).

Por otro lado, los análisis químicos del ADE2 y de la zeolita UTD-1 presentan valores de las relaciones C/N y P/N muy similares a los valores teóricos calculados para el ADE2, confirmándose que el ADE incorporado en la zeolita UTD-1 no se modifica durante la cristalización de la zeolita (Tabla 4.17).

Tabla 4.17. Análisis químicos del ADE2 y de la zeolita UTD-1.

	Valores teóricos	ADE2	Zeolita UTD-1
P/N	0.29	0.27	0.27
C/N	1.71	1.71	1.74

Por tanto, se puede concluir que la base de fosfaceno P2, al igual que la base de fosfaceno P1, es un compuesto muy estable en las condiciones de síntesis de zeolitas. El ADE2 no solo se mantiene intacto cuando se encuentra incorporado en el sólido, sino que también es estable el ADE añadido en exceso en el medio de cristalización en las condiciones estudiadas. Esto se ha confirmado mediante el análisis por espectroscopia de ^{31}P RMN de las aguas de lavado recuperadas de una síntesis de zeolita UTD-1 (Fig. 4.58). En el espectro se observa una única resonancia centrada a 17.6 ppm, análoga a la obtenida en el caso del ADE libre.

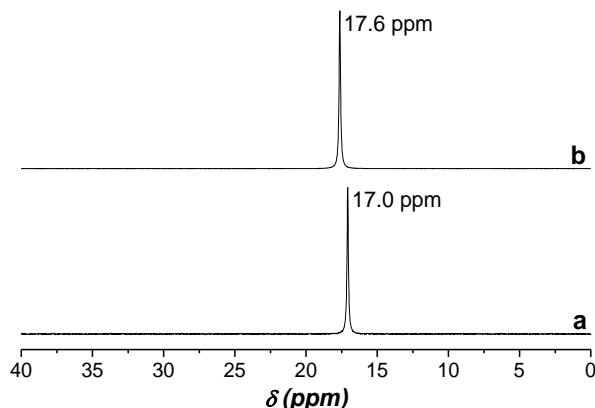


Fig. 4.58. Espectro de ^{31}P RMN del ADE2 (a) y de las aguas de lavado recuperadas de una síntesis de zeolita UTD-1 (b).

Debido a la gran estabilidad del ADE2 en condiciones de síntesis se realizó un estudio sobre la posibilidad de recuperar y reutilizar el ADE añadido en exceso en una síntesis de zeolita UTD-1 para ser empleado como ADE en una segunda síntesis de zeolita.

El ADE recuperado de una síntesis de zeolita UTD-1 en forma silicato de composición: SiO_2 : 0.4 ADE2(OH) : 15 H_2O ; fue utilizado en una segunda síntesis. La composición del gel se recalculó para obtener un gel de composición igual al utilizado en la primera síntesis, teniendo en cuenta que no se añade ADE2 fresco, sino que únicamente se utiliza el recuperado de la síntesis anterior, de forma que la concentración de ADE2 no varíe significativamente de una síntesis a otra. Este proceso se repitió para

llevar a cabo una tercera síntesis de zeolita UTD-1 en forma silicato (Fig. 4.60). La reutilización del ADE2 permite obtener un 50% más de zeolita usando la misma cantidad de ADE adicionándose únicamente Si en el gel de síntesis. La cristalinidad de las zeolitas UTD-1 obtenidas utilizando como agente director de estructura el ADE2 fresco y las aguas de lavado de la síntesis anterior son muy similares (Fig. 4.60).

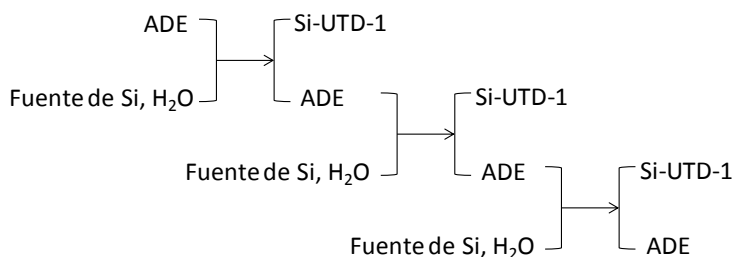


Fig. 4.59. Esquema de reutilización del ADE2 en la síntesis de la zeolita Si-UTD-1.

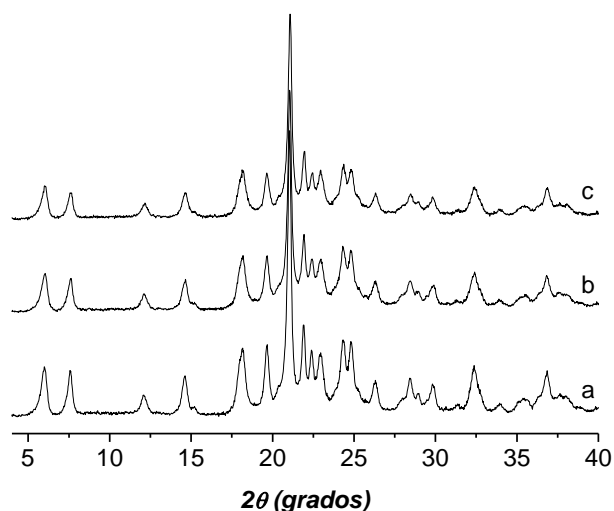


Fig. 4.60. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita UTD-1 obtenida usando ADE2 fresco (a) primera reutilización del ADE2 (b) y segunda reutilización del ADE2 (c).

4.3.2.6 INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN P EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA UTD-1

La zeolita UTD-1 es un material que presenta un sistema de canales unidireccional que crece formando cristales con forma de aguja de aproximadamente $0.6 \times 0.2 \mu\text{m}$ en los que el canal está dispuesto a lo largo del cristal (Fig. 4.61). La presencia de un sistema de canales unidireccional en la zeolita, unido a que durante la

descomposición del ADE se generan especies fosfato extra-red, podría dar lugar al bloqueo de los canales del material, por lo que los métodos utilizados para descomponer el ADE2, y eliminar de forma controlada las especies de P del sólido, son determinantes para las propiedades texturales de la zeolita.

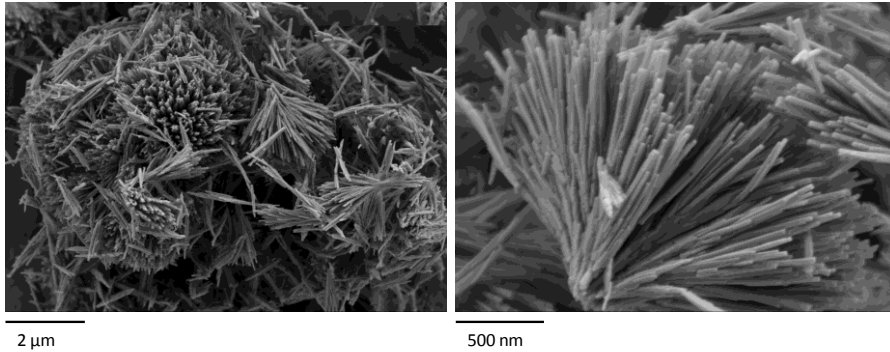


Fig. 4.61. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita Si-UTD-1.

La zeolita UTD-1 en forma borosilicato fue sometida a diferentes tratamientos con el fin de eliminar de forma controlada las especies de P presentes en los canales de la zeolita y estudiar su influencia en las propiedades texturales del material. Los diferentes tratamientos a los que fue sometida la zeolita UTD-1, así como los análisis químicos y propiedades texturales de los sólidos obtenidos se resumen en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas B-UTD-1.

Zeolita	Tratamiento	Si/B	P (%peso)	A_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
UTD-1*	-	-	-	-	0.130
B-UTD-1	-	37.2	2.69	-	-
B-UTD-1ca700	700°C, aire	49.2	2.67	240.9	0.023
B-UTD-1ca700lv	700°C, aire + NH_4Ac 3M	63.5	0.19	327.3	0.068
B-UTD-1cN700	700°C, N_2	37.4	2.60	165.9	0.042
B-UTD-1cH800	800°C, H_2/N_2	38.3	0.20	398.2	0.143
B-UTD-1cH800lv	800°C, H_2/N_2 + NH_4Ac 3M	78.9	0.09	168.5	0.036

*datos obtenidos de un trabajo previo^[118]

La zeolita B-UTD-1 calcinada a 700°C en aire (B-UTD-1ca700) presenta valores de área BET (A_{BET}) y volumen de microporo (V_{mic}) de 240.9 m^2/g y 0.023 cm^3/g ,

respectivamente, muy bajos aún tratándose de una zeolita unidireccional (Tabla 4.18). El valor de volumen de microporo obtenido es especialmente bajo comparado con el publicado en la literatura ($0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$).^[118] La baja capacidad de adsorción se ha atribuido al bloqueo parcial de los canales de la zeolita debido a la presencia de especies fosfato extra-red formadas durante el proceso de calcinación (Fig. 4.63).

Para eliminar total o parcialmente dichas especies de fósforo se llevó a cabo un tratamiento de lavado de la zeolita calcinada a 700°C en aire con una disolución acuosa de acetato amónico, de manera que el fósforo es eliminado en forma de fosfato amónico. La zeolita UTD-1 tratada con la disolución acuosa de NH_4Ac (B-UTD-1ca700lv) contiene un 0.19% de P, lo que indica que se ha eliminado más del 90% del P inicial. Sin embargo, a pesar de que la capacidad de adsorción de N_2 aumenta respecto de la zeolita B-UTD-ca700 (Fig. 4.63), los valores de área BET y V_{mic} , $327.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.068 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, continúan siendo inferiores a los publicados previamente en la literatura para la zeolita UTD-1.^[118] En este caso, los bajos valores obtenidos de área BET y V_{mic} no pueden atribuirse a la presencia de especies extra-red de fósforo ocluidas en los canales de la zeolita UTD-1, ya que el contenido en fósforo de esta muestra es muy bajo, por lo que se ha atribuido a la formación de sílice amorfa producida durante el tratamiento con NH_4Ac y que resulta inapreciable por difracción de rayos X (Fig. 4.62). Durante el tratamiento del material con la disolución acuosa de NH_4Ac , las especies fosfato forman H_3PO_4 que pueden atacar la estructura de la zeolita, y extraer parcialmente Si y B de la red cristalina. Estas especies quedarán depositadas en los canales bloqueándolos parcialmente y reduciendo sólo ligeramente la cristalinidad de la muestra. Ambos efectos podrían ser responsables de los valores bajos de área y volumen de microporo.

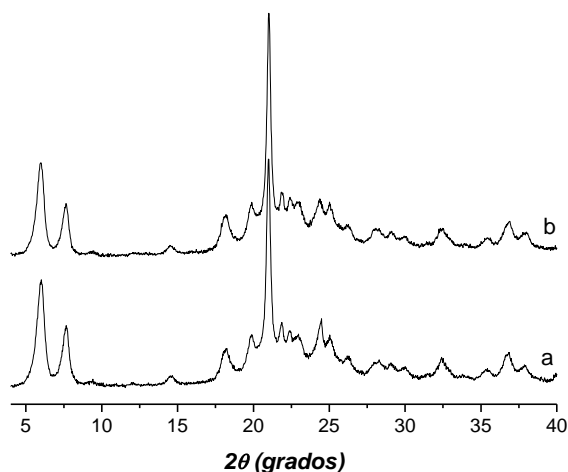


Fig. 4.62. Diagramas de difracción de Rayos X de las zeolitas B-UTD-1 calcinada en aire a 700°C (a) y calcinada en aire a 700°C y lavada con NH_4Ac 3M (b).

El tratamiento térmico de las zeolitas a 700°C en atmósfera de N₂ permite descomponer el ADE evitándose la formación de H₃PO₄. Sin embargo, los valores obtenidos de área BET y V_{mic} en la zeolita B-UTD-1cN700 (Tabla 4.18) son comparables a los obtenidos en la zeolita B-UTD-1ca700. En ambos casos se observa un contenido en fósforo de 2.6% en peso, es decir, todo el P incorporado a la zeolita por el ADE queda alojado en la zeolita UTD-1 tratada a altas temperaturas en aire o en N₂ formando especies extra-red de fósforo, bloqueando parcialmente los canales de la zeolita. Por tanto, es necesario llevar a cabo la descomposición del ADE además de eliminar total o parcialmente los compuestos de fósforo formados.

El tratamiento de las zeolitas a altas temperaturas (> 700°C) en corriente reductora de H₂/N₂ permite la descomposición del ADE y la eliminación del P en forma de fosfinas de pequeño tamaño. La zeolita B-UTD-1cH800 presenta la mayor capacidad de adsorción de N₂ (Fig. 4.63), obteniéndose valores de área BET y V_{mic} de 398.2 m²/g y 0.143 cm³/g, respectivamente, considerablemente mayores a los obtenidos en los sólidos descritos anteriormente, y cercanos al calculado teóricamente (0.15 cm³/g).^[118]

La zeolita B-UTD-1cH800 presenta un bajo contenido en fósforo (0.20% de P). Para eliminar estos restos de fósforo, la zeolita fue tratada con una disolución acuosa 3M de NH₄Ac, observándose una disminución tanto en el contenido en P como en B de la zeolita. La zeolita B-UTD-1cH800lv presenta una capacidad de adsorción de N₂ muy inferior a la zeolita B-UTD-1cH800 (Fig. 4.63), obteniéndose unos valores de área BET y V_{mic} mucho menores a los observados en la zeolita B-UTD-1cH800 (Tabla 4.18). Esto confirma que el tratamiento con una disolución acuosa de NH₄Ac no es un tratamiento adecuado en el caso de la zeolita UTD-1, ya que se produce una pérdida de cristalinidad en el material.

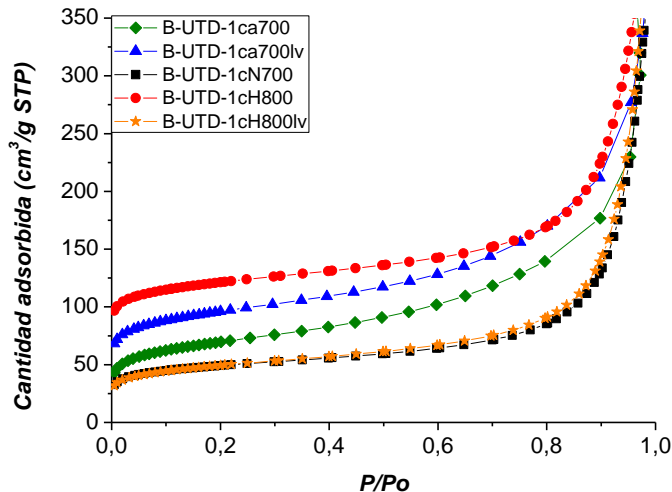


Fig. 4.63. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de las zeolitas B-UTD-1ca700 (◆), B-UTD-1ca700lv (▲), B-UTD-1cN700 (■), B-UTD-1cH800 (●), B-UTD-1cH800lv (★).

La temperatura del tratamiento en H_2/N_2 , así como la composición química de los materiales son variables importantes en las propiedades de adsorción de las zeolitas UTD-1.

En general, la capacidad de adsorción de los materiales aumenta conforme aumenta la temperatura de tratamiento de las zeolitas en H_2/N_2 (Fig. 4.64). En la zeolita UTD-1 pura sílice se observa una fuerte influencia de la temperatura del tratamiento en las propiedades texturales, aumentando el volumen de microporo de $0.092 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0.152 \text{ cm}^3/\text{g}$ al aumentar la temperatura del tratamiento de 700°C a 800°C . Sin embargo, la capacidad de adsorción de la zeolita en forma aluminosilicato apenas se ve influenciada, obteniéndose valores de V_{mic} muy próximos ($0.165 \text{ cm}^3/\text{g}$), para las zeolitas tratadas a 700°C , 800°C y 850°C . En el caso de la zeolita en forma borosilicato, el volumen de microporo ($0.143 \text{ cm}^3/\text{g}$) tampoco varía significativamente con la temperatura. Así, podemos concluir que la composición química de las zeolitas UTD-1 parece ser un factor muy influyente en las propiedades texturales de los sólidos.

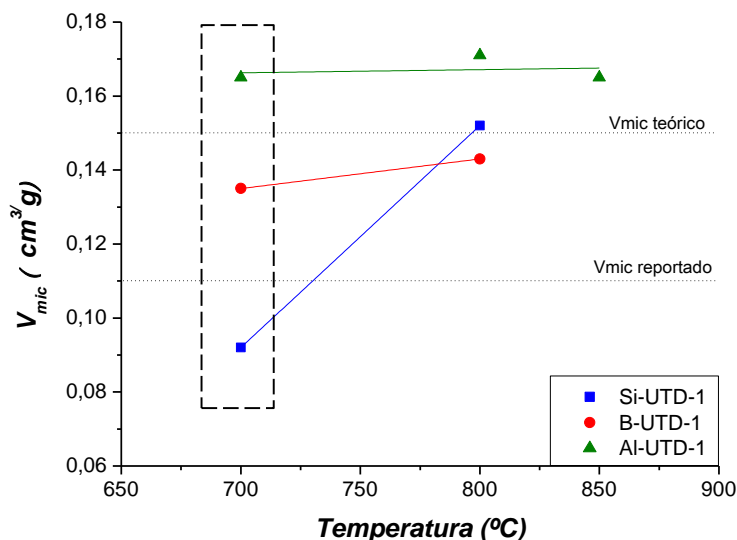


Fig. 4.64. Influencia de la temperatura de tratamiento en H_2/N_2 en el volumen de microporo de las zeolitas UTD-1.

Las zeolitas UTD-1 tratadas térmicamente en H_2/N_2 presentan valores de volumen de microporo muy diferentes en función de su composición química, especialmente en el tratamiento a 700°C (Tabla 4.19). Las diferencias existentes en el contenido de P de las zeolitas en forma borosilicato y aluminosilicato comparado con el de la zeolita pura sílice pueden ser debidas a problemas difusionales. En las zeolitas de menor tamaño de cristal (B-UTD-1 y Al-UTD-1), el P puede difundir más rápidamente al exterior del cristal, mientras que el mayor tamaño de cristal en la zeolita pura sílice

puede aumentar la probabilidad de formar especies oxidadas extra-red. También puede ser debido a la diferente interacción de las especies fosfato extra-red con los átomos presentes en la red cristalina. Las muestras tratadas en H_2/N_2 a altas temperaturas y posteriormente a $500^\circ C$ en aire presentan especies fosfato que se encuentran compensadas por diferentes especies en función de la composición de la estructura cristalina. Durante la calcinación a $500^\circ C$ en aire las especies fosfato probablemente forman especies H_3PO_4 que atacan la estructura del sólido. Sin embargo, mientras que en las zeolitas B-UTD-1 y Al-UTD-1 las especies H_3PO_4 formadas interaccionan con los átomos de B y Al, respectivamente, en el caso de la zeolita Si-UTD-1 las especies H_3PO_4 atacarán la pared cristalina extrayendo parte del Si, bloqueando parcialmente los canales unidireccionales de la zeolita, de forma análoga a lo que le ocurre al material durante los tratamientos de eliminación de P por lavado de la zeolita calcinada con una disolución de NH_4Ac (Tabla 4.18).

Tabla 4.19. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas UTD-1 pura sílice, borosilicato y aluminosilicato tratadas a 700, 800 y $850^\circ C$ en H_2/N_2 .

	Si/B	Si/Al	P/(B+Al)	P (%peso)	A_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
UTD-1*	-	-	-	-	-	0.130
Si-UTD-1cH700	-	-	-	1.1	244.0	0.092
Si-UTD-1cH800	-	-	-	0.48	405.4	0.152
B-UTD-1cH700	47.89	-	0.71	0.68	375.1	0.135
B-UTD-1cH800	38.28	-	0.17	0.20	398.2	0.143
Al-UTD-1cH700	-	54.9	0.93	0.80	394.9	0.165
Al-UTD-1cH800	-	45.3	0.59	0.57	418.3	0.171
Al-UTD-1cH850	-	61.5	0.04	0.03	401.0	0.165

*datos obtenidos de un trabajo previo^[118]

4.3.2.7 NATURALEZA DE LAS ESPECIES DE B INCORPORADAS EN LA ZEOLITA UTD-1

La incorporación de B en la zeolita UTD-1 fue estudiada mediante espectroscopia de ^{11}B MAS-RMN y ^{31}P MAS-RMN (Fig. 4.65). La zeolita B-UTD-1 original presenta una única resonancia centrada a 17 ppm en el espectro de ^{31}P MAS-RMN, análoga a la obtenida para el ADE2 libre, indicando que el ADE incorporado en el sólido es estable durante el proceso de cristalización de la zeolita. En el espectro de ^{11}B MAS-RMN se observa una resonancia centrada a -3.2 ppm, asignada a especies de

B en coordinación tetraédrica, indicando que el B se incorpora isomórficamente sustituyendo al Si en la estructura de la zeolita.^[57-59]

La zeolita B-UTD-1 calcinada a 700°C en aire (B-UTD-1ca700) presenta en el espectro de ^{31}P MAS-RMN una resonancia mayoritaria centrada en 0 ppm, asignada a especies fosfato extra-red, acompañada de una resonancia minoritaria a -11 ppm, atribuida a especies extra-red de P que se encuentran interaccionando con especies de B incorporadas en la red cristalina.^[63] En el caso del espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita B-UTD-1ca700 se observa, además de la resonancia a -3.2 ppm, dos señales muy anchas a $\delta = 10 \sim -5$ ppm, características del boro en coordinación trigonal.^[58, 61]

La eliminación de fósforo mediante el tratamiento de la zeolita calcinada a 700°C en aire con una disolución acuosa 3M de NH_4Ac y posterior calcinación a 550°C también en aire (B-UTD-1ca700lv), provoca la rehidratación del sólido, recuperándose la coordinación tetraédrica del B. Sin embargo, se observa que pequeña cantidad de B en coordinación trigonal, probablemente debido a que la zeolita no está completamente hidratada, observándose en el espectro de ^{11}B MAS-RMN (Fig. 4.65) una resonancia a -3.2 ppm, asignada a especies de B en coordinación tetraédrica, y las bandas características de las zeolitas deshidratadas ($\delta = 10 \sim -5$ ppm). Por otra parte, el espectro de ^{31}P MAS-RMN presenta una resonancia de muy baja intensidad centrada a 0 ppm, asignada a especies fosfato que permanecen en la zeolita tras el tratamiento con NH_4Ac .

El tratamiento de la zeolita UTD-1 a 800°C en H_2/N_2 permite la eliminación de más del 90% del fósforo presente en la zeolita original, observándose en el espectro de ^{31}P MAS-RMN una resonancia de muy baja intensidad a 0 ppm. En el caso del espectro de ^{11}B MAS-RMN se observa una resonancia mayoritaria a -3.2 ppm, correspondiente a especies de B en coordinación tetraédrica, junto a bandas anchas características del B en coordinación trigonal ($\delta = 10 \sim -5$ ppm), probablemente debido a que no se ha producido la completa hidratación de la zeolita tras el tratamiento térmico.^[59]

Las especies de B en coordinación trigonal que se observan en los espectros de ^{11}B MAS-NMR se asignan a átomos de B que se encuentran sustituyendo isomórficamente a átomos de Si en la red cristalina, no observándose en ningún momento las resonancias asociadas a especies de B extra-red ($\delta = 20$ ppm)^[59, 128].

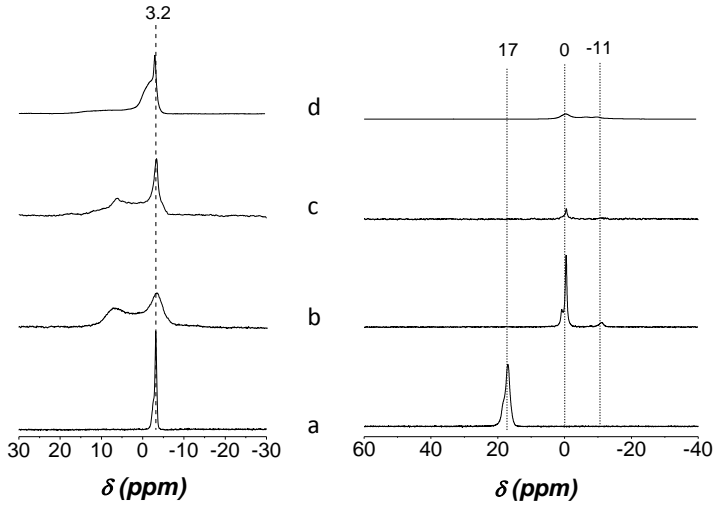


Fig. 4.65. Espectros de ^{11}B MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas B-UTD-1 original (a), calcinada a 700°C en aire (b), lavada con NH_4Ac 3M (c) y tratada a 800°C en H_2/N_2 (d).

Por lo tanto, se puede concluir que las moléculas de agua, junto con las moléculas de ADE2, se encuentran interaccionando con las especies de B en la zeolita UTD-1 original de manera que estabilizan su coordinación tetraédrica ($\delta(^{11}\text{B}) = 3.2$ ppm, $\delta(^{31}\text{P}) = 17$ ppm). Durante la calcinación del sólido, el ADE2 se descompone formando especies de P extra-red que quedan alojadas en el interior de los poros de la zeolita interaccionando con las especies de B en red. Además, se produce la deshidratación del sólido, obteniéndose especies de boro en coordinación trigonal ($\delta(^{11}\text{B}) = 10 - (-5)$ ppm, $\delta(^{31}\text{P}) = 0, -11$ ppm). Las especies de B recuperan la coordinación tetraédrica tras el lavado del sólido, produciéndose la eliminación de P y la rehidratación de la zeolita (Fig. 4.66).

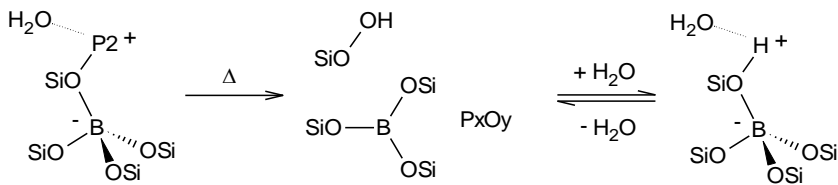


Fig. 4.66. Esquema de los cambios de coordinación de las especies de B durante la calcinación y rehidratación de la zeolita B-UTD-1 tras la eliminación de fosfato mediante lavado.

4.3.2.8 NATURALEZA DE LAS ESPECIES DE Al INCORPORADAS EN LA ZEOLITA UTD-1

Como se ha comentado en la introducción de esta memoria, el aluminio puede encontrarse en coordinación tetraédrica en la red cristalina del sólido sustituyendo al Si, o en coordinación octaédrica como especie extra-red, dando lugar a la formación de especies con propiedades ácidas tipo Brönsted o Lewis, respectivamente.

La incorporación y naturaleza de las especies de Al en las zeolitas Al-UTD-1 fueron estudiadas mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos (MAS-NMR) aplicada a los núcleos de ^{27}Al y ^{31}P .

Las zeolitas Al-UTD-1 estudiadas fueron las obtenidas tras el tratamiento de la zeolita UTD-1 a 700°C y a 850°C en H_2/N_2 , y tras tratar con una disolución acuosa de NH_4Ac la zeolita reducida a 700°C para eliminar completamente las especies extra-red de P del sólido.

Los diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Al-UTD-1 presentan cristalinidades comparables, no apreciándose la formación de sólido amorfo durante los diferentes tratamientos (Fig. 4.67).

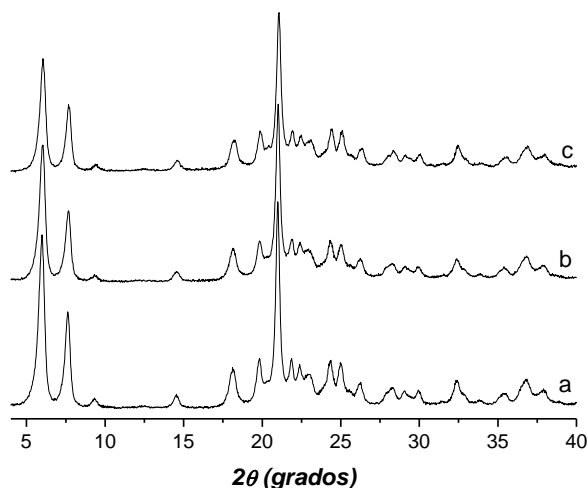


Fig. 4.67. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Al-UTD-1 tratada a 700°C en H_2/N_2 (a), tratada a 700°C en H_2/N_2 y con NH_4Ac a 90°C (b), y tratada a 850°C en H_2/N_2 (c).

Los análisis químicos y las propiedades texturales de las zeolitas Al-UTD-1 se recogen en la Tabla 4.20. Mediante el tratamiento de la zeolita Al-UTD-1 a 700°C en H_2/N_2 y posterior lavado del sólido a 90°C con una disolución acuosa de NH_4Ac es posible eliminar completamente las especies extra-red de P del interior de los canales de la zeolita. Sin embargo, este tratamiento ocasiona una reducción apreciable tanto de área BET como de volumen de microporo del sólido cuando se compara con la zeolita

tratada a 700°C en H₂/N₂ (Tabla 4.20). Estos resultados parecen indicar que durante el tratamiento de lavado de la zeolita se produce una pequeña pérdida de cristalinidad del sólido, inapreciable por difracción de rayos X (Fig. 4.67) pero que influye en las propiedades texturales de la zeolita.

Cuando la zeolita Al-UTD-1 es tratada a 850°C en H₂/N₂, eliminándose más del 90% del fósforo inicial, se obtienen valores de área BET y V_{mic} muy similares a los observados en el caso de la zeolita tratada a 700°C en H₂/N₂ (Tabla 4.20). De esta forma, es posible eliminar el fósforo de los canales de la zeolita evitando la destrucción parcial de la estructura, tal como ocurre durante el lavado del sólido con la disolución acuosa de NH₄Ac.

Tabla 4.20. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas Al-UTD-1.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
Al-UTD-1original	-	54.28	2.63	-	-
Al-UTD-1cH700	700°C, H ₂ /N ₂	54.90	0.80	394.9	0.165
Al-UTD-1cH700lv	700°C, H ₂ /N ₂ + NH ₄ Ac 3M	61.00	0.02	371.9	0.146
Al-UTD-1cH850*	850°C, H ₂ /N ₂	61.45	0.27	401.0	0.165

*La zeolita Al-UTD-1 original presenta una composición: Si/Al = 59.2 y 2.7% P

El espectro de ²⁷Al MAS-RMN de la zeolita Al-UTD-1 original presenta una resonancia mayoritaria a 55 ppm, asignada a especies de Al tetraédricas incorporadas a la red cristalina, acompañada de una señal minoritaria centrada a 0 ppm, generalmente asociada a especies extra-red de Al en coordinación octaédrica.^[62, 72-73] En el caso del espectro de ³¹P MAS-RMN se observa una única resonancia a 17 ppm, análoga a la que presenta el ADE2 en disolución, confirmando que el ADE2 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita Al-UTD-1 y que la mayor parte del Al incorporado en el sólido lo hace en posiciones de red de la zeolita (Fig. 4.68a).

El tratamiento del sólido a 700°C en H₂/N₂ no sólo permite la descomposición del ADE, sino que además se elimina más de un 70% del fósforo inicial en forma de fosfinas (Tabla 4.20). El 30% de fósforo restante queda confinado en los canales de la zeolita como especies fosfato extra-red que se encuentran interaccionando con el Al presente en la red cristalina, como indica la presencia de una resonancia muy ancha centrada a -15 ppm en el espectro de ³¹P MAS-RMN de la muestra Al-UTD-1cH700 (Fig. 4.68b).^[63] Por otra parte, en el espectro de ²⁷Al MAS-RMN se observa una resonancia centrada a 55 ppm, asignada a especies de Al en coordinación tetraédrica incorporadas en la red cristalina, junto a una señal muy ancha centrada a

aproximadamente 30 ppm, asociada a especies de Al incorporado en la red cristalina en coordinación tetraédrica distorsionada.^[74] La resonancia centrada a -12 ppm en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN (Fig. 4.68), puede asignarse a especies octaédricas de Al extra-red que se encuentran interaccionando con especies extra-red de P.^[13-14] Aunque, en este caso, parece corresponder a especies de Al en red con una coordinación superior a cuatro, que se encuentran interaccionando con las especies extra-red de P presentes en los canales de la zeolita.

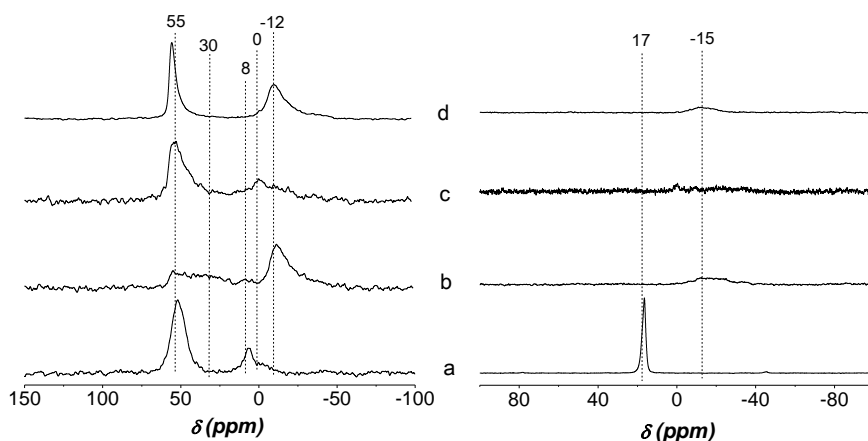


Fig. 4.68. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-UTD-1 original (a), tratada a 700°C en H_2/N_2 (b), tratada a 700°C en H_2/N_2 y lavada con NH_4Ac (c) y tratada a 850°C en H_2/N_2 (d).

Las especies de fósforo presentes en el sólido tratado a 700°C en H_2/N_2 son eliminadas mediante el tratamiento de la zeolita con una disolución acuosa 3M de NH_4Ac a 90°C durante 4 horas, produciéndose la eliminación de más del 99% del fósforo original, como confirma el análisis químico (Tabla 4.20). En el espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita Al-UTD-1cH700lv no se observa ninguna resonancia de intensidad apreciable (Fig. 4.68c), mientras que el espectro de ^{27}Al MAS-RMN presenta una resonancia mayoritaria a 55 ppm, asignada a especies tetraédricas de Al, junto a una resonancia minoritaria a 0 ppm, asignada a especies de Al octaédrico extra-red.^[62, 72]

Para llevar a cabo la descomposición del ADE y alcanzar una mayor eliminación de especies de fósforo, la zeolita Al-UTD-1 fue tratada a temperaturas superiores a 700°C en una corriente de H_2/N_2 . Así, cuando la zeolita se trata a 850°C en H_2/N_2 , se produce una eliminación de P superior al 90% respecto del P inicial (Tabla 4.20). El espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita Al-UTD-1cH850 presenta una resonancia mayoritaria centrada a 55 ppm, correspondiente a especies de Al en coordinación tetraédrica presentes en la red cristalina, junto a una segunda resonancia a -12 ppm, correspondiente a especies de Al en red que se encuentran interaccionando con especies

de P extra-red, confirmándose su presencia por la resonancia centrada a -15 ppm que se observa en el espectro de ^{31}P MAS-RMN (Fig. 4.68d),^[63] de forma análoga a la observada en el caso de la zeolita Al-UTD-1cH700.

En ninguno de los tratamientos se observa la formación de especies extra-red AlPO_4 o $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$, caracterizadas por la presencia en ^{31}P MAS-RMN de una resonancia centrada a -30 ppm.^[17]

La presencia de especies extra-red de fósforo, así como el método empleado para llevar a cabo su eliminación, influye notablemente en la naturaleza de las especies de aluminio presentes en el sólido. Así, la presencia de P permite controlar tanto las propiedades texturales como ácidas de las zeolitas Al-UTD-1 variando la temperatura del tratamiento utilizado para llevar a cabo la descomposición del ADE en una corriente de H_2/N_2 entre 700 y 850 °C.

4.3.2.9 INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN Al Y P EN LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE LA ZEOLITA UTD-1

La incorporación de especies extra-red de fósforo en las zeolitas mediante tratamientos post-síntesis permite la modificación de los centros ácidos de los sólidos. Así, las especies de aluminio que se encuentran interaccionando con las especies extra-red de fósforo presentan una menor fuerza ácida junto a una mayor estabilidad, obteniéndose zeolitas más estables y de acidez moderada.

Las propiedades ácidas de las zeolitas Al-UTD-1 fueron estudiadas mediante espectroscopia de FTIR, utilizando piridina como molécula sonda.^[129-130] La piridina interacciona con los centros ácidos tipo Brønsted formando el ion piridinio, y se adsorbe sobre los centros ácidos tipo Lewis, observándose en ambos casos bandas características de cada una de las dos moléculas en la región de vibraciones del anillo aromático de la piridina (1300 - 1700 cm^{-1}). Para evaluar la fortaleza ácida de los materiales, las zeolitas fueron sometidas a temperaturas crecientes para llevar a cabo la desorción de piridina (150, 250 y 350°C).^[75-76, 129]

Por otro lado, los grupos OH presentes en las zeolitas Al-UTD-1 fueron estudiados mediante espectroscopia FTIR tras evacuar la zeolita a 400°C, en el rango de 3300 - 3900 cm^{-1} , donde aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H de los hidroxilos de la zeolita en diferentes entornos.

La influencia del contenido en fósforo en las propiedades ácidas de la zeolita Al-UTD-1 fue estudiada utilizando la zeolita Al-UTD-1 obtenida por síntesis directa (Al-UTD-1) tratada a 700°C en H_2/N_2 (Al-UTD-1cH700) y tratada a 850°C en H_2/N_2 (Al-UTD-1cH850). En ambos casos se obtienen sólidos de relación Si/Al muy similares, pero con diferente contenido en fósforo (Tabla 4.21).

Tabla 4.21. Tratamientos y análisis químicos de las zeolitas Al-UTD-1.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P/Al	P (%peso)
Al-UTD-1	Zeolita original	54.3	3.4	2.63
Al-UTD-1 cH700	Al-UTD-1 a 700°C en H ₂ /N ₂	54.9	0.9	0.80
Al-UTD-1cH850*	Al-UTD-1 a 850°C en H ₂ /N ₂	61.5	0.4	0.30
Al-UTD-1cH850int	Al-UTD-1cH850 con Al(NO ₃) ₃	18.0	0.1	0.30
B-UTD-1cH800	B-UTD-1 a 800°C en H ₂ /N ₂	-	-	0.22
B-UTD-1cH800int	B-UTD-1cH800 con Al(NO ₃) ₃	23.5	0.03	0.07
Si-UTD-1cH800	Si-UTD-1 a 800°C en H ₂ /N ₂	-	-	0.48
Si-UTD-1cH800int	Si-UTD-1cH800 con Al(NO ₃) ₃	31.7	0.2	0.25

*La zeolita Al-UTD-1 original presenta una composición: Si/Al = 59.2 y 2.7% P

La zeolita Al-UTD-1 tratada a 700°C en H₂/N₂ (Al-UTD-1cH700) presenta una acidez muy débil, no siendo capaz de retener moléculas de piridina por encima de los 150°C (Tabla 4.22). Esta zeolita mantiene el 30% del P inicial, que corresponde a una relación P/Al cercana a 1 (Tabla 4.21), lo cual implica que la mayoría de las especies de aluminio se encuentran interaccionando con especies de P, y por tanto impidiendo que se produzca la adsorción de moléculas de piridina.

El tratamiento a 850°C en H₂/N₂ de la zeolita (Al-UTD-1cH850) permite eliminar más del 90% del P inicial (Tabla 4.21), obteniéndose un material ácido con un 40% de centros ácidos Brönsted capaces de retener piridina a 350°C (Tabla 4.22).

Tabla 4.22. Análisis químicos y propiedades ácidas de las zeolitas Al-UTD-1.

Zeolita	Si/Al	P/Al	Acidez (μmol py / g catalizador)						
			B ₁₅₀	B ₂₅₀	B ₃₅₀	L ₁₅₀	L ₂₅₀	L ₃₅₀	B ₃₅₀ / B ₁₅₀
Al-UTD-1	54.3	3.4	-	-	-	-	-	-	-
Al-UTD-1 cH700	54.9	0.9	35.5	-	-	26.2	-	-	-
Al-UTD-1 cH850*	61.5	0.4	44.3	29.5	16.7	17.2	16.8	18.9	37.7
Al-UTD-1 cH850int	18.0	0.1	99.5	89.4	48.8	68.5	57.7	27.6	49.0
B-UTD-1 cH800int	23.5	0.03	70.6	60.1	25.8	33.2	28.7	22.0	36.5
Si-UTD-1 cH800int	31.7	0.2	70.5	46.3	20.6	41.3	40.6	23.5	29.2

*La zeolita Al-UTD-1 original presenta una composición: Si/Al = 59.2 y 2.7% P

Con el fin de obtener sólidos que presenten mayor acidez, la zeolita Al-UTD-1cH850 fue sometida a un tratamiento hidrotermal con una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,^[131-132] con el propósito de incorporar especies de Al en los defectos de la estructura. Las zeolitas UTD-1 en forma silicato (Si-UTD-1cH800) y borosilicato (B-UTD-1cH800) también fueron sometidas a este mismo tratamiento (Tabla 4.21).

La zeolita Al-UTD-1 tratada a 850°C en H_2/N_2 y posteriormente con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Al-UTD-1cH850int) presenta una relación Si/Al de 18. Al utilizar este tratamiento no existe la limitación del máximo teórico dado por la incorporación de ADE, ya que la incorporación adicional de Al se produce una vez que se ha llevado a cabo la descomposición del ADE. Por lo que la incorporación máxima de Al en posiciones tetraédricas vendrá determinada por el contenido de defectos en la estructura.

La zeolita B-UTD-1 tratada a 800°C en H_2/N_2 y posteriormente con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (B-UTD-1cH800int), conlleva un intercambio total de B por Al, produciéndose la completa eliminación de B de la zeolita, e incorporándose Al hasta una relación Si/Al de 24, la cual es menor a la correspondiente relación inicial de Si/B = 38, por lo que la incorporación de Al se produce tanto en las vacantes generadas por la extracción de B, como en los defectos de la estructura.

Por último, la zeolita pura sílice tratada a 800°C en H_2/N_2 y posteriormente con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Si-UTD-1cH800int) presenta una relación Si/Al de 32. La incorporación de Al en la zeolita UTD-1 pura sílice únicamente se ha podido producir en los defectos estructurales del sólido. La población de defectos de la zeolita estará determinada por el contenido en ADE, quedando su carga positiva compensada por un defecto estructural. El contenido en ADE de la zeolita UTD-1 es de una molécula de ADE2 cada 30 SiO_2 . El tratamiento con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ origina un sólido con una relación de Si/Al = 32, indicando que se está produciendo la incorporación de Al en la mayoría de los defectos. Sin embargo, el tratamiento con disoluciones acuosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ de otras estructuras pura sílice, como la zeolita SSZ-24, no conduce a la incorporación de Al de manera significativa.^[71]

Las zeolitas Al-UTD-1cH850int, B-UTD-1cH800int y Si-UTD-1cH800int poseen una capacidad ácida superior a las zeolitas Al-UTD-1cH700 y Al-UTD-1cH850, ya que presentan mayor número de centros de Al. La zeolita Al-UTD-1cH850int es el sólido que presenta no sólo la mayor acidez, sino que también posee la mayor fortaleza ácida, reteniendo a 350°C el 49% de la piridina adsorbida a 150°C (Tabla 4.22). Las zeolitas B-UTD-1cH800int y Si-UTD-1cH800int presentan unas características ácidas muy similares, con una acidez Brønsted relativa (B_{350}/B_{150}) entorno al 30%. Aunque en ambos casos se obtiene una acidez total y una fortaleza ácida menor que en el caso de la zeolita Al-UTD-1cH850int (Tabla 4.22).

La acidez Brønsted de las zeolitas Al-UTD-1 obtenidas mediante síntesis directa o por incorporación de Al mediante tratamientos post-síntesis, presenta una relación lineal con el contenido en Al de la zeolita (Fig. 4.69).

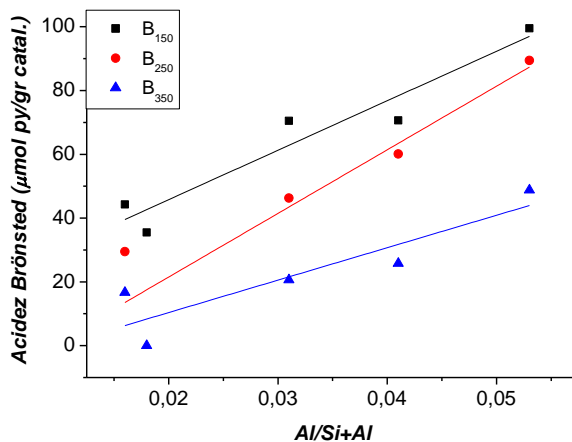


Fig. 4.69. Relación de la acidez Brönsted a 150C (■), 250°C (●) y 350°C (▲) con el contenido en Al de la zeolita.

Por tanto, podemos concluir que durante el tratamiento de las zeolitas con una disolución acuosa 0.38M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se produce la incorporación de Al fundamentalmente en los defectos presentes en la red cristalina de las zeolitas, obteniéndose sólidos con mayor contenido en Al que los que han sido cristalizados mediante síntesis directa. La incorporación de dichas especies de Al se produce mayoritariamente en coordinación tetraédrica, como confirman los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas tratadas con una disolución acuosa 0.38M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, que denominaremos zeolitas intercambiadas (Fig. 4.70), donde se observa que sólo el 30% del Al del sólido se encuentra como Al octaédrico (resonancia a -1 ppm).

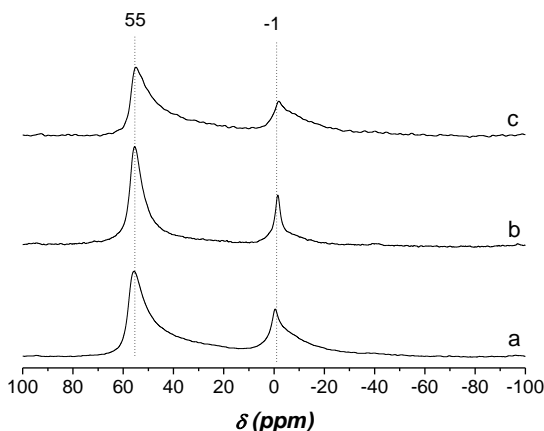


Fig. 4.70. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas Al-UTD-1cH800int (a), B-UTD-1cH800int (b) y Si-UTD-1cH800int (c).

Por último, se estudió la naturaleza de los grupos hidroxilo presentes en las zeolitas Al-UTD-1 obtenidas. Los espectros de FTIR en la región de alta frecuencia de las zeolitas Al-UTD-1 (Al-UTD-1cH700, Al-UTD-1cH850, Al-UTD-1cH850int, B-UTD-1cH800int y Si-UTD-1cH800int) se presentan en la Fig. 4.71. En los espectros de FTIR se observan 3 señales, la primera a 3745 cm^{-1} , asignada a grupos silanoles externos,^[77] la segunda a 3676 cm^{-1} , generalmente asignada a grupos hidroxilo que se encuentran asociados a especies de aluminio extra-red, o a grupos hidroxilo tipo POH^[78-79] y la última banda, centrada a 3595 cm^{-1} , asignada a grupos hidroxilos puente Si(OH)Al y por tanto asociada a los centros ácidos tipo Brönsted de la zeolita.^[80, 130]

La señal asignada a silanoles externos (3745 cm^{-1}) es observada en el espectro de FTIR de todas las zeolitas Al-UTD-1, mientras que la señal asociada a grupos hidroxilo tipo POH (3676 cm^{-1}) es observada únicamente en los espectros correspondientes a las zeolitas Al-UTD-1cH700 y Al-UTD-1cH850, ya que dichas muestras presentan una pequeña cantidad de fósforo. En los espectros de las otras zeolitas la señal es prácticamente inapreciable, debido a que el tratamiento de las zeolitas con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para llevar a cabo la incorporación post-síntesis de Al provoca la eliminación de la mayoría de las especies de P.

Por último, la señal asignada a grupos hidroxilo puente (3595 cm^{-1}) correspondiente a los grupos O-H involucrados en la acidez tipo Brönsted, es observada en los espectros de todas las zeolitas, excepto en el caso de la zeolita Al-UTD-1cH700, debido a que esta muestra presenta una relación $\text{P}/\text{Al} = 1$ y por tanto, la mayor parte de sus centros de Al se encuentran interaccionando con especies de P.

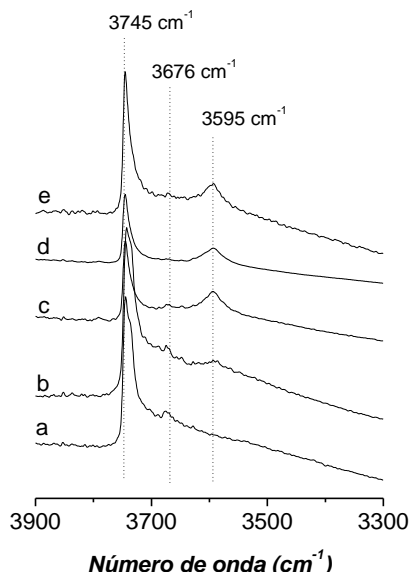


Fig. 4.71. Espectro de FTIR de las zeolitas Al-UTD-1cH700 (a), Al-UTD-1cH850 (b), Al-UTD-1cH850int (c), B-UTD-1cH800int (d) y Si-UTD-1cH800int (e).

Los diferentes tratamientos a los que se puede someter la zeolita UTD-1 permiten controlar las propiedades ácidas de los sólidos. Así, es posible controlar el número y fortaleza de los centros ácidos de las zeolitas Al-UTD-1 obtenidas por síntesis directa mediante la descomposición del ADE ocluido en su interior a temperaturas en el rango 700-850°C, obteniéndose zeolitas con una acidez moderada. Por otro lado, el tratamiento de las zeolitas UTD-1 como silicato, borosilicato o aluminosilicato a altas temperaturas en H₂/N₂ y posteriormente con una disolución acuosa de Al(NO₃)₃ en condiciones hidrotermales, permite obtener sólidos con mayor número de centros ácidos y con una fortaleza ácida mucho mayor que las obtenidas mediante síntesis directa.

4.3.3 CONCLUSIONES

Como conclusión principal cabe destacar que se ha desarrollado la metodología para utilizar una nueva familia de compuestos orgánicos, las bases de fosfaceno, como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas. Estos compuestos presentan una gran flexibilidad estructural y composicional, siendo posible incorporar diferentes aminas como sustituyentes en su estructura. La gran estabilidad de estos compuestos en el medio de síntesis permite utilizar la base de fosfaceno recuperada de la síntesis de una zeolita como agente director de estructura en sucesivas síntesis, maximizando la producción de zeolita por mol de ADE.

La calcinación de los materiales sintetizados conduce a la obtención de zeolitas modificadas por especies oxidadas de fósforo, que quedan ocluidas en el interior de los canales y cavidades de los sólidos. El tratamiento de lavado de la zeolita calcinada con acetato amónico o el tratamiento a altas temperaturas en presencia de una corriente de H_2/N_2 de la zeolita original, permite eliminar total o parcialmente las especies de fósforo de los canales de las zeolitas, modificando sus propiedades texturales y ácidas.

1. Zeolita ITQ-47

- El uso de la base de fosfaceno P1 (ADE1) ha permitido sintetizar por primera vez en el laboratorio el análogo sintético de la zeolita natural boggsita, zeolita ITQ-47, siendo obtenida en un rango muy estrecho de composiciones.
- El estudio computacional de varios agentes directores de estructura indica que el compuesto que mejor se adapta a la estructura de la zeolita boggsita desde un punto de vista energético es la base de fosfaceno P1.
- Las zeolitas obtenidas y sometidas a diferentes tratamientos de descomposición del ADE y eliminación de fósforo, presentan una dependencia prácticamente lineal del volumen de microporo con la cantidad de fósforo presente en los sólidos. Esta tendencia tan acusada probablemente se deba a la ausencia de cavidades en el sistema de canales de la zeolita, de manera que las especies extra-red de fósforo se encuentran alojadas en los poros del material bloqueándolos parcialmente.
- La zeolita ITQ-47 cristaliza como borosilicato, pero mediante tratamientos post-síntesis es posible incorporar aluminio en su estructura, obteniéndose materiales con centros ácidos fuertes y permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.

2. Zeolita ITQ-45

- El uso de la base de fosfaceno P1 (ADE1) también ha permitido obtener un nuevo material zeolítico, denominado zeolita ITQ-45. La zeolita cristaliza en un rango muy estrecho de composiciones, existiendo una fuerte competencia en la cristalización de las zeolita ITQ-45 e ITQ-47.
- La estructura de la zeolita ITQ-45 ha sido resuelta mediante métodos directos *ab initio* utilizando datos obtenidos por tomografía de difracción de electrones automatizada (ATD). Su estructura está formada por un sistema de canales bidireccional de 8R x 10R que se cruzan formando cavidades.
- La zeolita ITQ-45 utilizando el ADE1 como agente director de estructura cristaliza únicamente como germanoborosilicato, pero mediante tratamientos post-síntesis es posible incorporar aluminio en su estructura, obteniéndose materiales con centros ácidos relativamente fuertes y permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.

3. Zeolita UTD-1

- El uso de la base de fosfaceno P2 (ADE2) ha permitido desarrollar una nueva ruta para obtener la zeolita UTD-1 en forma silicato y borosilicato, así como, obtener por primera vez la zeolita UTD-1 como aluminosilicato mediante síntesis directa.
- La calcinación de la zeolita UTD-1 genera especies fosfato extra-red que bloquean los canales unidireccionales de la zeolita. La eliminación de dichas especies mediante lavado con acetato amónico permite eliminar las especies de fósforo en su totalidad. Sin embargo, no mejora la capacidad de adsorción de la zeolita. El tratamiento térmico del sólido en presencia de una corriente de H_2/N_2 permite descomponer el ADE y eliminar de forma controlada el fósforo de los canales de la zeolita modificando la capacidad de adsorción de los sólidos. El tratamiento de la zeolita UTD-1 a 850°C en presencia de H_2/N_2 ha permitido obtener los valores de volumen de microporo más altos descritos hasta la fecha.
- Las zeolitas UTD-1 en forma de aluminosilicato obtenidas mediante síntesis directa o a través de tratamientos post-síntesis, presentan centros ácidos relativamente fuertes, permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Breck D. W. *Recent Advances in Zeolite Science, Vol. 101*, American Chemical Society, **1974**, 1-19.
- [2] J. Jiang, J. Yu, A. Corma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, **2010**, 3120-3145.
- [3] Z. Wang, J. Yu, R. Xu. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, **2012**, 1729-1741.
- [4] M. E. Davis. *Nature (London)*, **417**, **2002**, 813-821.
- [5] S. I. Zones. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **144**, **2011**, 1-8.
- [6] G. Bellussi, A. Carati, R. Millini. *Industrial Potential of Zeolites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 449-491.
- [7] C. Perego, A. Carati. *Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis*, Transworld Research Network, **2008**, 357-389.
- [8] J. Weitkamp. *Solid State Ionics*, **131**, **2000**, 175-188.
- [9] G. Busca. *Chem. Rev.*, **107**, **2007**, 5366-5410.
- [10] J. Scherzer, J. L. Bass. *J. Catal.*, **46**, **1977**, 100-108.
- [11] N. Y. Chen, T. O. Mitchell, D. H. Olson, B. P. Peprine. *Product R&D*, **16**, **1977**, 247-252.
- [12] J. Scherzer, R. E. Ritter. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **17**, **1978**, 219-223.
- [13] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero. *J. Catal.*, **237**, **2006**, 267-277.
- [14] X. Wang, W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **151**, **2012**, 99-106.
- [15] J. A. Lercher, G. Rumpplmayr. *Appl. Catal.*, **25**, **1986**, 215-222.
- [16] H. Vinek, G. Rumpplmayr, J. A. Lercher. *J. Catal.*, **115**, **1989**, 291-300.
- [17] G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Yang, Q. Chen, Y. Tang. *J. Catal.*, **248**, **2007**, 29-37.
- [18] E. Janiszewska, A. Macario, J. Wilk, A. Aloise, S. Kowalak, J. B. Nagy, G. Giordano. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **182**, **2013**, 220-228.
- [19] H. P. Rieck, H. Litterer DE3333124A1, **1985**.
- [20] A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache. *Zeolites*, **13**, **1993**, 454-461.
- [21] B. Marler, P. Daniels, J. Sañé i Muné. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **64**, **2003**, 185-201.
- [22] D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, C. E. Kliewer, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C. J. Gilmore. *Chem. Mater.*, **20**, **2008**, 5325-5331.
- [23] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 8862-8867.
- [24] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, **2008**, 16482-16483.
- [25] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Jiang, M. Afeworki, D. L. Dorset, S. L. Soled, K. G. Strohmaier. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**, **2010**, 13997-14002.
- [26] Qian Kun, Song Xiao-Wei, Xu Da, L. Ji-Yang. *Chem. J. Chinese U.*, **33**, **2012**, 2141-2145.
- [27] M. Hernández-Rodríguez, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, **2012**, 13232-13235.
- [28] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis. *Science*, **336**, **2012**, 1684-1687.
- [29] R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W.

- Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G.-Z. Ji, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. Walz. *Liebigs Annalen*, 1996, **1996**, 1055-1081.
- [30] K. Issleib, M. Lischewski. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **3**, **1973**, 255-266.
- [31] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz. *Chem. Ber.*, **127**, **1994**, 2435-2454.
- [32] R. Schwesinger, R. Link, P. Wenzl, S. Kossek, M. Keller. *Chem. Eur. J.*, **12**, **2006**, 429-437.
- [33] Y. Kondo. *Phosphazene: Preparation, Reaction and Catalytic Role*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, 145-185.
- [34] D. Dari.
- [35] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M. E. Davis. *Microporous Mater.*, **7**, **1996**, 261-270.
- [36] F. J. Llopis, G. Sastre, A. Corma. *J. Catal.*, **227**, **2004**, 227-241.
- [37] J. M. Serra, E. Guillon, A. Corma. *J. Catal.*, **227**, **2004**, 459-469.
- [38] R. W. T. Donald G. Howard, Joseph V. Smith, Gerald L. Klein. *Am. Mineral.*, **75**, **1990**, 1200-1204.
- [39] E. Galli, S. Quartieri, G. Vezalini, A. Alberti. *Eur. J. Mineral.*, **7**, **1995**, 1029-1032.
- [40] M. Shannon, J. Casci, P. Cox, S. Andrews. *Nature (London)*, **353**, **1991**, 417-420.
- [41] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H.-X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis. *Science*, **262**, **1993**, 1543-1546.
- [42] R. F. Lobo, M. E. Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 3766-3779.
- [43] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 7820-7821.
- [44] C. W. Jones, S. I. Zones, M. E. Davis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, **1999**, 471-481.
- [45] D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane, Jr., C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern, S. C. Weston (Mobil Oil Corp., USA). US6049018A, **2000**.
- [46] D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra. *J. Phys. Chem. B*, **110**, **2006**, 2045-2050.
- [47] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Rius. *Nat. Mater.*, **2**, **2003**, 493-497.
- [48] M. Moliner, J. González, M. T. Portilla, T. Willhammar, F. Rey, F. J. Llopis, X. Zou, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, **2011**, 9497-9505.
- [49] S. Elomari, A. Burton, R. C. Medrud, R. Grosse-Kunstleve. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, **2009**, 325-333.
- [50] D. Xie, L. B. McCusker, C. Baerlocher. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, **2011**, 20604-20610.
- [51] M. Dodin, J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Elkaim, N. Bats. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, **2010**, 10221-10223.
- [52] J. J. Pluth, J. V. Smith. *Am. Mineral.*, **75**, **1990**, 501-507.
- [53] J. Rodríguez-Carvajal. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, **26**, **2001**, 12-19.
- [54] G. Horvath, K. Kawazoe. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, **1983**, 470-475.
- [55] M. Moliner, P. Serna, A. n. Cantín, G. n. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma. *J. Phys. Chem. C*, **112**, **2008**, 19547-19554.

- [56] R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey. *Science*, **330**, **2010**, 1219-1222.
- [57] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi. *Top. Catal.*, **9**, **1999**, 13-34.
- [58] S.-J. Hwang, C.-Y. Chen, S. I. Zones. *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 18535-18546.
- [59] C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, **2000**, 3091-3098.
- [60] L. Chen, M. Zhang, Y. Yue, C. Ye, F. Deng. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76**, **2004**, 151-156.
- [61] H. T. T. Tong, H. Koller. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **148**, **2012**, 80-87.
- [62] M. Hunger, E. Brunner. *NMR Spectroscopy, Vol. 4*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 201-293.
- [63] G. Caeiro, P. Magnoux, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, S. M. C. Menezes, A. F. Costa, H. S. Cerqueira. *Appl. Catal. A*, **314**, **2006**, 160-171.
- [64] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith. *Nature (London)*, **271**, **1978**, 512-516.
- [65] R. de Ruiter, J. C. Jansen, H. van Bekkum. *Zeolites*, **12**, **1992**, 56-62.
- [66] D. K. Simmons, R. Szostak, P. K. Agrawal, T. L. Thomas. *J. Catal.*, **106**, **1987**, 287-291.
- [67] Z. Gabelica, J.-L. Guth. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, **1989**, 81-83.
- [68] R. J. Argauer, D. H. Olson, G. R. Landolt (Mobil Oil Corp.). GB1161974A, **1969**.
- [69] T. Mathew, S. P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **129**, **2010**, 126-135.
- [70] C. Y. Chen, S. I. Zones (Chevron U.S.A. Inc., USA). WO2002022502A1, **2002**.
- [71] S. I. Zones, A. Benin, S. J. Hwang, D. Xie, S. Elomari, M. F. Hsieh. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, **2014**, 1462-1471.
- [72] M. Hunger. *Solid-State NMR Spectroscopy*, Springer Netherlands, **2010**, 65-105.
- [73] C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 5285-5291.
- [74] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **194**, **2003**, 153-167.
- [75] E. P. Parry. *J. Catal.*, **2**, **1963**, 371-379.
- [76] X. Liu. *Infrared and Raman Spectroscopy*, Springer Netherlands, **2009**, 197-222.
- [77] B. A. Aufdembrink, D. P. Dee, P. L. McDaniel, T. Mebrahtu, T. L. Slager. *J. Phys. Chem. B*, **107**, **2003**, 10025-10031.
- [78] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker Jr, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi. *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 4627-4634.
- [79] A. Jentys, G. Rumpelmayr, J. A. Lercher. *Appl. Catal.*, **53**, **1989**, 299-312.
- [80] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejwski, J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, **15**, **1995**, 576-582.
- [81] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *Chem. Eur. J.*, **11**, **2005**, 4983-4994.
- [82] J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, **2006**, 355-360.

- [83] J. C. Groen, T. Sano, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *J. Catal.*, 251, **2007**, 21-27.
- [84] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *J. Mater. Chem.*, 16, **2006**, 2121-2121.
- [85] M. Milina, S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Kenvin, J. Pérez-Ramírez. *J. Catal.*, 308, **2013**, 398-407.
- [86] A. Čimek, B. Subotić, I. Šmit, A. Tonejc, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro. *Microporous Mater.*, 8, **1997**, 159-169.
- [87] D. Verboekend, J. Perez-Ramirez. *Catal. Sci. Tech.*, 1, **2011**, 879-890.
- [88] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez. *J. Catal.*, 265, **2009**, 170-180.
- [89] J. C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A. M. Paulaime-van Donk, K. P. de Jong, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 10792-10793.
- [90] M. H. Rodríguez. Empleo de cationes fosfonio como agentes directores de estructura (ADE's) en la síntesis de zeolitas, Universidad Politécnica de Valencia **2014**.
- [91] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Crystallogr.*, 18, **1985**, 367-370.
- [92] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kuebel, M. T. Otten, D. Hubert. *Ultramicroscopy*, 107, **2007**, 507-513.
- [93] U. Kolb, T. Gorelik, M. T. Otten. *Ultramicroscopy*, 108, **2008**, 763-772.
- [94] J. Jiang, J. L. Jordá, J. Yu, L. A. Baumes, E. Mugnaioli, M. J. Díaz-Cabañas, U. Kolb, A. Corma. *Science* 333, **2011**, 1131-1134.
- [95] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacobozzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna. *J. Appl. Crystallogr.*, 40, **2007**, 609-613.
- [96] Z. Liu, Z.-X. Chen, W. Ding, G.-J. Kang, Z. Li. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 948, **2010**, 99-101.
- [97] C. S. Mark. E. Davis, Consuleo Montes, Juan Garces, Cyrus Crowder. *Nature (London)*, 331, **1988**, 698-699.
- [98] R. M. Dessau, J. L. Schlenker, J. B. Higgins. *Zeolites*, 10, **1990**, 522-524.
- [99] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler. *Nature (London)*, 352, **1991**, 320-323.
- [100] J. Su, Y. Wang, J. Lin, J. Liang, J. Sun, X. Zou. *Dalton Trans.*, 42, **2013**, 1360-1363.
- [101] Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 875-876.
- [102] K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, S. I. Zones. *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 40, **1995**, 296-297.
- [103] P. Wagner, M. Yoshikawa, K. Tsuji, M. E. Davis, P. Wagner, M. Lovallo, M. Taspatsis. *Chem. Commun.*, **1997**, 2179-2180.
- [104] A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, E. S. Vittoratos. *Chem. Eur. J.*, 9, **2003**, 5737-5748.
- [105] A. K. Cheetham, H. Fjellvg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 158.
- [106] Y. Zhou, H. Zhu, Z. Chen, M. Chen, Y. Xu, H. Zhang, D. Zhao. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 113, **2001**, 2224-2226.
- [107] K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 16035-16039.

- [108] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou. *Nature (London)*, 458, **2009**, 1154-1157.
- [109] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya. *Chem. Commun.*, **2004**, 1356-1357.
- [110] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner. *Nature (London)*, 443, **2006**, 842-845.
- [111] J. Jiang, J. L. Jorda, M. J. Díaz-Cabañas, J. Yu, A. Corma. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, **2010**, 4986-4988.
- [112] J. Jiang, Y. Yun, X. Zou, J. L. Jorda, A. Corma. *Chemical Science*, 6, **2015**, 480-485.
- [113] J. Martínez-Triguero, M. J. Díaz-Cabañas, M. A. Cambor, V. Fornes, T. L. M. Maesen, A. Corma. *J. Catal.*, 182, **1999**, 463-469.
- [114] Y. Sugi. *J. Jpn. Pet. Inst.*, 53, **2010**, 263-275.
- [115] S. I. Zones, C.-Y. Chen WO 9746486 **1997**.
- [116] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis. *Nature (London)*, 381, **1996**, 295-298.
- [117] T. L. M. Maesen, A. G. Gabrielov, C. M. Van Ballegoy, E. J. Creighton. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32, **1999**, 119-129.
- [118] 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.*, 119, **1997**, 8474-8484.
- [119] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**.
- [120] J. L. Schlenker, W. J. Rohrbaugh, P. Chu, E. W. Valyocsik, G. T. Kokotailo. *Zeolites*, 5, **1985**, 355-358.
- [121] R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S. I. Zones, M. E. Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, **1997**, 3732-3744.
- [122] T. Willhammar, X. Zou. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 228, **2013**, 11-27.
- [123] T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, E. J. Creighton. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 6242-6247.
- [124] B. Herreros, J. Klinowski. *J. Chem. Soc. B*, 91, **1995**, 1147-1154.
- [125] S. K. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam. *Catal. Today*, 63, **2000**, 291-295.
- [126] M. Salou, F. Kooli, Y. Kiyozumi, F. Mikamizu. *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 1476-1481.
- [127] P. A. Webb, C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp, **1997**.
- [128] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79, **2005**, 215-224.
- [129] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, **1996**, 1401-1407.
- [130] W. Farneth, R. Gorte. *Chem. Rev.*, 95, **1995**, 615-635.
- [131] C.-Y. Chen, S. I. Zones US0133870, **2003**.
- [132] S. I. Zones, C. Y. Chen US6103215, **2000**.

CAPÍTULO 5

SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO CATIONES
AMINOFOSFONIO COMO AGENTES
DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADE)

Zeolitas RTH, ITE, SSZ-36, ITQ-47, ITQ-46, ITQ-52 e ITQ-58

5.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha demostrado que es posible cristalizar zeolitas utilizando como agentes directores de estructura bases de fosfaceno. Por otro lado, los cationes tetraalquilfosfonio han demostrado ser buenos agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.^[1-5] Por esto se planteó llevar a cabo un estudio del uso de agentes directores de estructura que combinarasen propiedades de las bases de fosfaceno y de los cationes tetraalquilfosfonio.

Los cationes aminofosfonio son compuestos que presentan en su estructura enlaces P-N y P-C, por tanto son especies intermedias entre las bases de fosfaceno y los cationes tetraalquilfosfonio, que únicamente presentan enlaces P-N o P-C, respectivamente, en su estructura (Fig. 5.1).

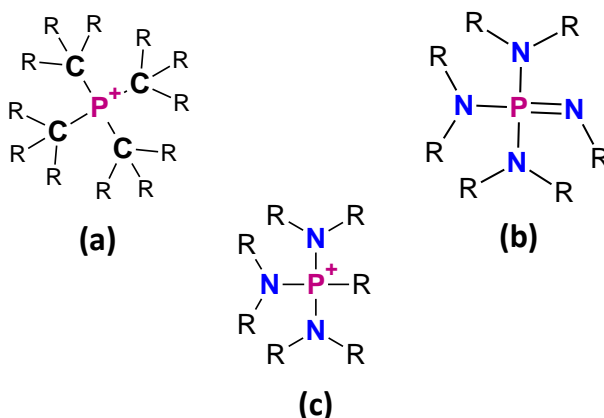


Fig. 5.1. Estructura de un catión tetraalquilfosfonio (a), una base de fosfaceno (b) y un catión aminofosfonio (c). (R corresponde a una cadena alquílica)

Los cationes aminofosfonio se prepararon mediante la alquilación de tris(dialquilamino)fosfinas comerciales, con halogenuros de alquilo, principalmente yoduros (Fig. 5.2).

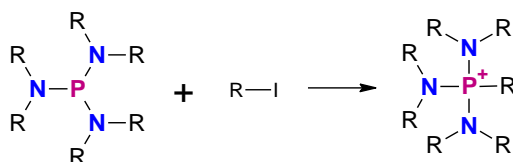


Fig. 5.2. Síntesis de un catión aminofosfonio mediante la alquilación de la aminofosfina correspondiente. (R es una cadena alquílica)

Se puede destacar que los cationes aminofosfonio (N-P⁺-C), isoelectrónicos con los iluros de Wittig (P⁺-C⁻), suelen utilizarse desprotonados (N-P=C) en la reacción de

Wittig como iluros heterosustituídos.^[6-7] Los compuestos aminofosfina descritos en la literatura normalmente presentan un enlace P-N y dos o tres enlaces P-C,^[8-9] siendo utilizados principalmente como ligandos en química organometálica.^[8-10]

Los cationes aminofosfonio empleados en este trabajo, por el contrario, presentan tres enlaces P-N y un enlace P-C. De manera que la hipótesis al inicio del trabajo fue que la descomposición del ADE durante el tratamiento térmico de la zeolita dará lugar primero a la ruptura del enlace P-N, permitiendo la formación de especies oxidadas de fósforo extra-red en las estructuras, al igual que ocurría en el caso de las bases de fosfaceno.

Por otro lado, los cationes aminofosfonio poseen una serie de características adecuadas para ser utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas:^[11]

- Presentan una relación carbono/carga adecuada.
- Es posible preparar estructuras lineales o ramificadas.
- Son estables en condiciones de síntesis.

5.2 PLANTEAMIENTO

Los cationes aminofosfonio, a pesar de ser conocidos como compuestos involucrados en la reacción de Wittig, no han sido utilizados como agentes directores de estructura (ADE) en la síntesis de zeolitas. Por tanto, en este trabajo será la primera vez que se describa su uso y propiedades como ADE en la síntesis de zeolitas.

El uso de estos compuestos como ADE complementa el estudio del uso de las bases de fosfaceno y cationes tetraalquilfosfonio en la obtención de zeolitas modificadas con especies de fósforo durante el proceso de cristalización.

Los cationes aminofosfonio no son compuestos comerciales, sin embargo se pueden preparar mediante la alquilación de aminofosfinas comerciales.^[12] En este trabajo se han preparado dos familias de compuestos, aminofosfonios monocatiónicos y dicatiónicos.

AMINOFOSFONIOS MONOCATIÓNICOS

Los compuestos aminofosfonio monocatiónicos utilizados en este trabajo (Fig. 5.3) presentan un átomo de P unido a tres N y un C. Los cationes son moléculas de pequeño tamaño y relativamente esféricas, de manera que a priori favorecerán la cristalización de zeolitas que presenten cavidades unidas a través de ventanas de poro pequeño,^[13] en las cuales no es posible incorporar átomos de P mediante tratamientos post-síntesis con ácido fosfórico, ya que las especies fosfato no pueden difundir a través de los anillos de 8R.

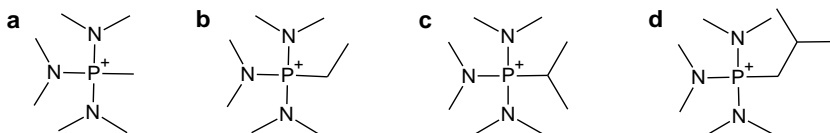


Fig. 5.3. Compuestos aminofosfonio monocatiónicos utilizados en este trabajo. Cationes tris(dimetilamino)metilfosfonio, ADE3 (a), tris(dimetilamino)etilfosfonio, ADE4 (b), tris(dimetilamino)isopropilfosfonio, ADE5 (c), tris(dimetilamino)sec-butilfosfonio, ADE6 (d).

AMINOFOSFONIOS DICATIÓNICOS

Los compuestos aminofosfonio dicatiónicos utilizados en este trabajo (Fig. 5.4) son análogos a los monocatiónicos, pero los dos átomos de P presentes en la moléculas se encuentran unidos entre sí a través de una cadena alquílica. Estos cationes presentan una estructura lineal, por lo que cabe esperar que las zeolitas formadas presenten canales de 10R, que permitan alojar a las cadenas alquílicas espaciadoras y que conecten cavidades suficientemente voluminosas que contendrán los extremos cargados

del ADE.^[14-15] La distancia entre cavidades puede ser modificada mediante el uso de cadenas alquílicas de diferente longitud entre átomos de P. Este método permitirá la incorporación de especies extra-red de P en zeolitas en las que, a pesar de ser posible la incorporación de P mediante tratamientos post-síntesis con ácido fosfórico, se pueden producir problemas de difusión de las fuentes de P, especialmente en el caso de las zeolitas que presentan canales unidireccionales de 10R.

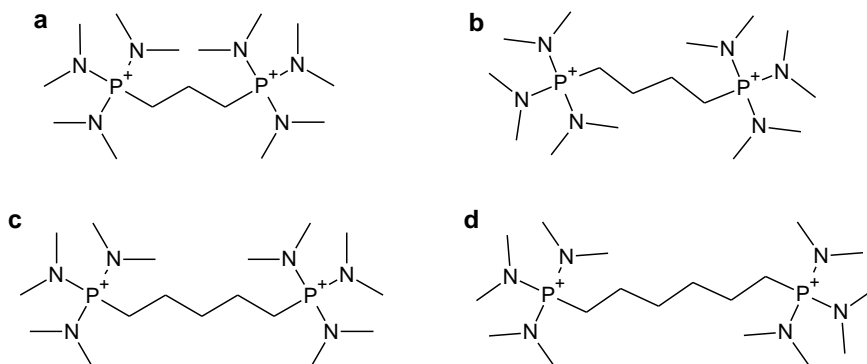


Fig. 5.4. Compuestos aminofosfonio dicatiónicos utilizados en este trabajo. Cationes *P,P*-bis[tris(dimetilamino)-1,3-propildifosfonio], ADE7 (a), *P,P*-bis[tris(dimetilamino)-1,4-butildifosfonio], ADE8 (b), *P,P*-bis[tris(dimetilamino)1,5-pentildifosfonio], ADE9 (c), *P,P*-bis[tris(dimetilamino)-1,6-hexildifosfonio], ADE10 (d).

5.3 RESULTADOS GENERALES

Los cationes aminofosfonio fueron utilizados como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas en un amplio rango de condiciones de cristalización y de composiciones de gel de síntesis. Los resultados obtenidos con cada uno de los ADE se detallarán más adelante, sin embargo podemos resumir los resultados de la siguiente forma:

AMINOFOSFONIOS MONOCATIÓNICOS

➤ Los compuestos aminofosfonio monocatiónicos ADE3, ADE4 y ADE5, presentan una estructura y un volumen muy similar, así que no sorprende el hecho de que con estos tres ADEs se hayan obtenido zeolitas de la familia RTH/ITE, su intercrecimiento SSZ-36, o la zeolita STF la cual está muy relacionada con los anteriores materiales y suele competir durante la síntesis con las zeolitas RTH e ITE.^[16]

➤ El compuesto aminofosfonio monocatiónico ADE6, más voluminoso que los anteriores, y que fue preparado como catión aminofosfonio análogo a la base de fosfaceno P1 (ADE1), dió lugar a la cristalización de la zeolita ITQ-47 en un estrecho rango de composiciones, al igual que la base de fosfaceno P1 (ADE1).

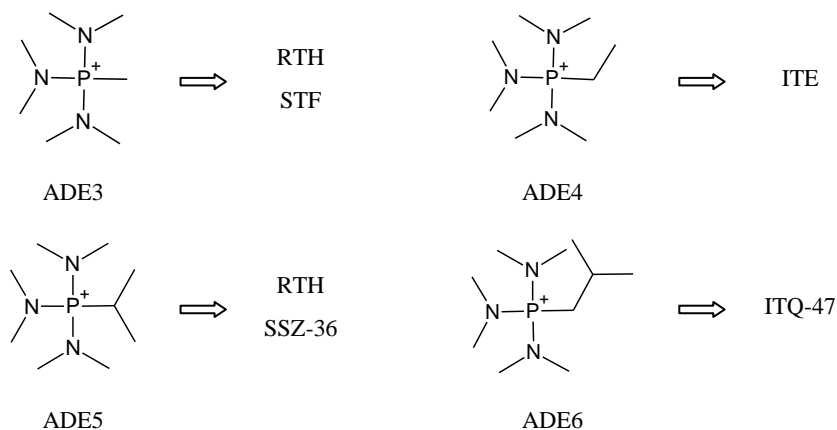


Fig. 5.5. Zeolitas obtenidas empleando aminofosfonios monocatiónicos como ADE.

AMINOFOSFONIOS DICATIÓNICOS

➤ Los compuestos aminofosfonio dicatiónicos ADE7 y ADE10 no produjeron ninguna fase cristalina en ninguna de las condiciones estudiadas.

➤ El compuesto aminofosfonio ADE8 condujo a la cristalización de tres materiales zeolíticos, dos nuevas zeolitas, ITQ-52 e ITQ-58, y un intercrecimiento de la familia STF/SFF, que denominaremos zeolita ITQ-46.

➤ El compuesto aminofosfonio ADE9 permitió obtener nuevamente la zeolita ITQ-46.

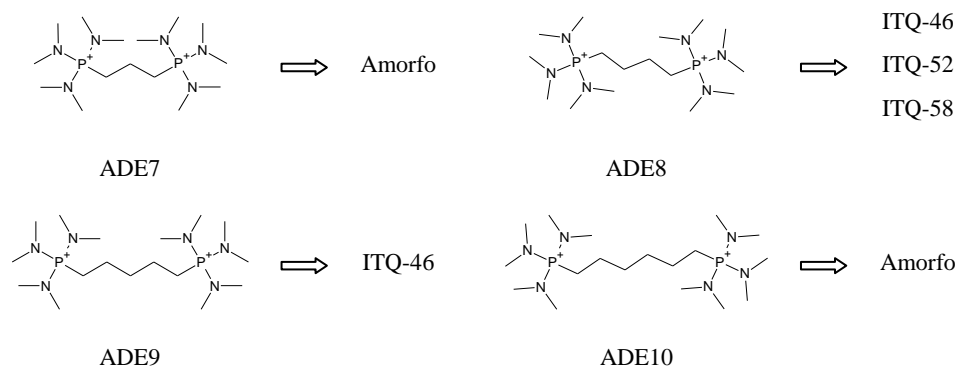


Fig. 5.6. Zeolitas obtenidas empleando aminofosfonios dicatiónicos como ADE.

5.3.1 AMINOFOSFONIOS MONOCATIÓNICOS

5.3.1.1 ZEOLITA RTH

5.3.1.1.1 Introducción

La zeolita RTH fue obtenida por primera vez por Gies et al. en 1995 como borosilicato (RUB-13) utilizando una mezcla de aminas (etilendiamina y 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina) como agentes directores de estructura.^[17] En 2000 Zones et al. cristalizaron la zeolita RTH como aluminosilicato (SSZ-50) utilizando como ADE un amonio bicíclico.^[18-19] En 2007 Burton et al. encontraron un nuevo ADE para llevar a cabo la síntesis de la zeolita RTH, en este caso como pura sílice en medio fluoruro, mientras estudiaban las condiciones de síntesis de la nueva zeolita SSZ-73 (SAS).^[20-21]

Estos métodos de síntesis en general requieren largos tiempos de cristalización y emplean como ADE compuestos orgánicos cuyas síntesis son extremadamente laboriosas. En los últimos años se ha investigado la síntesis de zeolitas en ausencia de ADE, utilizando semillas de zeolitas obtenidas por los métodos tradicionales como siembra en el proceso de cristalización.^[22-26] En 2009, Tatsumi et al. cristalizaron la zeolita RTH en forma borosilicato en ausencia de ADE.^[27]

Aunque se han logrado enormes avances, la zeolita RTH en general cristaliza utilizando ADEs cuya síntesis es muy laboriosa. Por otro lado, la zeolita en forma aluminosilicato es sintetizada en un estrecho rango de composiciones, obteniéndose sólidos con valores de relación Si/Al mayores a 50.^[28]

En este trabajo se ha comprobado que los cationes aminofosfonio permiten la síntesis de la zeolita RTH con un amplio rango de composiciones, obteniéndose además la zeolita modificada con especies de fósforo extra-red que quedan alojadas en el interior de las cavidades del sólido, lo cual no es posible obtener mediante tratamientos post-síntesis.

5.3.1.1.2 Estructura de la zeolita RTH

La estructura de la zeolita RTH se puede describir a partir de la caja $[4^45^4]$ formada por 12 tetraedros (Fig. 5.7a). Esta unidad se conecta a la unidad adyacente compartiendo un anillo de 4 miembros (4R), de manera que una unidad $[4^45^4]$ queda girada 180° en el eje a respecto de la anterior, formando cadenas a lo largo del eje a (Fig. 5.7b). Estas cadenas están interconectadas a través de oxígenos puente a lo largo del eje $[001]$ dando lugar a láminas (Fig. 5.7c). Las láminas se conectan a través de oxígenos puente a lo largo del eje $[010]$ para formar la red tridimensional de la zeolita (Fig. 5.7d). La intersección de los canales de 8 miembros genera una caja $[4^65^86^48^4]$ formada por 22 tetraedros, que es una cavidad de gran volumen vacío (Fig. 5.7e).^[17]

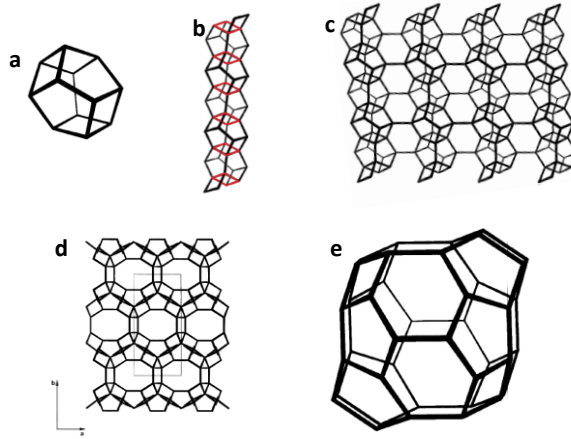


Fig. 5.7. Estructura de la zeolita RTH. (a) caja $[4^4 5^4]$, (b) cadenas formadas por las cajas $[4^4 5^4]$ a lo largo del eje $[100]$, (c) láminas de cadenas a lo largo del eje $[001]$, (d) proyección de la estructura de la zeolita RTH a lo largo del eje $[001]$ y (e) caja $[4^6 5^8 6^4 8^4]$ formada por la intersección de los canales de 8 miembros.

La estructura de la zeolita RTH presenta un canal con aperturas a través de anillos ovalados de 8 miembros a lo largo del eje $[001]$ (Fig. 5.8a) con una apertura de poro de $2.5 \times 5.6 \text{ \AA}$ (Fig. 5.9a), mientras que el canal de 8 miembros a lo largo del eje $[100]$ (Fig. 5.8b) es prácticamente circular con un tamaño de poro de $3.8 \times 4.1 \text{ \AA}$ (Fig. 5.9b). La zeolita RTH no presenta canales a lo largo del eje $[010]$ (Fig. 5.8c). Siendo, por tanto, una zeolita bidireccional de poro pequeño.

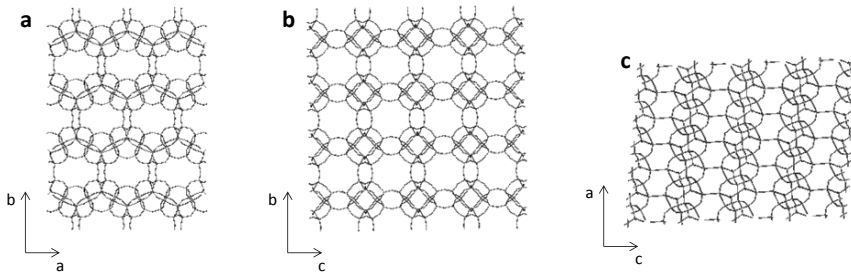


Fig. 5.8. Proyecciones espaciales de la estructura de la zeolita RTH a lo largo del eje $[001]$ (a), a lo largo del eje $[100]$ (b) y a lo largo del eje $[010]$ (c).

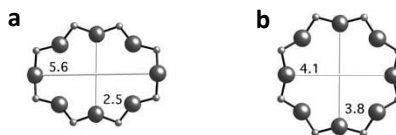


Fig. 5.9. Canales de 8 miembros de la zeolita RTH a lo largo de los ejes $[001]$ (a) y $[100]$ (b).

La zeolita RTH presenta una simetría monoclinica, perteneciente al grupo espacial $C2/m$ (no 12) con los siguientes parámetros de red para el material pura sílice:

$$a = 9.762 \text{ \AA} \quad b = 20.530 \text{ \AA} \quad c = 9.996 \text{ \AA} \quad \beta = 96.897^\circ$$

El número de posiciones cristalográficas de los átomos de silicio independientes, así como su multiplicidad se indican en la Tabla 5.1.^[29]

Tabla 5.1. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de Si de la zeolita RTH silicato.

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
Si1	0.0066	0.3183	0.3436	8
Si2	0.4157	0.0766	0.1214	8
Si3	0.2571	0.2673	0.2165	8
Si4	0.1589	0.1514	0.0121	8

5.3.1.1.3 Estudio de las condiciones de síntesis

La zeolita RTH ha sido obtenida utilizando los compuestos ADE3 y ADE5 como agentes directores de estructura. En la Tabla 5.2 se resumen los resultados obtenidos en la síntesis de zeolitas utilizando ADE3 y ADE5.

Tabla 5.2. Fases cristalinas obtenidas utilizando los compuestos ADE3 y ADE5 como agentes directores de estructura.

		ADE3	ADE5
Composición del gel de síntesis*	Si		
	Si/Ge=5		
	Si/B=50		
	Si/B=20		
	Si/Al=50		
	Si/Al=20		
	Si/Ga=50		
SSZ-36	RTH	STF	RTH+STF

*Todas las síntesis se llevaron a cabo en medio básico, a 135°C y 7-30 días de cristalización, usando un gel de síntesis $\text{SiO}_2 : x \text{T}^{\text{IV}}\text{O}_2 : y \text{T}^{\text{III}}\text{O}_3 : 0.4 \text{ ADE} : 10 \text{ H}_2\text{O}$, donde x e y tomarán los valores adecuados para dar lugar a las relaciones mostradas en la tabla.

Compuesto ADE3

La zeolita STF y la familia de zeolitas RTH/ITE compiten frecuentemente en la síntesis de materiales. Burton et al. llevaron a cabo un estudio sobre la relación existente entre la selectividad a una de estas fases y las interacciones de los ADEs con las zeolitas mediante modelado molecular^[30] y observaron que para varios ADEs la fase más estable obtenida era la zeolita RTH/ITE. Sin embargo, experimentalmente la fase RTH/ITE cristalizaba sólo con altos contenidos en aluminio, mientras que la fase STF se favorece a menores concentraciones de heteroátomo. La zeolita STF presenta una densidad de red mayor que las zeolitas RTH/ITE,^[29] por lo que es una fase termodinámicamente más estable. Así, la zeolita STF cristalizará preferentemente al usar un ADE que no presente un claro efecto director hacia la familia RTH/ITE. Por tanto, el ADE3 parece ser de este tipo de moléculas, ya que en el caso del material puramente silíceo se obtiene preferentemente la zeolita STF (Fig. 5.10a). Al incorporar germanio al gel de síntesis se obtienen mezclas de las fases RTH y STF (Fig. 5.10b), mientras que al incorporar heteroátomos trivalentes (B, Al, Ga) en el gel de síntesis, generalmente se obtiene la zeolita RTH pura (Fig. 5.10c,d,e).

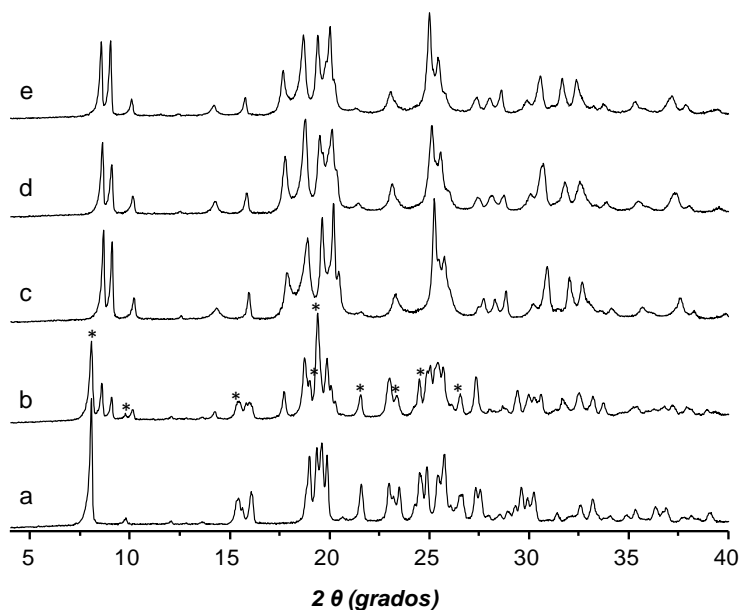


Fig. 5.10. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas obtenidas utilizando el ADE3. a) STF silicato, b) mezcla RTH/STF germanosilicato, c) RTH borosilicato, d) RTH aluminosilicato, e) RTH galosilicato. (* indican los picos característicos a la zeolita STF, el resto corresponden a la zeolita RTH).

Los análisis químicos en forma de relaciones molares de los sólidos obtenidos empleando el ADE3 se recogen en la Tabla 5.3. Las muestras a y b, que corresponden a las zeolitas STF y la mezcla de zeolita STF y RTH presentan un contenido en fósforo (<1.9%), considerablemente menor al obtenido en las zeolitas RTH (~2.7%). La cantidad de P presente en el sólido está determinada por el número de moléculas de ADE que pueden alojarse en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas, y es por tanto dependiente de la estructura y volumen vacío del material.

Por otro lado, el grado de incorporación de heteroátomos en la zeolita está limitado por el contenido de ADE presente en los canales y cavidades del sólido. Así, el grado máximo teórico de sustitución de Si por B, Al o Ga será el correspondiente a una relación $P/T^{III}=1$, donde $T^{III} = (B + Al + Ga)$, ya que todas las cargas negativas generadas en la estructura debido a la incorporación de elementos trivalentes se encontrarían compensadas por moléculas de agente director de estructura (Tabla 5.3c y e). La incorporación de Al hasta una relación P/Al cercana a 1 condujo a la cristalización de una mezcla de RTH y STF, mientras que al incorporar una cantidad menor del heteroátomo (Si/Al=36.3, P/Al=2.4) se obtuvo la zeolita RTH.

Tabla 5.3. Análisis químicos de los sólidos obtenidos utilizando el ADE3.

	Zeolita	Si/Ge	Si/B	Si/Al	Si/Ga	Si/P	P/(B+Al+Ga)	P (%peso)
a	STF	-	-	-	-	17.0	-	1.55
b	RTH + STF	4.9	-	-	-	16.1	-	1.86
c	RTH	-	17.2	-	-	15.8	1.1	2.72
d	RTH	-	-	36.3	-	15.5	2.4	2.74
e	RTH	-	-	-	16.9	15.8	1.1	2.46

Compuesto ADE5

El uso del compuesto ADE5 permite la cristalización de la zeolita RTH como silicato, germanosilicato y borosilicato (Fig. 5.11a,b,c). En este caso, al incorporar Al o Ga al sólido no se obtiene la fase RTH pura, sino la zeolita SSZ-36 que es un intercrecimiento de RTH e ITE, que se describirá más adelante (Fig. 5.11d,e).

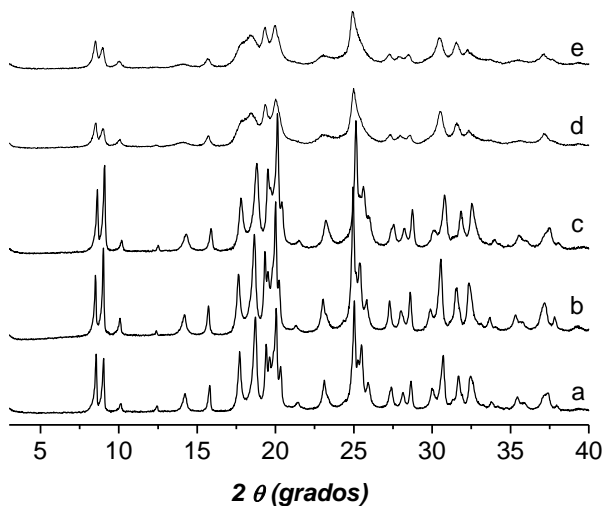


Fig. 5.11. Diagramas de difracción de rayos X de las fases obtenidas utilizando el ADE5. a) RTH silicato, b) RTH germanosilicato, c) RTH borosilicato, (d) SSZ-36 aluminosilicato y (e) SSZ-36 galosilicato.

Los análisis químicos de los sólidos obtenidos utilizando el ADE5 se recogen en la Tabla 5.4. El contenido en fósforo es muy similar para todas las muestras independientemente del grado de intercrecimiento RTH/ITE. Como en el caso anterior, el valor máximo de incorporación de elementos trivalentes en la zeolita se encuentra fijado por la relación $P/(B+Al+Ga) = 1$.

Tabla 5.4. Análisis químicos de los sólidos obtenidos utilizando el ADE5.

	Zeolita	Si/Ge	Si/B	Si/Al	Si/Ga	Si/P	P/(B+Al+Ga)	P (%peso)
a	RTH	-	-	-	-	14.0	-	2.87
b	RTH	9.5	-	-	-	13.6	-	2.48
c	RTH	-	36.5	-	-	14.2	2.6	2.78
d	SSZ-36	-	-	17.2	-	14.2	1.21	2.80
e	SSZ-36	-	-	-	39.4	16.1	2.45	2.56

Los análisis químicos de las zeolitas RTH descritas en este trabajo indican que la zeolita RTH cristaliza con 2 moléculas de ADE por celda unidad, es decir, una molécula de ADE por cavidad, independientemente del ADE empleado (ADE3 o ADE5).

Por lo tanto,

- tras la calcinación quedará un P/cavidad
- el contenido máximo de T(III) (Al,B,Ga) es de un elemento trivalente por cavidad

Las zeolitas RTH en forma borosilicato sintetizadas utilizando el ADE3 y el ADE5 presentan unos patrones de difracción de rayos X muy similares, sin embargo, la morfología y tamaño de los cristales de la zeolita RTH dependen notablemente del ADE utilizado en su síntesis (Fig. 5.12). La zeolita RTH obtenida con el ADE3 crece en forma de láminas rectangulares apiladas de aproximadamente 14 x 5 μm , mientras que la zeolita RTH obtenida con el ADE5 crece formando cristales de formas más redondeadas de menor tamaño (4 x 2.5 μm).

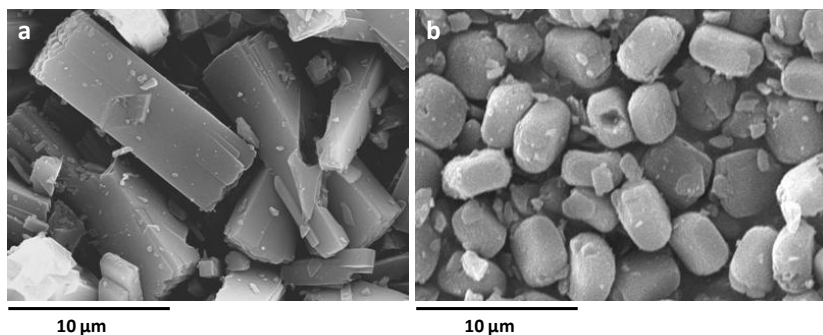


Fig. 5.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita RTH en forma borosilicato en medio básico obtenida utilizando el ADE3 (a) y el ADE5 (b).

5.3.1.1.4 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita RTH

Las condiciones en las cuales se lleva a cabo la síntesis de los materiales (elevada temperatura y pH) podría producir la descomposición de los agentes directores de estructura. La estabilidad de los compuestos ADE3 y ADE5 durante la síntesis de las zeolitas fue estudiada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P y por análisis químico.

Estabilidad del compuesto ADE3 durante la síntesis de la zeolita RTH

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita RTH sintetizada utilizando el ADE3, presenta una resonancia a 59 ppm, un desplazamiento idéntico al observado en el espectro de ^{31}P RMN del ADE3 disuelto en CD_3CN (Fig. 5.13). Igualmente, las resonancias obtenidas en el espectro de ^{13}C MAS-RMN correspondientes al ADE3

localizado en el interior de los poros de la zeolita RTH, son muy similares a las observadas para el ADE3 en disolución. Adicionalmente, las relaciones P/N y C/N obtenidas para la zeolita RTH son muy similares a las esperadas según la composición del ADE3 y al resultado experimental para el ADE3 puro (Tabla 4.17). Estos resultados indican que el ADE3 incorporado al material zeolítico no sufre transformación alguna durante el proceso de cristalización de la zeolita RTH.

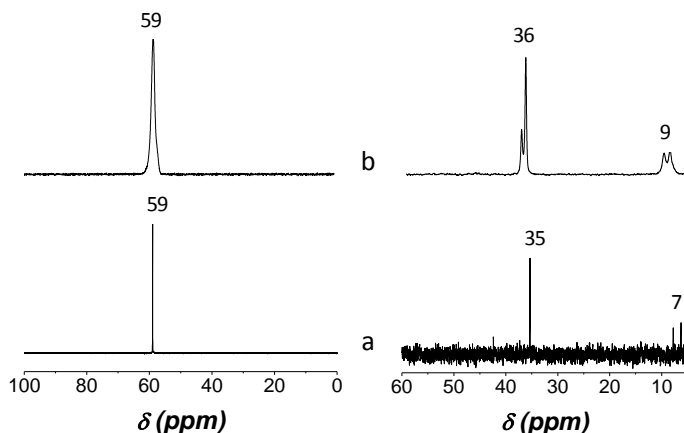


Fig. 5.13. Espectros de ³¹P RMN (izquierda) y ¹³C RMN (derecha) del ADE3 en CD₃CN (a) y de la zeolita RTH original (b).

Tabla 5.5. Análisis químicos del ADE3 y de la zeolita RTH.

	Valores teóricos	ADE3	Zeolita RTH
P/N	0.33	0.33	0.35
C/N	2.33	2.39	2.44

Por tanto, el ADE3 es un compuesto orgánico suficientemente estable para dar lugar a la cristalización de zeolitas, manteniéndose intacta la estructura del ADE que se incorpora en el sólido. Al igual que en el caso de las bases de fosfaceno P1 y P2 descritas en el capítulo anterior de la presente tesis doctoral, se realizó un estudio de la estabilidad del exceso de ADE añadido en el gel de síntesis. En este caso, el espectro de ³¹P RMN de las aguas de lavado recuperadas tras una síntesis de zeolita RTH utilizando el ADE3 a 150°C durante 10 días, presenta dos resonancias correspondientes al ADE3 (59 ppm) y a un producto de descomposición (20 ppm) no identificado que aparece en mayor concentración que el ADE3 en las aguas de lavado indicando por tanto, que no es posible su reutilización como ADE en una segunda síntesis de zeolita (Fig. 5.14).

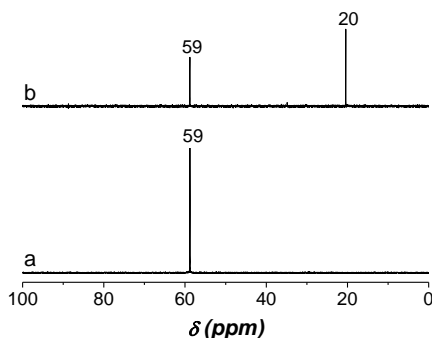


Fig. 5.14. Espectro de ^{31}P RMN del ADE3 en CD_3CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita RTH en D_2O (b).

Estabilidad del compuesto ADE5 durante la síntesis de la zeolita RTH

Los espectros de RMN de ^{13}C y ^{31}P del compuesto ADE5 disuelto en CD_3CN y de la zeolita RTH original, confirman, al igual que en el caso del ADE3, que el ADE5 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita (Fig. 5.15). Así, en el espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita RTH se observan dos resonancias muy estrechas centradas a 65 y 68 ppm, muy similares a la señal obtenida en el espectro de ^{31}P RMN del ADE5 a 65 ppm. La presencia de dos señales en esta región se ha atribuido a que el ADE5 se sitúa en diferentes entornos cristalinos en las cavidades de la zeolita RTH, no observándose resonancias asignadas a compuestos de descomposición del ADE5. Por otro lado, el espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita RTH presenta tres resonancias desdobladas a los mismos desplazamientos que las obtenidas para el ADE5 en disolución. Los análisis químicos del ADE5 y de la zeolita RTH indican relaciones P/N y N/C muy similares (Tabla 5.6), confirmando la estabilidad del ADE5 incorporado a la zeolita durante su cristalización.

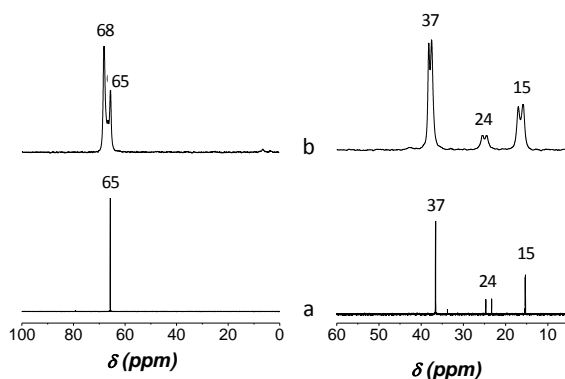


Fig. 5.15. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE5 en CD_3CN (a) y de la zeolita RTH original (b).

Tabla 5.6. Análisis químicos del ADE5 y de la zeolita RTH.

	Valores teóricos	ADE5	Zeolita RTH
P/N	0.33	0.32	0.32
C/N	3.00	3.03	3.04

El ADE5 es un compuesto orgánico suficientemente estable para dar lugar a la cristalización de zeolitas, manteniéndose intacta la estructura del ADE incorporado en el sólido. Sin embargo, el espectro de ^{31}P RMN de las aguas de lavado recuperadas tras una síntesis de zeolita RTH a 150°C durante 7 días, presenta dos resonancias, una correspondiente al ADE5 (65 ppm) y la segunda a un producto de descomposición no identificado (49 ppm), indicando que se produce una descomposición parcial del ADE5 añadido en exceso en el gel de síntesis. Por tanto, no es posible su reutilización como ADE en una segunda síntesis (Fig. 5.16).

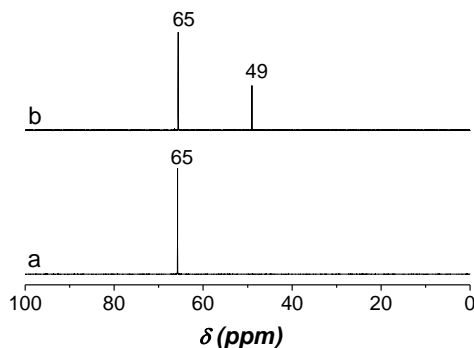


Fig. 5.16. Espectro de ^{31}P RMN del ADE5 en CD_3CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita RTH en D_2O (b).

5.3.1.1.5 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita RTH

La descomposición térmica del agente director de estructura fosforado localizado en las cavidades de la zeolita RTH durante el proceso de activación de la zeolita, genera especies oxidadas de fósforo que quedan alojadas en los poros y cavidades de la zeolita. Estas especies de P pueden bloquear parcialmente los canales de la zeolita, modificando sus propiedades texturales.

Las zeolitas RTH pura sílice sintetizadas utilizando el ADE5 fueron sometidas a diferentes tratamientos con el fin de descomponer el ADE y eliminar de forma controlada el P presente en el interior de los canales manteniendo la cristalinidad de la zeolita (Fig. 5.17 y Tabla 5.7).

- Calcínación en aire a 700°C (Si-RTHca700). La cristalinidad de la zeolita RTH no se ve afectada durante la calcínación, produciéndose la oxidación total del ADE y quedando todo el fósforo presente en la zeolita original como especies fosfato en el interior de los canales de la zeolita RTH, mientras que el C, N e H son eliminados completamente.
- Tratamiento de la zeolita calcínada en aire a 700°C y lavado posterior con una disolución acuosa de NH₄Ac (Si-RTHca700lv). El lavado de la zeolita calcínada con una disolución acuosa de NH₄Ac ha sido previamente utilizado en este trabajo de tesis para llevar a cabo la eliminación de las especies fosfato formadas durante la descomposición del ADE tras el tratamiento a altas temperaturas. Sin embargo, la zeolita RTH es un material de poro pequeño, por lo que las especies fosfato no pueden difundir a través de los canales de 8R de la zeolita, de manera que este tratamiento conduce a la amorfización parcial del sólido (Fig. 5.17b). Los análisis químicos indican que la mayor parte del P original permanece en el sólido (Tabla 5.7), probablemente las especies fosfato atrapadas en las cavidades de la zeolita, forman ácido fosfórico durante el tratamiento de lavado, el cuál solubiliza parcialmente la zeolita destruyendo la estructura cristalina del sólido.
- Tratamiento de la zeolita en una corriente de H₂/N₂ a 600, 700 y 800°C (Si-RTHcH600, Si-RTHcH700 y Si-RTHcH800). El tratamiento de la zeolita original a altas temperaturas en una corriente de H₂/N₂, conduce a la descomposición del ADE evitando la formación de especies oxidadas de fósforo, lo que permite una eliminación parcial de las especies de P en forma de fosfinas de pequeño tamaño, no observándose destrucción de la estructura cristalina. El contenido en P de la zeolita disminuye a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico.

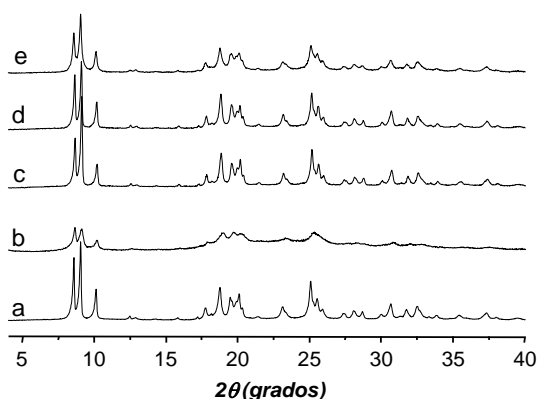


Fig. 5.17. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Si-RTHca700 (a), Si-RTHca700lv (b), Si-RTHcH600 (c), Si-RTHcH700 (d) y Si-RTHcH800 (e).

Tabla 5.7. Condiciones de los tratamientos, análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas RTH silicato.

Muestra	Tratamiento	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
Si-RTHca700	700°C, aire	2.87	523.9	0.246
Si-RTHca700lv	700°C, aire + NH ₄ Ac 3M 90°C	2.52	237.0	0.084
Si-RTHcH600	600°C, H ₂ /N ₂	1.46	535.2	0.258
Si-RTHcH700	700°C, H ₂ /N ₂	1.23	548.9	0.265
Si-RTHcH800	800°C, H ₂ /N ₂	0.61	529.4	0.251

El tratamiento de la zeolita RTH a altas temperaturas en una corriente de H₂/N₂ permite la descomposición del ADE junto con la eliminación parcial y de forma controlada del P presente en el sólido. Obteniéndose la mayor capacidad de adsorción para la zeolita Si-RTHcH700 (Fig. 5.18). El tratamiento de la zeolita RTH a 800°C a pesar de eliminar mayor cantidad de P del sólido, parece producir una pequeña pérdida de cristalinidad atribuida a las altas temperaturas empleadas. Por lo que la temperatura óptima para llevar a cabo la descomposición del ADE y la eliminación del P se encuentra alrededor de 700°C. La zeolita Si-RTHca700lv no se ha incluido en la comparación de las isotermas de adsorción (Fig. 5.18) debido a la presencia de sólido amorfo en esta muestra.

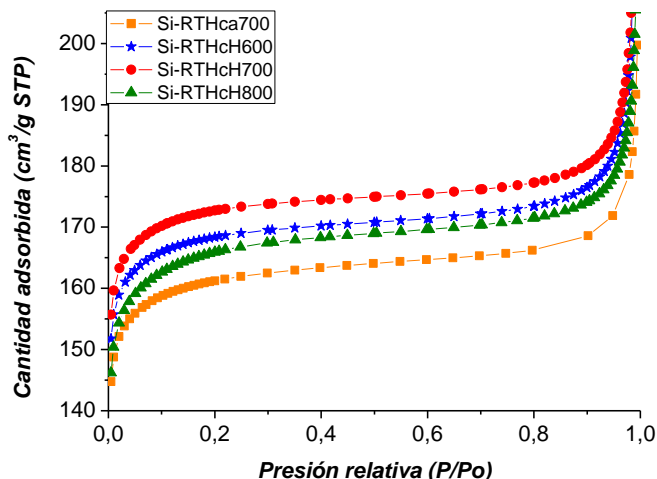


Fig. 5.18. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de las zeolitas Si-RTHca700 (■), Si-RTHcH600 (★), Si-RTHcH700 (●) y Si-RTHcH800 (▲). (*Se ha representado el rango de adsorción entre 140-205 m²/g para evidenciar las diferencias entre las muestras).

5.3.1.2 ZEOLITA ITE

5.3.1.2.1 Introducción

La zeolita ITE es el otro polimorfo puro de la familia del intercrecimiento de materiales RTH/ITE. La zeolita ITQ-3 (ITE) fue preparada por primera vez en 1997 por Cambor et al. como silicato y aluminosilicato utilizando como ADE un amonio bicíclico.^[31-32] Posteriormente Valtchev et al. obtuvieron el aluminosilicato Mu-14 (ITE) utilizando un ADE tricíclico en un estrecho rango de condiciones de síntesis.^[33]

La zeolita ITE suele cristalizar impurificada con otras fases como RTH,^[16] IFR^[33] o STF.^[30] En este trabajo se ha encontrado que los cationes aminofosfonio permiten obtener la zeolita ITE pura en un amplio rango de composiciones.

5.3.1.2.1 Estructura de la zeolita ITE

La estructura de la zeolita ITE, al igual que la estructura de la zeolita RTH, se puede describir a partir de la caja $[4^45^4]$ formada por 12 tetraedros (Fig. 5.19a). Esta unidad se une a la adyacente a través de anillos de 4 miembros con una rotación de 180° en el eje c (Fig. 5.19b). Las cadenas están conectadas a través de oxígenos puente a lo largo del eje $[001]$ dando lugar a láminas (Fig. 5.20a). La diferencia entre la zeolita RTH e ITE radica en la unión de dichas cadenas. En la zeolita RTH las cadenas se encuentran unidas a través de una simple traslación, de manera que en la lámina se genera un centro de inversión (Fig. 5.20a), mientras que en el caso de la zeolita ITE, las sucesivas cadenas se encuentran unidas tras una traslación y una rotación de 180° en el eje c , de manera que en la lámina se genera un plano de simetría (Fig. 5.20b). La caja $[4^65^86^48^4]$ de 22 tetraedros formada por la intersección de los dos canales de 8R tiene una forma diferente en la zeolita RTH e ITE (Fig. 5.19c y d, respectivamente), aunque los volúmenes vacíos son prácticamente idénticos.

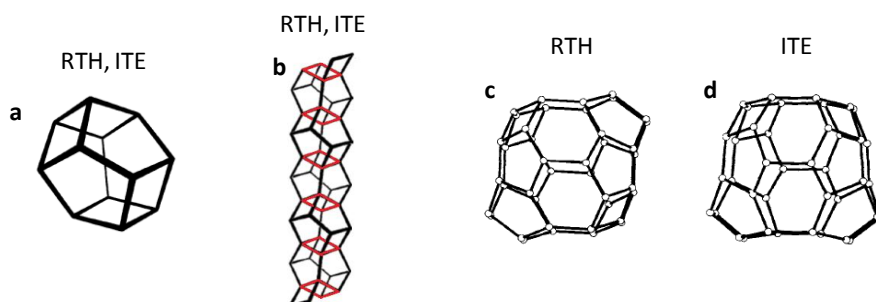


Fig. 5.19. Estructura de la zeolita ITE. (a) caja $[4^45^4]$, (b) cadenas formadas por las cajas $[4^45^4]$ a lo largo del eje $[100]$, (c) caja $[4^65^86^48^4]$ de la estructura RTH y (d) caja $[4^65^86^48^4]$ de la estructura ITE.

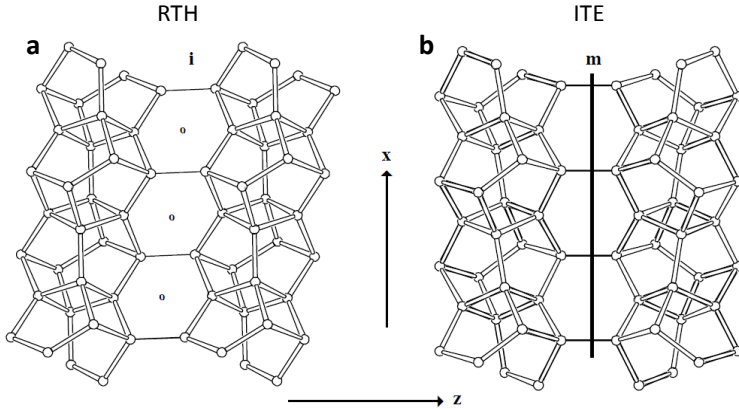


Fig. 5.20. Estructura de la zeolita ITE. (a) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura RTH, (b) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura ITE.

La zeolita ITE presenta un sistema de canales bidireccional formado por poros de apertura de 8 miembros. El canal más circular discurre a lo largo del eje [010] (Fig. 5.21b) generando poros de tamaño $3.8 \times 4.3 \text{ \AA}$ (Fig. 5.22a), mientras que el segundo canal de forma ovalada se encuentra a lo largo del eje [001] (Fig. 5.21c) con un tamaño de poro de $2.7 \times 5.8 \text{ \AA}$ (Fig. 5.22b). La proyección [100] de la estructura no presenta canales (Fig. 5.21a).

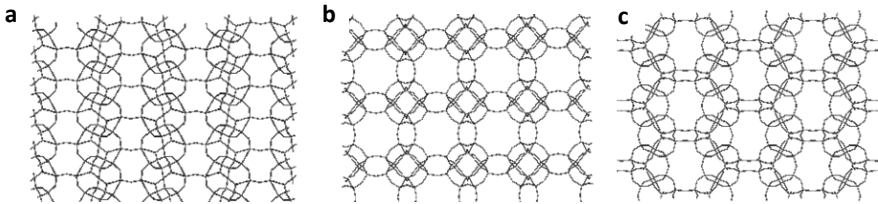


Fig. 5.21. Proyecciones espaciales de la estructura de la zeolita ITE a lo largo del eje [100] (a), a lo largo del eje [010] (b) y a lo largo del eje [001] (c).

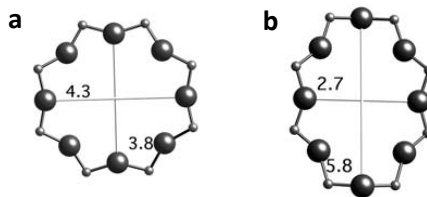


Fig. 5.22. Canales de 8 miembros de la zeolita ITE a lo largo del eje [010] (a) y del eje [001] (b).

La zeolita ITE cristaliza en una simetría ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial *Cmcm* (no 63) con los siguientes parámetros de red para el material pura sílice:

$$a = 20.753 \text{ \AA} \quad b = 9.804 \text{ \AA} \quad c = 20.009 \text{ \AA}$$

El número y posiciones cristalográficas de los átomos de silicio independientes, así como su multiplicidad se indican en la Tabla 5.8.^[29]

Tabla 5.8. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio de la zeolita ITE pura sílice.

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
Si1	0.3175	0.9685	0.1716	16
Si2	0.0767	0.4032	0.0620	16
Si3	0.2677	0.2322	0.1076	16
Si4	0.1512	0.1565	0.0121	16

5.3.1.2.2 Estudio de las condiciones de síntesis

La zeolita ITE se forma en presencia del compuesto ADE4 como agente director de estructura. La anchura de algunos de los picos de difracción podría indicar que en realidad se trata de un intercrecimiento de la zeolita RTH con ITE (zeolita SSZ-36), aunque muy enriquecido en zeolita ITE. Si comparamos el diagrama de difracción de rayos X de una de las muestras preparadas usando el ADE4 con los patrones de difracción simulados de las zeolitas RTH, ITE y sus intercrecimientos mediante el programa DIFFaX,^[16] se observa que la zeolita ITE experimental podría ser un intercrecimiento de un 70-80 % de ITE (Fig. 5.23).

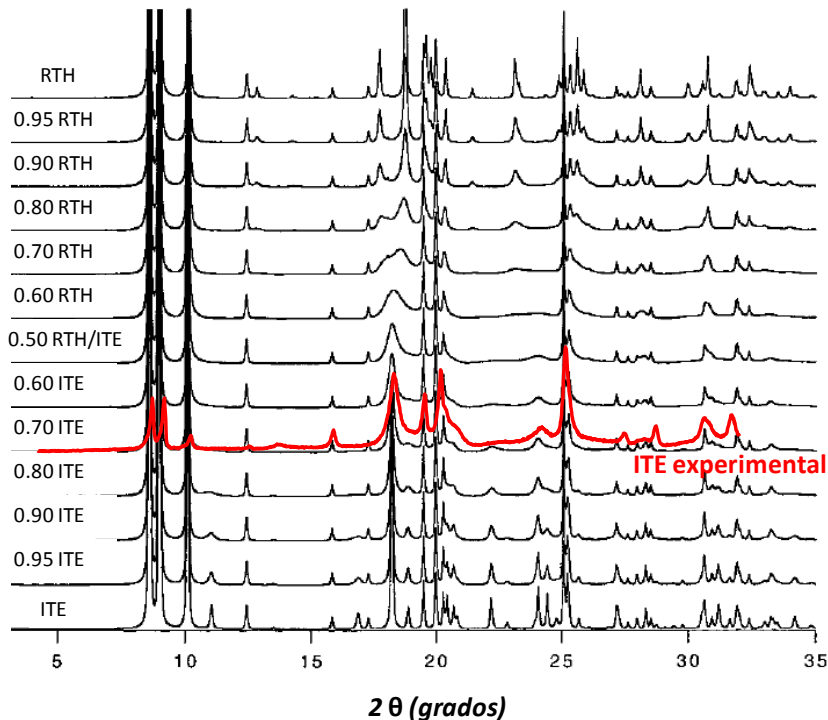


Fig. 5.23. Simulación de los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas RTH, ITE y sus intercrecimientos mediante el programa DIFFaX y difractograma de rayos X de la zeolita ITE obtenida usando el ADE4.

La zeolita ITE se puede sintetizar como silicato, germanosilicato, borosilicato, aluminosilicato y galosilicato, obteniéndose en todos los casos niveles de intercrecimientos RTH/ITE muy similares (Fig. 5.24). La cristalización de la zeolita en forma aluminosilicato se lleva a cabo en tiempos cortos de síntesis, utilizando un ADE relativamente fácil de preparar en comparación a los utilizados previamente,^[31, 33] ampliando las potenciales aplicaciones del material tanto en adsorción como en catálisis, ya que a pesar de que la zeolita ITE (ITQ-3, Mu-14) ha sido preparada con anterioridad, la relativamente laboriosa preparación de los ADEs, así como el estrecho rango de composiciones en los que se obtiene la zeolita pura como aluminosilicato ha dificultado el estudio de sus aplicaciones.

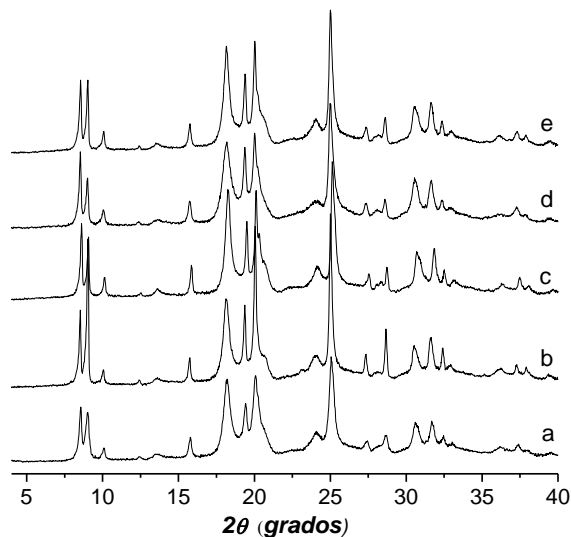


Fig. 5.24. Diagramas de difracción de rayos X de las fases obtenidas utilizando el ADE4. a) ITE pura sílice, b) ITE germanosilicato, c) ITE borosilicato d) ITE aluminosilicato, e) ITE galosilicato.

La zeolita ITE ha sido obtenida en un amplio rango de composiciones (Tabla 5.9). Por otro lado, la zeolita ITE presenta un contenido en fósforo muy similar al obtenido en la zeolita RTH, debido a la gran similitud entre ambas estructuras. Al igual que en los casos anteriores, la incorporación máxima de elementos trivalentes viene determinada por la relación de compensación de carga $P/(B+Al+Ga) = 1$.

Tabla 5.9. Análisis químicos de las zeolitas ITE obtenidas utilizando el ADE4.

	Si/Ge	Si/B	Si/Al	Si/Ga	Si/P	P/(B+Al+Ga)	%P
a	∞	∞	∞	∞	14.8	-	2.76
b	26.4	∞	∞	∞	14.7	-	2.60
c	∞	17.2	∞	∞	15.8	1.1	2.72
d	∞	∞	24.9	∞	15.1	1.7	2.67
e	∞	∞	∞	29.6	15.1	2.0	2.61

La zeolita ITE en forma aluminosilicato obtenida con el ADE4 crece formando cristales muy pequeños sin una forma muy definida, que se aglomeran formando estructuras de aproximadamente $1 \times 0.7 \mu\text{m}$, que a su vez parecen agruparse en estructuras de mayor tamaño (Fig. 5.25).

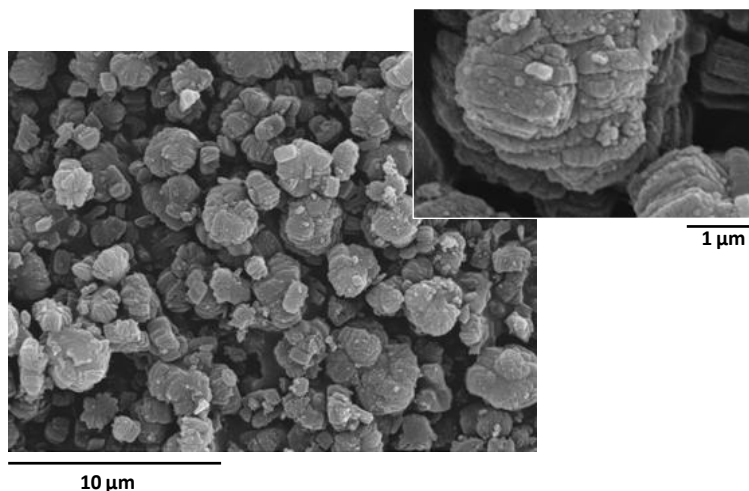


Fig. 5.25. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITE en forma aluminosilicato obtenida con el ADE4.

5.3.1.2.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITE

La estabilidad del ADE4 durante la síntesis de la zeolita ITE fue estudiada por análisis químico y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P .

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITE original presenta dos resonancias en el rango del ^{31}P RMN del ADE4 disuelto en D_2O , a 59 ppm y 61 ppm (Fig. 5.26), lo que indica que el ADE4 incorporado a la zeolita lo hace como catión aminofosfonio sin descomponer. La presencia de dos resonancias se atribuye a que existen dos localizaciones diferentes del ADE4 en el interior de la cavidad de la zeolita ITE, de forma análoga a lo que ocurría con el ADE5 localizado en el interior de la zeolita RTH. En el caso del espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita ITE se observan resonancias muy similares a las encontradas en el espectro de ^{13}C RMN del ADE4 disuelto en D_2O (Fig. 5.26). Por otro lado, los análisis químicos de la muestra presentan relaciones P/N y C/N muy similares a las esperadas teóricamente de acuerdo con la composición química del ADE y a los valores experimentales obtenidos para el ADE4 puro en forma yoduro (Tabla 5.10). Estos resultados indican que el ADE4 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita ITE.

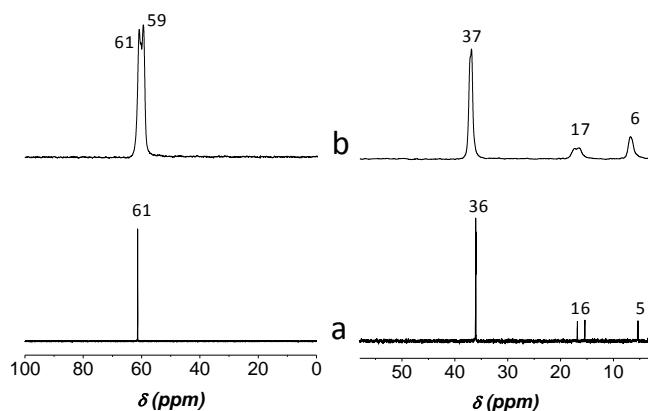


Fig. 5.26. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE4 en D_2O (a) y de la zeolita ITE original (b).

Tabla 5.10. Análisis químicos del ADE4 puro y de la zeolita ITE.

	Valores teóricos	ADE4	Zeolita ITE
P/N	0.33	0.33	0.33
C/N	2.67	2.66	2.83

El análisis por espectroscopia de ^{31}P RMN de las aguas de lavado recuperadas de una de las síntesis de zeolita ITE pura sílice presenta, junto a la resonancia a 61 ppm características del ADE4, la aparición de dos resonancias a 48 ppm y 25 ppm, correspondientes a productos de descomposición parcial del ADE4 no identificados, lo que indica que no es posible su reutilización como ADE en una segunda síntesis de zeolita ITE (Fig. 5.27).

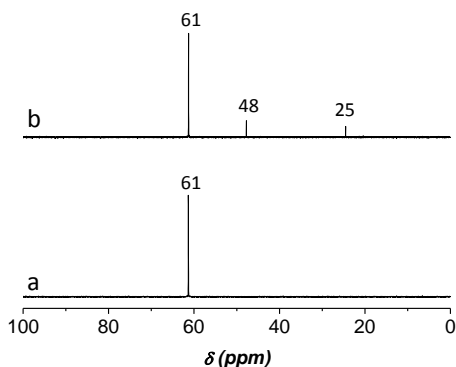


Fig. 5.27. Espectro de ^{31}P RMN del ADE4 en agua deuterada (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITE en agua deuterada (b).

5.3.1.2.4 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITE

Como en el caso de la zeolita RTH anteriormente descrita, la descomposición térmica del ADE4 durante el proceso de activación de la zeolita genera especies fosfato extra-red que quedan alojadas en el interior de los canales de la zeolita modificando sus propiedades estructurales.

La zeolita ITE fue sometida a un tratamiento de calcinación a 700°C en aire con el fin de eliminar el ADE mediante combustión y a un tratamiento a 750°C en una corriente de H_2/N_2 , para descomponer el ADE y eliminar parcialmente el P. En ninguno de estos tratamientos térmicos se observa la aparición de sólido amorfo (Fig. 5.28). La zeolita ITE, al igual que la zeolita RTH, es un material de poro pequeño por lo que no se realizó el lavado del sólido con NH_4Ac , ya que, como en el caso anterior, muy probablemente conduciría a la amorfización parcial de la estructura zeolítica.

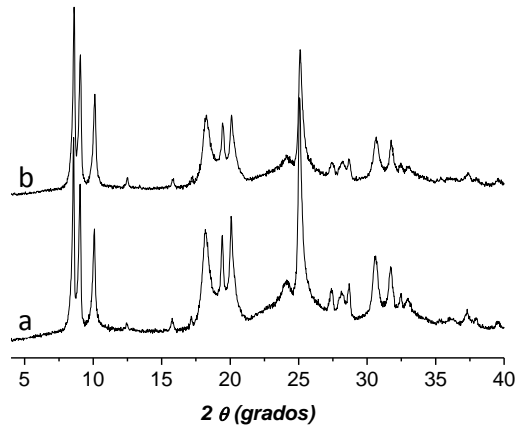


Fig. 5.28. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Al-ITEca700 (a) y Al-ITEcH750 (b).

La capacidad de adsorción de la zeolita ITE, al igual que ocurría en el caso de la zeolita RTH, se ve influenciada por la presencia de especies de P en el interior de las cavidades del sólido. Así, la zeolita tratada a 750°C en presencia de una corriente de H_2/N_2 , en la que se ha eliminado un 50% del P presente en la zeolita original, presenta una mayor capacidad de adsorción (Fig. 5.29), obteniéndose valores de área BET y volumen de microporo ($507.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.226 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente) comparables a los publicados en la literatura para la zeolita ITE sintetizada usando cationes tetraalquilamonio como ADE ($594 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$).^[33] En cuanto a la zeolita calcinada a 700°C, en la que queda retenido todo el P incorporado por el ADE4 como especies fosfato extra-red en las cavidades de la zeolita, presenta valores de área BET y V_{mic} ligeramente menores ($455.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.205 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente) (Tabla 5.11).

Tabla 5.11. Condiciones de los tratamientos y propiedades texturales de las zeolitas ITE en forma aluminosilicato.

Muestra	Tratamiento	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
Al-ITEca700	700°C, aire	2.9	455.6	0.205
Al-ITEcH750	750°C, H ₂ /N ₂	1.5	507.2	0.226

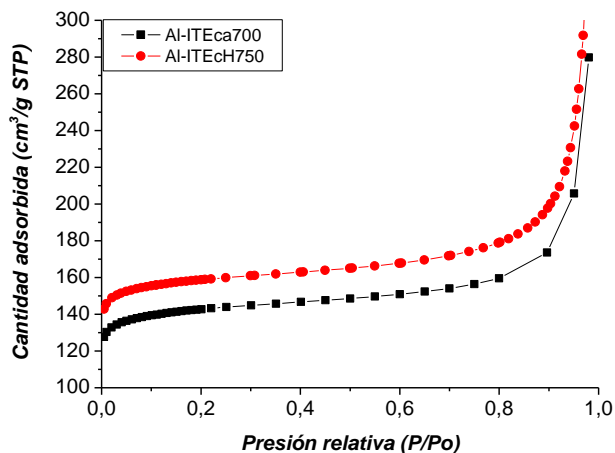


Fig. 5.29. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C de la zeolita Al-ITEca700 (■) y Al-ITEcH750 (●). (*Se ha representado el rango de adsorción entre 100-300 m²/g para evidenciar las diferencias entre las muestras).

5.3.1.3 ZEOLITA SSZ-36

5.3.1.3.1 Introducción

La zeolita SSZ-36 es el material intercrecido de la familia de materiales RTH/ITE (Fig. 5.30). Fue obtenido por primera vez por Zones et al. como borosilicato y aluminosilicato, utilizando amonios mono- y bicíclicos como agentes directores de estructura.^[16, 18] El grado de intercrecimiento de las fases está muy determinado por la incorporación de heteroátomos trivalentes en la estructura. Así, una mayor incorporación de B o Al desplaza el enriquecimiento hacia ITE, mientras que una menor incorporación de heteroátomo hacia RTH, no siendo posible obtener la zeolita SSZ-36 como pura sílice.

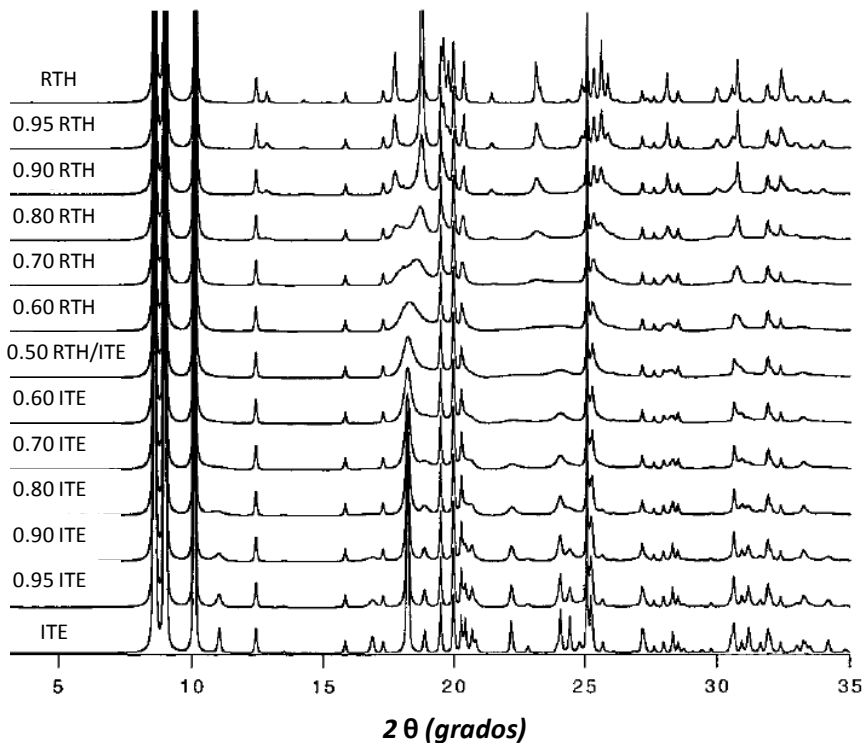


Fig. 5.30. Simulación de los patrones de difracción de las zeolitas RTH, ITE y sus intercrecimientos mediante el programa DIFFaX.

5.3.1.3.1 Estructura de la zeolita SSZ-36

La estructura de la zeolita SSZ-36, al igual que las zeolitas RTH e ITE, se puede describir a partir de la caja $[4^45^4]$ formada por 12 tetraedros (Fig. 5.31a), los cuales se unen compartiendo un anillo de 4R a lo largo del eje c (Fig. 5.31b). La unión de dichas cadenas se puede producir a través de una traslación como en la zeolita RTH (Fig.

5.31c) o a través de una traslación y una rotación de 180° en el eje c como en la zeolita ITE (Fig. 5.31d), de forma aleatoria (Fig. 5.31e).^[29] La proporción de apilamiento por traslación o a través de traslación y rotación dan lugar a los distintos niveles de intercrecimiento.

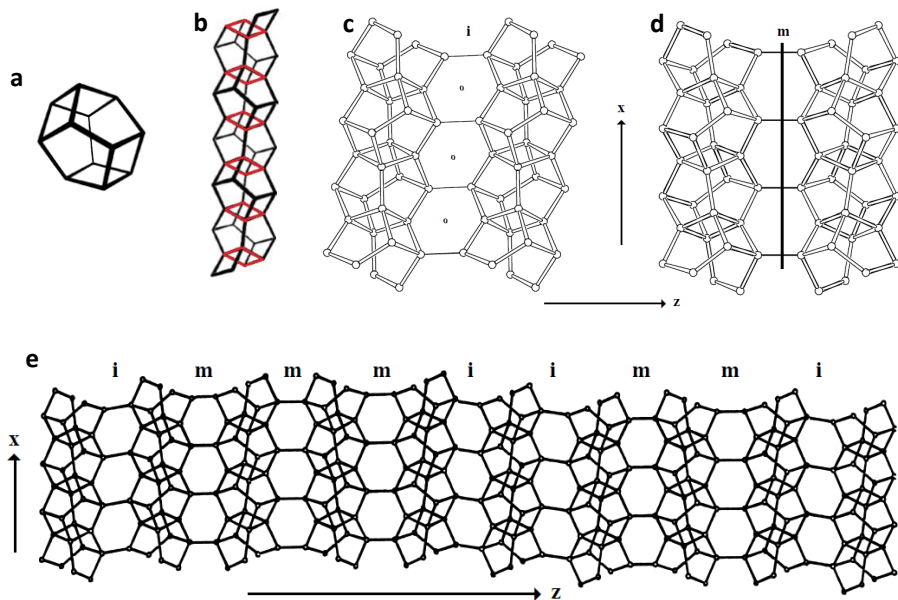


Fig. 5.31. Estructura de la zeolita SSZ-36. (a) caja $[4^4 5^4]$, (b) cadenas formadas por las cajas $[4^4 5^4]$ a lo largo del eje $[100]$, (c) láminas de cadenas a lo largo del eje $[001]$ de la estructura RTH, (d) láminas de cadenas a lo largo del eje $[001]$ de la estructura ITE y (e) representación de la conectividad de las láminas de RTH e ITE en el material intercrecido SSZ-36.

5.3.1.3.2 Condiciones de síntesis

En este trabajo, la zeolita SSZ-36 se ha obtenido únicamente al incorporar aluminio y galio como heteroátomos. La síntesis en ausencia de heteroátomos utilizando el ADE5 conduce a la cristalización de la zeolita RTH, como Zones et al. observaron previamente.^[16]

El grado de intercrecimiento aumenta conforme aumenta el grado de incorporación de Al en la zeolita. Así, utilizando el ADE5 es posible cristalizar la zeolita RTH como pura sílice (Fig. 5.32a), mientras que al aumentar el contenido en Al se obtienen zeolitas SSZ-36 con diferente grado de intercrecimiento (Fig. 5.32b-g). El contenido máximo de Al en la zeolita, como en los casos anteriores, viene determinado por la relación $P/Al=1$, la cual se obtiene con una relación $Si/Al=15$, correspondiente a la muestra g.

La comparación de los diagramas de difracción obtenidos usando el ADE5 con los intercrecimientos RTH/ITE simulados mediante el programa DIFFaX,^[16] (Fig. 5.30), permite asignar un grado de intercrecimiento aproximado a cada uno de los sólidos obtenidos. Así, se observa que las zeolitas obtenidas utilizando el ADE5 presentan unos niveles de intercrecimiento desde 100% hasta 70% de RTH, al aumentar el contenido en Al (Fig. 5.32a-g).

La zeolita SSZ-36 obtenida con el mayor contenido en Al posible (muestra g) presenta notables diferencias con la muestra de zeolita ITE obtenida usando el ADE4 (80% ITE) descrita en el apartado anterior (muestra h). Por tanto, se puede concluir que el ADE5 permite obtener la zeolita RTH o SSZ-36 en función del contenido en Al del sólido, pero en ningún caso es posible obtener la zeolita SSZ-36 con un grado de intercrecimiento superior al 30% en ITE.

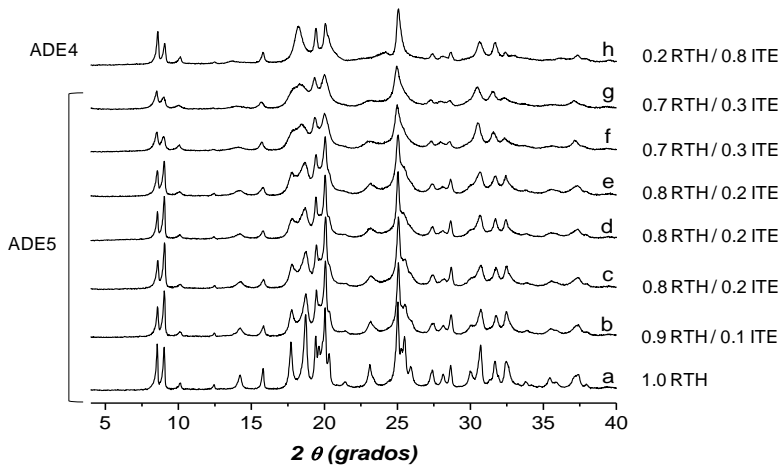


Fig. 5.32. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas RTH pura sílice obtenida con el ADE5 (a), ITE pura sílice (80% ITE) obtenida con el ADE4 y SSZ-36 con contenidos crecientes de aluminio obtenidas con el ADE5(b-g).

Así, es posible obtener la zeolita SSZ-36 con una incorporación de Al desde la máxima determinada por el contenido de agente director de estructura ($\text{Si}/\text{Al} = 14.9$), hasta una relación cercana a $\text{Si}/\text{Al} = 100$ (Tabla 5.12). El material obtenido como pura sílice no presenta intercrecimiento.

Tabla 5.12. Análisis químicos de las zeolitas RTH y SSZ-36 sintetizadas con el ADE5 (a-g) y de la zeolita ITE obtenida utilizando el ADE4.

Muestra	Zeolita	Si/Al	Si/P	P/Al	P (%peso)
a	RTH	-	14.0	-	2.90
b	SSZ-36	76.9	14.3	5.4	2.80
c	SSZ-36	39.0	14.2	2.8	2.81
d	SSZ-36	35.8	14.8	2.4	2.78
e	SSZ-36	28.0	14.5	1.9	2.68
f	SSZ-36	17.2	14.2	1.2	2.80
g	SSZ-36	14.9	14.9	1.0	2.68
h	ITE	24.9	15.1	1.6	2.67

Las zeolitas SSZ-36 también fueron obtenidas como galosilicato mostrando una tendencia muy similar a las zeolitas en forma aluminosilicato. Se obtuvieron materiales intercrecidos al aumentar el contenido en Ga (Fig. 5.33), de manera que la zeolita con menor contenido en Ga (Si/Ga=40) es RTH pura, mientras que la de mayor contenido en Ga (Si/Ga=13) cristaliza como SSZ-36 (80% RTH).

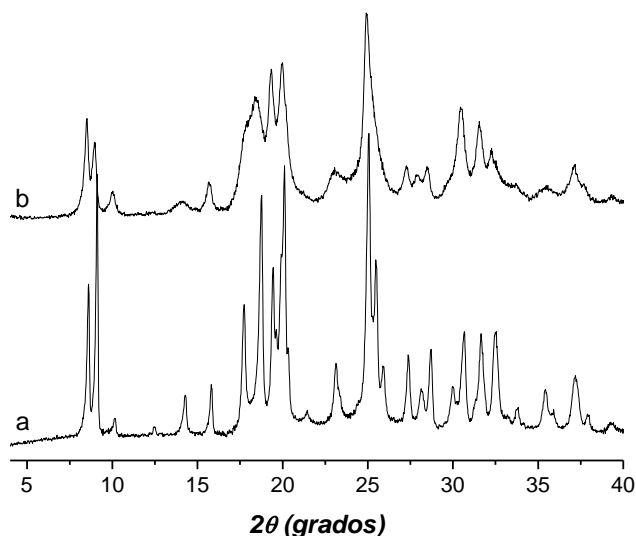


Fig. 5.33. Diagramas de difracción de rayos X de los galosilicatos obtenidos utilizando el ADE5. (a) Si/Ga = 40 y (b) Si/Ga = 13.

Las zeolitas SSZ-36 obtenidas como aluminosilicato presentan diferentes perfiles termogravimétricos en corriente de aire seco dependiendo del contenido en aluminio. La pérdida de peso de todos los sólidos no finaliza hasta alcanzar los 700°C, pero las temperaturas a las que se producen las pérdidas de peso mayoritarias presentan importantes diferencias entre las muestras dependiendo del contenido en Al (Fig. 5.34). Así, en el caso de la zeolita con menor contenido en Al (muestra b) se observan dos pérdidas de peso mayoritarias a 465°C y 600°C, que corresponderían a dos especies de ADE con diferente estabilidad, pudiendo estar relacionado con la especie compensadora de carga de cada una de las especies de ADE. La pérdida de peso centrada a 465°C probablemente está relacionada con la descomposición del ADE que se encuentra localizado en cavidades en las que la estructura sólo contiene átomos de Si, mientras que la localizada a 600°C corresponde a la descomposición de moléculas de ADE que se encuentran interaccionando con los átomos de Al incorporados en la red cristalina. Debido a la elevada localización de la carga negativa producida por la baja concentración de Al en la red cristalina, la interacción entre las moléculas de ADE5 y la zeolita es más fuerte, por tanto estas moléculas de ADE5 se encuentran más estabilizadas.

Al aumentar el contenido en Al de la muestra se obtiene una disminución de la cantidad de orgánico que se descompone a aproximadamente 465°C, mientras que la pérdida de peso a aproximadamente 600°C aumenta. Esto se explica por la menor concentración de ADE5 en entornos puramente silíceos a medida que aumenta el contenido en Al de la zeolita. La mayor incorporación de Al en la red de la zeolita SSZ-36 hace que la deslocalización de la carga negativa de la red aumente, haciendo que la interacción Coulómbica $ADE^+ - Zeol^-$ disminuya, por lo que la descomposición del ADE5 ocurre a menores temperaturas a medida que aumenta la concentración de Al en la muestra. Así, se observa como el máximo de pérdida de peso con la temperatura se desplaza de 650°C a 550°C al pasar de relaciones Si/Al de 76.9 a 17.2 (Fig. 5.34).

Finalmente, en la zeolita con una incorporación de aluminio correspondiente a $P/Al \approx 1$ (muestra f), todas las moléculas de ADE5 se encuentran interaccionando con átomos de Al, por lo que en este caso, su estabilidad es idéntica, observándose una única pérdida de peso mayoritaria centrada a 550°C.

Los materiales estudiados (muestras b, c, e y f) corresponden a su vez a los diferentes grados de intercrecimiento de las zeolitas RTH e ITE. Sin embargo, debido a la gran similitud estructural de ambas zeolitas, se asume que la estabilidad del ADE apenas se ve influenciada por el grado de intercrecimiento, siendo la incorporación de Al el efecto dominante en la estabilidad y por tanto, en la temperatura de descomposición de las moléculas de ADE.

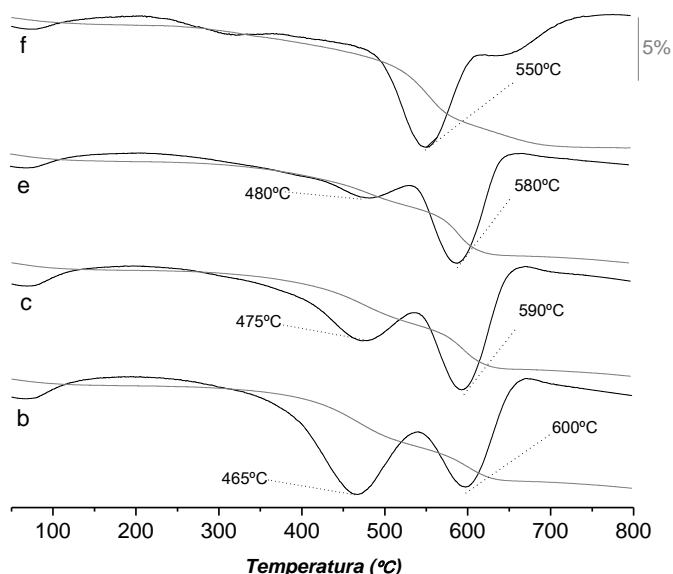


Fig. 5.34. Termogravimetría de las zeolitas SSZ-36, muestras b ($\text{Si}/\text{Al}=76.9$), c ($\text{Si}/\text{Al}=39$), e ($\text{Si}/\text{Al}=28$) y f ($\text{Si}/\text{Al}=17.2$).

El grado de sustitución de Si por Al también influye en la morfología de la zeolita, al igual que observó Zones et al. para la zeolita SSZ-50.^[18] Los materiales con menor contenido en aluminio (muestra b, Fig. 5.35a, $\text{Si}/\text{Al}=76.90$) crecen formando cristales en forma de prisma rectangular con los bordes redondeados de un tamaño medio de $1.2 \times 1.0 \times 0.4 \mu\text{m}$. Al aumentar el contenido en aluminio, los cristales que se observan son en realidad agregados de partículas más pequeñas (muestra f, Fig. 5.35b, $\text{Si}/\text{Al}=17.20$). Estas partículas de unos $0.05 \times 0.05 \mu\text{m}$ crecen formando agregados con tamaños que oscilan desde $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}$ hasta $0.8 \times 1.10 \mu\text{m}$.

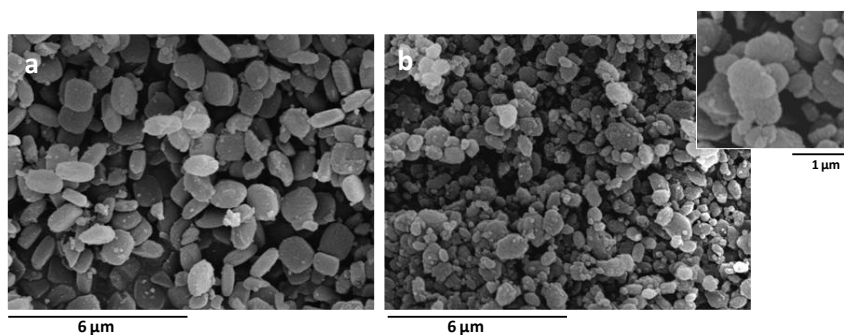


Fig. 5.35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas SSZ-36 de relaciones (a) $\text{Si}/\text{Al}=76.9$ y (b) $\text{Si}/\text{Al}=17.2$.

5.3.1.3.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita SSZ-36

La estabilidad del agente director de estructura (ADE5) durante la cristalización de la zeolita SSZ-36 fue estudiada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y análisis químico.

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita SSZ-36 original presenta dos resonancias muy finas centradas a 65 y 68 ppm muy similares a la única señal observada en el espectro de ^{31}P RMN del ADE5 en acetonitrilo deuterado. La presencia de dos resonancias probablemente es debida a que existen dos disposiciones espaciales de ADE en el interior de las cavidades de la zeolita SSZ-36. En cuanto a las resonancias presentes en el espectro de ^{13}C MAS-RMN del ADE5 ocluido en las cavidades de la zeolita SSZ-36 aparecen en las mismas posiciones que las obtenidas en el espectro de ^{13}C RMN del ADE5 en disolución, encontrándose desdobladas, al igual que las observadas en el espectro de ^{31}P MAS-RMN (Fig. 5.36). Los análisis químicos presentan valores de P/N y C/N en la zeolita SSZ-36 muy similares a los obtenidos en el ADE5 y a los teóricos (Tabla 5.13), confirmándose la estabilidad del ADE5 incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.

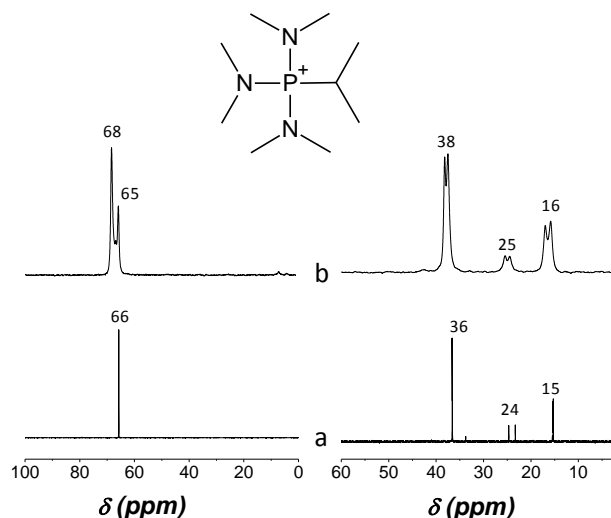


Fig. 5.36. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE5 en CD_3CN (a) y de la zeolita SSZ-36 original (b).

Tabla 5.13. Análisis químicos del ADE5 y de la zeolita SSZ-36.

	Valores teóricos	ADE5	Zeolita SSZ-36
P/N	0.33	0.32	0.33
C/N	3.00	3.03	3.05

Por tanto, el ADE5 es un compuesto orgánico estable, manteniendo intacta su estructura cuando se encuentra en el interior de los poros de la zeolita SSZ-36, ocupando, probablemente, dos posiciones diferentes en el interior de la zeolita. Sin embargo, el ADE añadido en exceso experimenta una descomposición parcial durante la síntesis del material, tal como indica la aparición de señales a 49 y 25 ppm, no identificadas. Por lo tanto, no es posible su reutilización como ADE en una segunda síntesis de zeolita (Fig. 5.37).

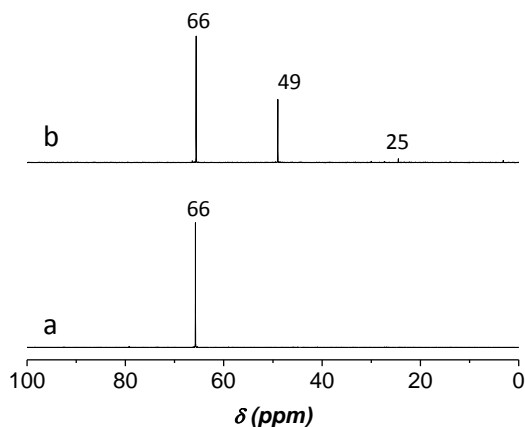


Fig. 5.37. Espectro de ^{31}P RMN del ADE5 en CD_3CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita SSZ-36 en D_2O (b).

5.3.1.3.4 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita SSZ-36

La eliminación del agente director de estructura del interior de los canales y cavidades de las zeolitas SSZ-36 se realizó, como en los casos anteriores, mediante el tratamiento a altas temperaturas de los sólidos en presencia de aire o de una corriente de H_2/N_2 , no observándose la formación de sólido amorfo durante ninguno de los tratamientos térmicos. Las propiedades texturales de los sólidos fueron estudiadas mediante isotermas de adsorción de N_2 a -196°C y en algunos casos de Ar a -186°C .

Se preparó una zeolita RTH aluminosilicato empleando un catión tetraalquilamonio, di-isopropil-di-etil-amonio (ver capítulo 3, sección 3.3.1.4.4) como agente director de estructura para poder estudiar la influencia del P ocluido en el sólido en las propiedades de adsorción de la zeolita SSZ-36. Esta muestra N-RTH presenta un diagrama de difracción de rayos X característico de la zeolita RTH pura (Fig. 5.38), a pesar de contener Al en su estructura ($\text{Si}/\text{Al}=32.5$). Obviamente, tras la calcinación a 700°C en aire, la muestra N-RTHca700 no presenta P ocluido en el interior de la estructura y por tanto, las propiedades texturales se corresponderán a las de la zeolita RTH, las cuales serán análogas a las de la zeolita SSZ-36 sin especies de fósforo en posiciones extra-reticulares derivadas de la calcinación del ADE. El volumen de

microporo de esta muestra fue de $0.247 \text{ cm}^3/\text{g}$, que es superior al valor previamente publicado por Zones^[18] ($0.220 \text{ cm}^3/\text{g}$). Este valor se tomará como 100% de volumen vacío disponible en la zeolita RTH y SSZ-36.

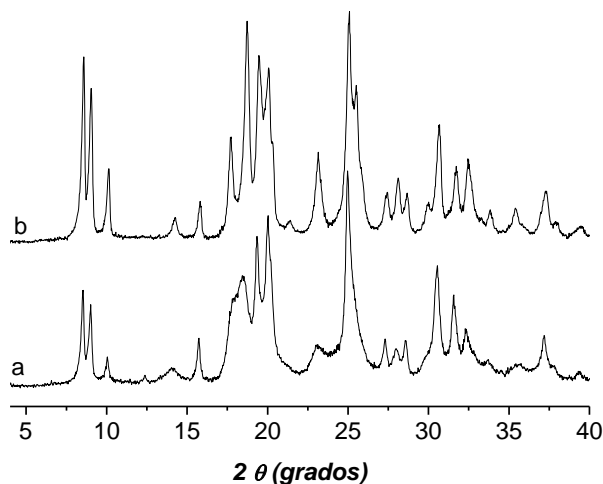


Fig. 5.38. Diagramas de difracción de la zeolita SSZ-36 obtenida con el ADE5 (a) y RTH cristalizada utilizando un catión tetraalquilamonio como ADE (b).

Durante la calcinación de la zeolita SSZ-36 en presencia de aire, SSZ-36ca700, tiene lugar la descomposición del ADE5 sin que se produzca la eliminación de P (Tabla 5.14). Es decir, la cantidad de P presente en la muestra calcinada es la misma que la encontrada en la zeolita original. Estas especies fosfato extra-red se encuentran alojadas en el interior de los canales de la zeolita bloqueando parcialmente los poros, como se deduce de los valores de área BET y volumen de microporo obtenidos para la zeolita SSZ-36ca700 ($430.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.178 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente) que son considerablemente menores a los valores encontrados en la muestra N-RTHca700 y a los publicados en la bibliografía.

El tratamiento térmico de la zeolita SSZ-36 en una corriente de H_2/N_2 , (muestras nombradas como SSZ-36cH en la Tabla 5.14), permite la descomposición del ADE junto con la eliminación parcial de P. La eliminación de P del interior de la zeolita aumenta con la temperatura del tratamiento térmico (Fig. 5.39), mientras que tanto el área BET como el V_{mic} aumentan al disminuir el contenido en P de la zeolita (Fig. 5.40), obteniéndose valores muy similares a los descritos en la bibliografía, aunque aún ligeramente inferiores a los obtenidos en la muestra N-RTHca700 de referencia.

Tabla 5.14. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas SSZ-36 sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P (% peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
RTH	Bibliografía	-	-	-	0.220
N-RTHca700	700°C, aire	32.5	0	540.1	0.247
SSZ-36ca700	700°C, aire	16.6	2.81	430.6	0.178
SSZ-36cH500	500°C, H ₂ /N ₂	15.5	2.62	462.9	0.194
SSZ-36cH550	550°C, H ₂ /N ₂	15.6	2.30	487.4	0.210
SSZ-36cH600	600°C, H ₂ /N ₂	15.3	1.53	519.4	0.218
SSZ-36cH650	650°C, H ₂ /N ₂	15.2	1.37	519.7	0.222
SSZ-36cH700	700°C, H ₂ /N ₂	15.4	1.25	531.3	0.225
SSZ-36cH750	750°C, H ₂ /N ₂	15.0	1.05	529.3	0.222
SSZ-36cH800	800°C, H ₂ /N ₂	15.8	0.94	525.5	0.218
SSZ-36cH850	850°C, H ₂ /N ₂	15.9	0.89	541.7	0.223

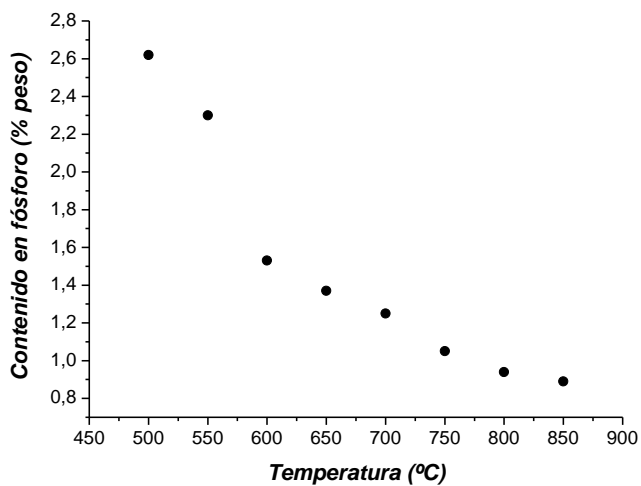


Fig. 5.39. Contenido en fósforo de las zeolitas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en presencia de una corriente de H₂/N₂.

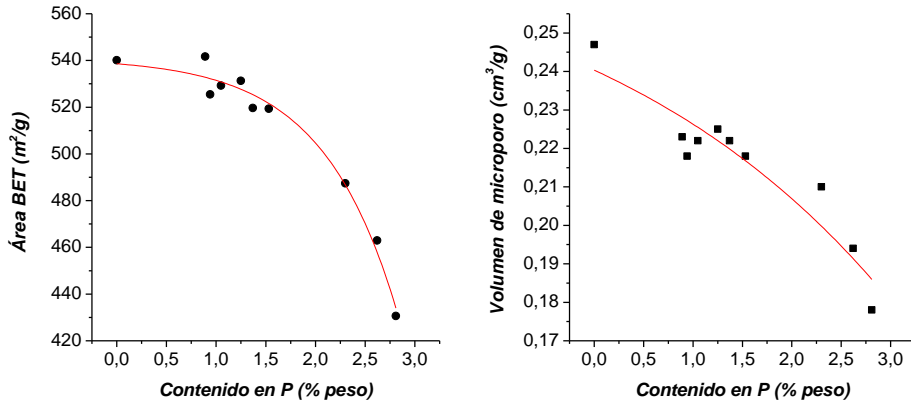


Fig. 5.40. Área BET (izquierda) y V_{mic} (derecha) de las zeolitas SSZ-36 con diferentes contenidos en fósforo.

La presencia de especies de fósforo en el interior de los poros de la zeolita parece no influir en el tamaño de la ventana que da acceso a las cavidades del material, obteniéndose un máximo en la distribución de tamaño de microporo de 5.5 \AA (Fig. 5.41) calculado a partir de la isoterma de adsorción de Ar a -186°C y aplicando el formulismo de Horvath-Kawazoe a la isoterma,^[34] tanto en la zeolita RTH cristalizada en presencia de amonios (N-RTHca700) como en la zeolita SSZ-36 obtenida con el ADE5 y tratada en aire, es decir, con un 2.8 % de fósforo presente en el sólido (SSZ-36ca700).

Sin embargo, se observó que la muestra SSZ-36ca700, que contiene un 2.8% de fósforo, necesita tiempos mucho más largos que la zeolita análoga exenta de fósforo (N-RTHca700) para alcanzar el equilibrio en los puntos tomados en la isoterma de Ar a -186°C , lo que indicaría que el P ocluido no afecta a las propiedades estructurales de la zeolita (tales como la apertura de la ventana), pero sí que afecta de forma muy importante a la difusión de gases en su interior. Esto, como se verá más adelante, es muy importante en el comportamiento catalítico de estas muestras.

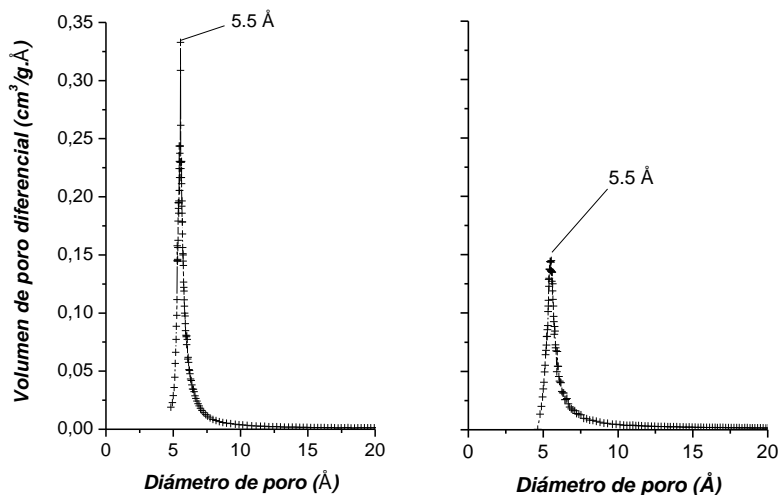


Fig. 5.41. Distribución de tamaño de microporo de la zeolita RTH cristalizada usando un catión tetraalquilamonio como ADE (izquierda) y de la zeolita SSZ-36 obtenida usando el ADE5 con un contenido en fósforo de 2.8% en peso (derecha).

5.3.1.3.5 Naturaleza de las especies de Al incorporadas en la zeolita SSZ-36

La incorporación y naturaleza de las especies de Al en las zeolitas SSZ-36 fueron estudiadas mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos (MAS-RMN) aplicada a los núcleos de ^{27}Al y ^{31}P .

El espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita SSZ-36 original presenta una única resonancia a 55 ppm (Fig. 5.42a), asignada a especies de Al tetraédricas características del Al incorporado en la red cristalina,^[35-36] mientras que el espectro de ^{31}P MAS-RMN presenta dos resonancias a 65 y 68 ppm (Fig. 5.42a) características del ADE5 catiónico como se describió anteriormente (Fig. 5.36).

La combustión del ADE5 mediante el tratamiento de la zeolita a 700°C en aire (SSZ-36ca700) genera especies fosfato extra-red que quedan ocluidas en el interior de las cavidades de la zeolita, como confirma la presencia de una banda ancha a -12 ppm en el espectro de ^{31}P MAS-RMN (Fig. 5.42b), asociada a especies de fósforo que se encuentran interaccionando con especies de Al incorporadas en la red cristalina.^[37] En el caso del espectro de ^{27}Al MAS-RMN se observan tres resonancias, la primera centrada a 55 ppm es asignada, al igual que en la zeolita original, a átomos de aluminio tetraédricos incorporados en la estructura. La segunda resonancia, centrada a -12 ppm, es asignada a especies de aluminio en coordinación octaédrica, que en este caso podrían tratarse de especies de Al en red que se encuentran interaccionando con especies de P extra-red.^[38] Por último se observa una banda muy ancha centrada a 36 ppm generalmente asociada a Al tetraédrico distorsionado o a Al pentacoordinado.^[39]

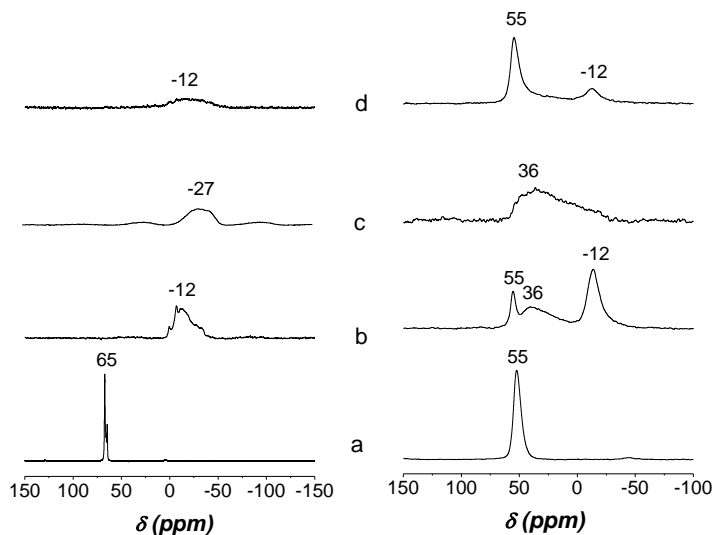


Fig. 5.42. Espectros de ^{31}P MAS-RMN (izquierda) y ^{27}Al MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-SSZ-36 original (a), tratada a 700°C en aire (b), tratada a 700°C en aire y lavada con NH_4Ac (c) y tratada a 700°C en H_2/N_2 (d).

La eliminación de las especies de fósforo mediante el tratamiento de la zeolita calcinada usando una disolución de NH_4Ac a 90°C (SSZ-36ca700lv) permitió eliminar aproximadamente el 50% del P presente en el material calcinado (Tabla 5.15). Sin embargo, se observa una notable pérdida de capacidad de adsorción (Fig. 5.44), y consecuentemente una disminución de volumen de microporo, que disminuye de $0.178\text{ cm}^3/\text{g}$ en la zeolita calcinada a $0.125\text{ cm}^3/\text{g}$ en la zeolita lavada. En el espectro de ^{31}P MAS-RMN se observa una resonancia centrada a -27 ppm (Fig. 5.42c), asignada a especies aluminofosfato amorfo,^[40] mientras que en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN se observa una única banda ancha centrada a 36 ppm , asociada a Al tetraédrico distorsionado o a Al pentacoordinado,^[39] muy similares a las observadas en los silicoaluminofosfatos.^[37] Las especies fosfato debido a su tamaño no son capaces de difundir a través de canales de aperturas de poro de 8R. Estas especies de P durante el tratamiento de lavado probablemente formarán H_3PO_4 que puede atacar la estructura de la zeolita, originando material amorfo, lo que explicaría la disminución de V_{mic} . Probablemente el NH_4Ac es el responsable de la eliminación del fósforo presente en el sólido amorfo (Tabla 5.15).

Tabla 5.15. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas SSZ-36.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P/Al	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
SSZ-36	Original	14.5	1.0	2.7	-	-
SSZ-36ca700	700°C, aire	16.6	1.1	2.8	430.6	0.178
SSZ-36ca700lv	700°C, aire + NH ₄ Ac 90°C	19.8	0.8	1.6	387	0.125
SSZ-36cH700	700°C, H ₂ /N ₂	15.4	0.4	1.2	531.3	0.225

El patrón de difracción de rayos X de la zeolita Al-SSZ-36 sometida a los diferentes tratamientos post-síntesis no presenta una elevada pérdida de cristalinidad (Fig. 5.43). Sin embargo, en el diagrama de difracción de rayos X de la muestra Si-RTH lavada con una disolución acuosa de NH₄Ac se observa una elevada pérdida de cristalinidad (Fig. 5.43), debido a que las especies fosfato generadas durante la calcinación en aire de la zeolita forman H₃PO₄ tras el lavado, que puede atacar a la red cristalina de la zeolita.

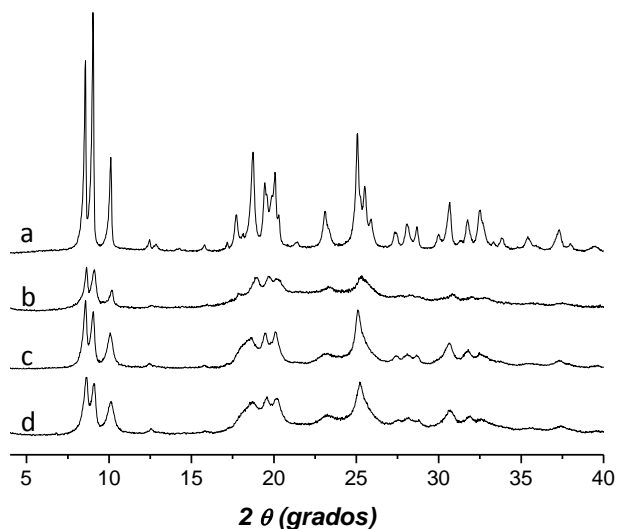


Fig. 5.43. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Si-RTH calcinada a 700°C en aire (a), Si-RTH calcinada a 700°C en aire y lavada con NH₄Ac (b), zeolita Al-SSZ-36 calcinada a 700°C en aire (c) y calcinada a 700°C en aire y lavada con NH₄Ac (d).

Sin embargo, en las muestras de Al-SSZ-36 las especies fosfato extra-red se encuentran interaccionando con el Al presente en la estructura, de manera que se encontrará como PO₄···Al o AlPO₄. En este caso, el P será menos susceptible de formar

H_3PO_4 tras el lavado, reduciendo su concentración efectiva en el interior de la zeolita en las muestras que contengan Al. Por otro lado, la mayor estabilidad de las especies tipo Al- PO_4 probablemente evita la eliminación del P.

El tratamiento de la zeolita a 700°C en una corriente de H_2/N_2 (SSZ-36cH700) conduce a la eliminación parcial de P (Tabla 5.15), observándose una banda muy ancha centrada a -12 ppm en el espectro de ^{31}P MAS-RMN y de menor intensidad a la obtenida en la muestra calcinada (Fig. 5.42d). El espectro de ^{27}Al MAS-RMN presenta una resonancia mayoritaria a 55 ppm, asignada a Al en coordinación tetraédrica en posiciones reticulares,^[35-36, 41] junto a una segunda señal a -12 ppm, asociada a especies de Al en red que se encuentran coordinadas octaédricamente a las especies de P extra-red.^[38, 42] El tratamiento a alta temperatura en H_2/N_2 no provoca la aparición de sólido amorfo, obteniéndose valores de área BET y V_{mic} próximos a los máximos obtenidos para la zeolita RTH (Tabla 5.15).

Las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de las zeolitas SSZ-36ca700, SSZ-36ca700lv y SSZ-36cH700 indican que la capacidad de adsorción de la muestra tratada a 700°C en presencia de H_2/N_2 es considerablemente superior a la obtenida para las zeolitas SSZ-36 calcinada y lavada (Fig. 5.44). Así, el método más adecuado para llevar a cabo la eliminación de P de la zeolita SSZ-36 es mediante el tratamiento térmico del sólido en una corriente de H_2/N_2 .

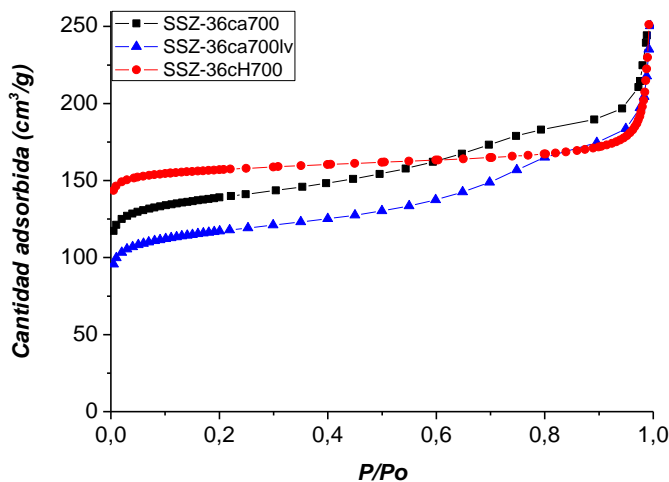


Fig. 5.44. Isothermas de adsorción de N_2 a -196°C de las zeolitas SSZ-36 tratada a 700°C en aire (■), 700°C en aire y lavado con NH_4Ac (▲) y 700°C en H_2/N_2 (●).

5.3.1.3.6 Influencia del contenido en Al y P en las propiedades ácidas de la zeolita SSZ-36

La presencia de especies oxidadas de fósforo extra-red en las zeolitas influye notablemente tanto en las propiedades ácidas de los sólidos, como en la estabilidad de las especies de Al en la estructura.^[38, 42-44] Las especies de P incorporadas en las zeolitas se encuentran interaccionando con los centros de Al disminuyendo su fortaleza ácida y aumentando la estabilidad de las especies de Al en la red cristalina.

El estudio de la influencia del contenido en fósforo y aluminio en las propiedades ácidas de las zeolitas SSZ-36 se llevó a cabo mediante experimentos de adsorción-desorción termoprogramada de amoníaco (TPD-NH₃), ya que el amoníaco es capaz de difundir a través de los canales de 8 miembros de la zeolita.^[34, 45-47]

El estudio se realizó en tres familias de zeolitas SSZ-36:

- a) Zeolita SSZ-36 sintetizada con una relación Si/Al=15 sometida a temperaturas entre 500 y 850°C en presencia de una corriente de H₂/N₂. Estas zeolitas SSZ-36 presentan una relación Si/Al constante pero un contenido en fósforo diferente.
- b) Zeolitas SSZ-36 sintetizadas con relaciones de Si/Al entre 11 y 44 tratadas a 700°C en aire, y que por tanto, todo el P que ha sido incorporado en el sólido por el ADE queda retenido en las cavidades de la zeolita como especies fosfato extra-red. Estas zeolitas SSZ-36 presentan una relación Si/Al diferente pero el mismo contenido en P.
- c) Zeolitas SSZ-36 sintetizadas con relaciones de Si/Al entre 12 y 49 tratadas a 700°C en presencia de una corriente de H₂/N₂, lo que produce la descomposición del ADE y una eliminación parcial de P. Estas zeolitas SSZ-36 presentan una relación Si/Al y un contenido en P diferente para cada sólido.

La zeolita SSZ-36 fue sintetizada con una relación Si/Al=15, que corresponde a una relación P/Al=1 y que por tanto, es la máxima incorporación de Al permitida por el contenido de ADE alojado en la zeolita. La muestra fue sometida a tratamientos térmicos entre 500 y 850°C en presencia de una corriente de H₂/N₂, disminuyendo el contenido de P al aumentar la temperatura del tratamiento (Tabla 5.16), mientras que la capacidad de adsorción de NH₃ en general aumenta conforme disminuye el contenido en P hasta un máximo de adsorción de NH₃ obtenido para una relación P/Al = 0.44 - 0.37, para disminuir a menores contenidos en P. Esto se ha atribuido a la mayor severidad del tratamiento térmico para eliminar un mayor contenido de P.

Tabla 5.16. Análisis químicos y propiedades texturales y de adsorción de NH_3 a 100°C de las zeolitas SSZ-36 tratadas entre 500 y 850°C en presencia de H_2/N_2 .

		Si/Al	P (%peso)	P/Al	V_{mic} (cm^3/g)	V_{NH_3} (cm^3/g)	T^{a} desorción ($^\circ\text{C}$)
a	SSZ-36cH500	15.5	2.62	0.99	0.194	4.41	300
b	SSZ-36cH600	15.3	1.53	0.56	0.218	6.13	365
c	SSZ-36cH700	15.4	1.25	0.44	0.225	8.15	390
d	SSZ-36cH750	15.0	1.05	0.37	0.222	7.48	410
e	SSZ-36cH800	15.8	0.94	0.32	0.218	6.50	360
f	SSZ-36cH850	15.9	0.89	0.31	0.223	7.11	330

El tratamiento de la zeolita SSZ-36 a 500°C (SSZ-36cH500) conduce a la descomposición del ADE, mientras que prácticamente todo el P queda retenido en el sólido, obteniéndose una relación $\text{P}/\text{Al}=1$, es decir, la mayor parte de los Al presentes en la estructura se encuentran interaccionando con una molécula de P extra-red, y por tanto, presentan una acidez muy débil, observándose temperaturas de desorción de NH_3 relativamente bajas, aproximadamente 300°C (Fig. 5.45).

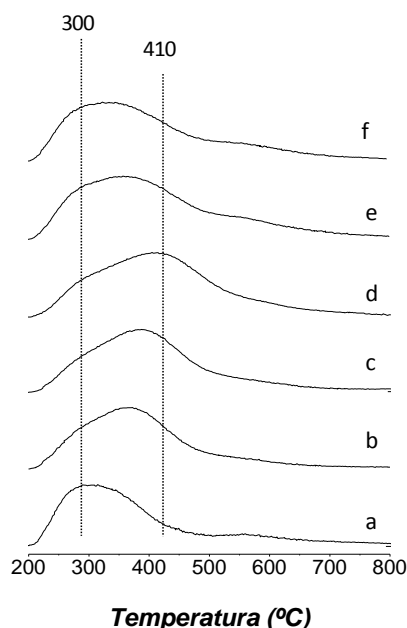


Fig. 5.45. Curvas de desorción termoprogramada de amoníaco de las zeolitas SSZ-36cH500 (a), SSZ-36cH600 (b), SSZ-36cH700 (c), SSZ-36cH750 (d), SSZ-36cH800 (e) y SSZ-36cH850 (f).

El tratamiento de las zeolitas SSZ-36 a mayores temperaturas permite eliminar una mayor cantidad de P, observándose una disminución en la relación P/Al al aumentar la temperatura del tratamiento (Tabla 5.16). Así, la zeolita SSZ-36 tratada a 750°C, con una relación P/Al=0.37, presenta el máximo de temperatura de desorción de NH₃, aproximadamente 410°C, y por tanto, la mayor fortaleza ácida de la serie de zeolitas (Fig. 5.45).

El aumento de la temperatura del tratamiento hasta 850°C (SSZ-36cH850) permite eliminar una cantidad de P ligeramente superior al tratamiento a 750°C. Sin embargo, la temperatura de desorción de NH₃ disminuye. Este resultado junto con los valores de V_{mic} obtenidos para estos materiales, parecen indicar que el tratamiento a temperaturas superiores a 750°C provoca un cierto grado de amorfización del sólido o la desaluminización parcial del sólido, dando lugar a especies de Al extra-red poco ácidas. De manera que al aumentar la temperatura de tratamiento, a pesar de que se produce una mayor eliminación de P, los valores de V_{mic} no aumentan. También parece estar produciéndose un cambio en el entorno del Al. Así, en el espectro de ²⁷Al MAS-RMN de la zeolita SSZ-36cH850 se observa un contenido en Al pentacoordinado tipo silicoaluminofosfato (51 % del Al total observado por RMN) mayor al obtenido para la zeolita SSZ-36cH700 (40%). Estas especies pentacoordinadas de Al que aparecen alrededor de 38 ppm en el espectro de ²⁷Al MAS-RMN, presentan una acidez más débil que las especies de Al tetraédricas observadas a 55 ppm en el espectro (Fig. 5.46).^[48-50]

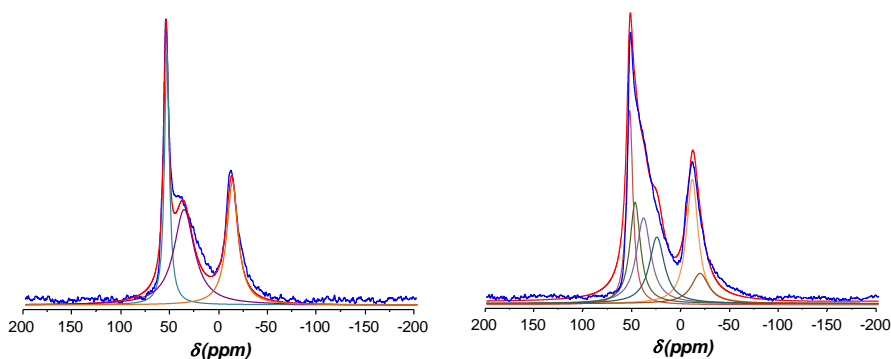


Fig. 5.46. Espectros de ²⁷Al MAS-RMN de la zeolita SSZ-36cH700 (izquierda) y SSZ-36cH850 (derecha).

En un segundo grupo de experimentos, las zeolitas SSZ-36 se sintetizaron con diferente contenido en aluminio y fueron tratadas a 700°C en presencia de aire o de una corriente de H₂/N₂. Todas las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en aire presentan un contenido en fósforo muy similar, variándose la relación Si/Al, mientras que las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en una corriente de H₂/N₂ presentan diferente contenido tanto en fósforo como en aluminio, obteniéndose mayores contenidos en P a medida que aumenta la relación Si/Al (Tabla 5.17).

Tabla 5.17. Análisis químicos y propiedades de adsorción de NH_3 a 100°C de las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en aire y en H_2/N_2 .

Muestra	Tratamiento	Átomos Al/c.u.	Si/Al	P (%peso)	P/Al	V_{NH_3} (cm^3/g)	T^a desor. ($^\circ\text{C}$)
a	700°C , aire	0.71	44.2	3.02	3.0	2.17	280
b	700°C , aire	0.77	40.6	2.85	2.8	1.34	240
c	700°C , aire	0.87	35.8	3.02	2.4	1.38	270
d	700°C , aire	1.76	17.2	3.02	1.2	3.11	270
e	700°C , aire	2.39	12.4	3.60	1.1	3.11	245
f	700°C , aire	2.77	10.5	3.10	0.8	3.86	295
g	700°C , H_2/N_2	0.64	48.7	1.88	2.2	2.49	355
h	700°C , H_2/N_2	0.81	38.7	1.61	1.5	2.91	310
i	700°C , H_2/N_2	1.56	19.5	1.50	0.5	7.58	390
j	700°C , H_2/N_2	1.95	15.4	1.25	0.44	8.15	410
k	700°C , H_2/N_2	2.46	12.0	1.27	0.41	8.78	370

Los perfiles de TPD de amoníaco de las zeolitas SSZ-36 tratadas en aire y en H_2/N_2 , permiten estudiar la influencia de la presencia de P en las propiedades ácidas de los materiales (Fig. 5.47). Así, las zeolitas sometidas a los tratamientos térmicos en aire, en los que no se produce la eliminación del P, presentan temperaturas de desorción de amoníaco en el rango de $240 - 290^\circ\text{C}$, indicando la presencia únicamente de centros ácidos débiles. Por otro lado, las zeolitas tratadas en H_2/N_2 , en las cuales se ha producido una eliminación parcial de P, presentan temperaturas de desorción de amoníaco más elevadas $270 - 410^\circ\text{C}$, indicando por tanto la presencia de centros ácidos más fuertes que en el caso de las zeolitas calcinadas. La temperatura de desorción de NH_3 aumenta considerablemente al alcanzar relaciones P/Al inferiores a 1. Es decir, cuando existen centros de Al de red que no se encuentran interaccionando con P (Fig. 5.47). Por tanto, podemos concluir que la presencia de P en la zeolita SSZ-36 disminuye la fortaleza ácida del material debido a la interacción de las especies extra-red de fósforo con el aluminio incorporado en la red cristalina, permitiendo modular la acidez de los sólidos, como se ha descrito previamente para otras zeolitas.^[38, 44, 51-52]

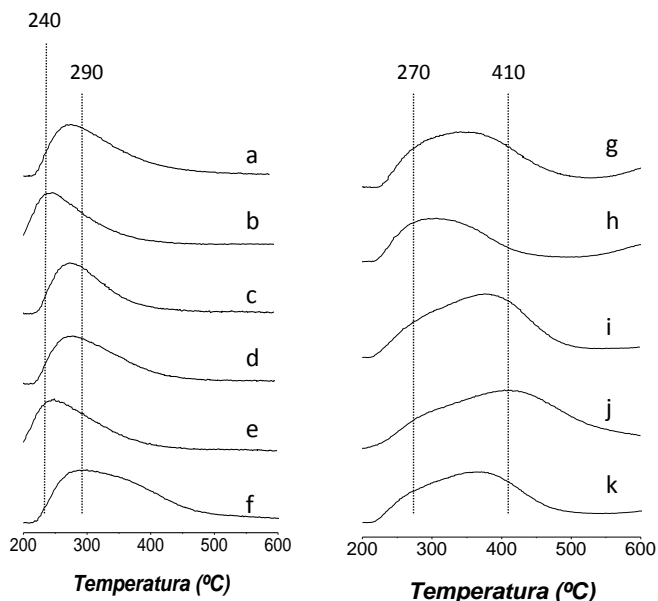


Fig. 5.47. Perfiles de TPD de amoniaco de las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en aire (a) Si/Al=44, (b) Si/Al=41, (c) Si/Al=36, (d) Si/Al=17, (e) Si/Al=12, (f) Si/Al=11 y tratadas a 700°C en H₂/N₂ (g) Si/Al=49, (h) Si/Al=39, (i) Si/Al=20, (j) Si/Al=15 y (k) Si/Al=12.

La comparación del volumen de NH₃ adsorbido en las zeolitas tratadas térmicamente en aire y en H₂/N₂ presentan una tendencia similar, el aumento de Al se traduce en un aumento del volumen de amoniaco adsorbido. Sin embargo, la variación de NH₃ adsorbido no se puede correlacionar con el contenido en Al de la muestra, ni con la relación P/Al (Fig. 5.48). Así, las zeolitas tratadas en una corriente de H₂/N₂ presentan una adsorción mayor al disminuir la relación P/Al. En la Fig. 5.48 se observa que a baja incorporación de Al la adsorción de amoniaco es muy similar para los sólidos independientemente del tipo de tratamiento térmico. Esta zona corresponde a valores de P/Al mayores a 1, es decir, la mayoría de los átomos de Al presentes en el sólido se encuentran interaccionando con átomos de P. Por el contrario, cuando la relación P/Al < 1 (Tabla 5.17), se obtienen valores de adsorción de amoniaco mucho mayores en las muestras tratadas en H₂/N₂ que en las calcinadas. Por tanto, se puede concluir que la acidez de la zeolita SSZ-36 está muy influenciada por la presencia del P ocluido en el interior de sus canales y cavidades, siendo la fuerza ácida y la concentración de centros ácidos tanto mayores cuanto menor es la relación P/Al. Estas composiciones se alcanzan fundamentalmente para zeolitas SSZ-36 de elevado contenido en Al en su composición y tratadas en una corriente de H₂/N₂ en las que se evita la formación de especies oxidadas durante la descomposición del catión ADE5 a elevada temperatura.

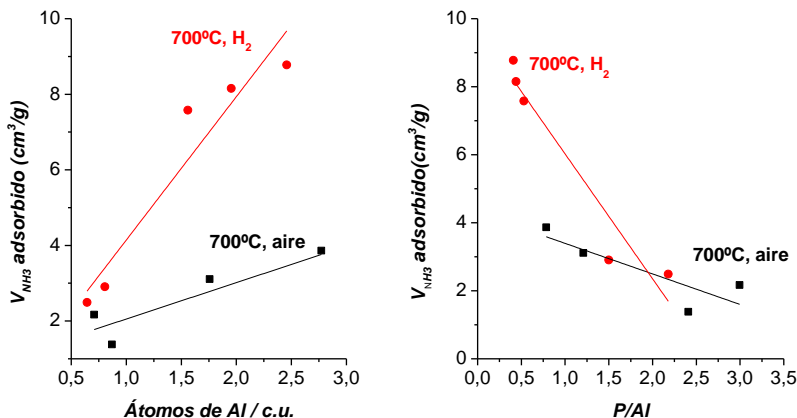


Fig. 5.48. Volumen de NH₃ adsorbido en las zeolitas SSZ-36 con diferente contenido en Al tratadas a 700°C en aire (●) y en una corriente de H₂/N₂ (○), respecto al número de átomos de Al por celda unidad (izquierda) y respecto a la relación P/Al del sólido (derecha).

5.3.1.3.7 Actividad catalítica de la zeolita SSZ-36

Como se ha descrito anteriormente, la zeolita SSZ-36 es un material microporoso que posee un sistema de canales bidireccional formado por anillos de 8 miembros. Aparentemente es un catalizador apropiado para el proceso MTO para la obtención de olefinas ligeras (eteno y propeno) a partir de metanol.^[53]

La reacción de metanol a olefinas utilizando zeolitas como catalizador ha sido ampliamente estudiada observándose la mayor selectividad a los productos deseados al utilizar zeolitas de 8R como catalizadores.^[54-60] Uno de los principales problemas de esta reacción es la rápida desactivación del catalizador zeolítico, siendo la principal causa de la desactivación la elevada acidez del material.^[61-62] Uno de los mejores catalizadores para llevar a cabo la reacción de MTO es la zeolita CHA, pero se desactiva rápidamente por la formación de compuestos poliaromáticos en su interior debido a su elevada fortaleza ácida. El análogo de la zeolita CHA en forma silicoaluminofosfato, SAPO-34, ha mostrado una desactivación más lenta debido a su menor fortaleza ácida, pero presenta una menor estabilidad estructural durante su regeneración (altas temperaturas en presencia de vapor).^[63-66] Por tanto, sería deseable disponer de una zeolita que combine la estabilidad de los aluminosilicatos con una acidez moderada, característica de los silicoaluminofosfatos.

Una manera de disminuir la fortaleza ácida de los zeolitas en forma aluminosilicato es la incorporación de compuestos de P en el catalizador. Así, la presencia de P en la zeolita ZSM-5 ha sido ampliamente estudiada, observándose una mejora en su estabilidad estructural durante los tratamientos térmicos, ya que la incorporación de P disminuye la desaluminización parcial que experimenta la zeolita en

condiciones de regeneración (altas temperaturas en presencia de vapor). Por otro lado, la zeolita modificada presenta una fortaleza ácida menor, lo que se traduce en una menor velocidad de desactivación debido a la formación de coque.^[67-68] Desgraciadamente, no es posible incorporar especies extra-red de fósforo mediante tratamientos post-síntesis en zeolitas de 8R, como la zeolita CHA, ya que los precursores de fósforo, generalmente empleados H_3PO_4 y $NH_4H_2PO_4$, no son capaces de difundir a través de los canales de 8R de estos materiales.

Como se ha descrito anteriormente, el empleo de ADEs fosforados ha permitido introducir especies extra-red de P en los canales y cavidades de zeolitas tras el tratamiento térmico de los sólidos, pudiéndose llevar a cabo la modificación de zeolitas de 8R con especies de fósforo extra-red. Así, la descomposición del compuesto orgánico presente en los canales de la zeolita SSZ-36, sintetizada utilizando el ADE5, conlleva la formación de especies fosfato extra-red que quedan alojadas en el interior de las cavidades de la zeolita interaccionando con los centros ácidos del material. La presencia de estas especies de fósforo, como se ha descrito en el apartado anterior, permite modificar las propiedades ácidas del sólido, disminuyendo la fortaleza ácida del catalizador.

En colaboración con el grupo del Prof. Tatsumi (Tokyo Institute of Technology), se llevaron a cabo ensayos catalíticos en la reacción de metanol a olefinas usando como catalizador zeolitas SSZ-36 preparadas utilizando el ADE5, estudiándose la influencia de la presencia de P en el catalizador en la reacción de MTO.

Los experimentos se realizaron utilizando como catalizadores la zeolita SSZ-36 obtenida con diferentes contenidos en aluminio y tras ser sometidas a tratamientos térmicos a 700°C en aire o en una corriente de H_2/N_2 (Tabla 5.18) con el fin de evaluar la influencia del contenido en Al y P en la actividad catalítica y selectividad a olefinas.

Tabla 5.18. Análisis químicos de las zeolitas SSZ-36 utilizadas como catalizador en la reacción de metanol a olefinas.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P/Al	P (%peso)
11-SSZ-36cA	700°C, aire	10.54	0.79	3.09
11-SSZ-36cH	700°C, H_2/N_2	11.34	0.41	1.27
19-SSZ-36cA	700°C, aire	17.20	1.21	3.02
19-SSZ-36cH	700°C, H_2/N_2	19.51	0.53	1.49
45-SSZ-36cA	700°C, aire	44.22	3.00	3.02
45-SSZ-36cH	700°C, H_2/N_2	48.72	2.18	1.88

Todas las zeolitas SSZ-36 estudiadas presentan una conversión inicial de metanol del 100%, que comienza a disminuir a partir de un cierto tiempo (Fig. 5.49). En general se observa que el tiempo de vida de los catalizadores está muy influenciado por el contenido en P de los sólidos, aumentando el tiempo de vida al disminuir el contenido en P. Por otro lado, la relación P/Al de las zeolitas influye notablemente en la actividad del catalizador. Así, en los sólidos con una relación P/Al > 1 , en los que la mayoría de los átomos de Al presentes en las zeolitas se encuentran interaccionando con especies de P, se observa una rápida desactivación. En el caso de las zeolitas con una relación P/Al < 1 , en los que parte de los átomos de Al incorporados en la red cristalina no se encuentran interaccionando con especies de P, se observa que la actividad catalítica se prolonga más tiempo. Estos resultados parecen indicar que existe una relación P/Al óptima, en la que las especies de fósforo se encuentran interaccionando con parte de centros de aluminio en red, disminuyendo su acidez.

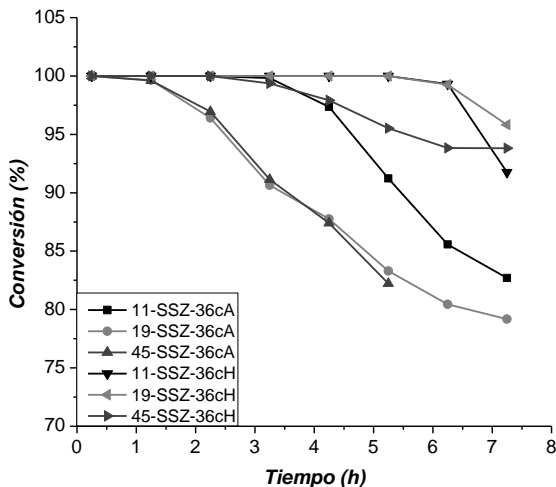


Fig. 5.49. Conversión de metanol en la reacción MTO a 400°C.

Todas las zeolitas SSZ-36 preparadas, independientemente de su contenido en aluminio y fósforo presentan una alta selectividad a propeno, que es la olefina más deseada (Fig. 5.50). La selectividad a eteno aumenta ligeramente al disminuir el contenido en Al en las zeolitas tratadas en aire, mientras que los valores se mantienen constantes en las zeolitas tratadas en H_2/N_2 . Al disminuir la relación P/Al, aumenta la acidez del catalizador, obteniéndose mayor cantidad de hidrocarburos alquílicos, etano y propano. Cabe destacar la alta producción a butenos, alcanzando hasta un 15 % de selectividad, especialmente en el caso de las zeolitas tratadas en H_2/N_2 .

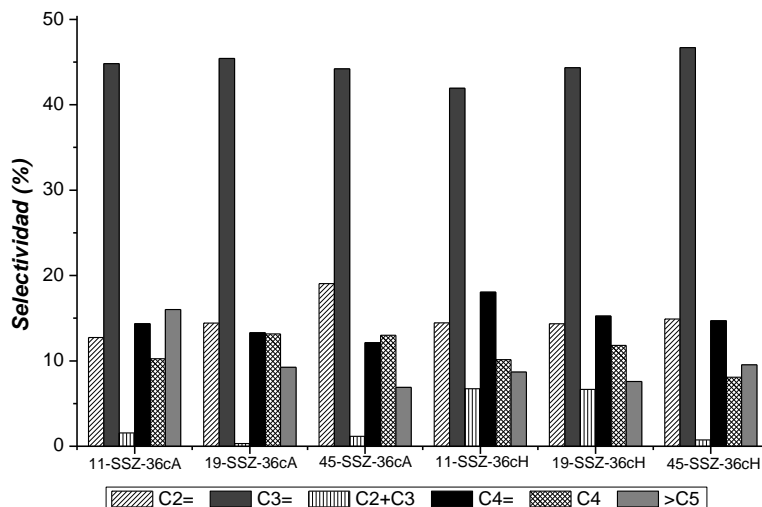


Fig. 5.50. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 400°C a 135 min de reacción. Etano (C2=), propano (C3=), etano + propano (C2+C3), butenos (C4=), butanos (C4), compuestos de más de 5 carbonos (>C5).

Con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción se llevó a cabo un estudio de la influencia de la temperatura de reacción, tanto en la actividad como en la selectividad a los diferentes productos, además de la influencia de la presencia de fósforo en el sólido. Como catalizadores se utilizaron las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH.

La reacción de MTO a 350, 400 y 450°C utilizando como catalizadores las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH, presenta conversiones de metanol iniciales del 100% (Fig. 5.51). La disminución de la temperatura de reacción a 350°C hace que ambas zeolitas se desactiven rápidamente, mientras que un aumento a 450°C da lugar a un comportamiento catalítico muy similar al obtenido a 400°C. No obstante, la zeolita 11-SSZ-36cH presenta una velocidad de desactivación ligeramente menor cuando la reacción se lleva a cabo a 400°C. Un efecto similar de la temperatura en el tiempo de vida de los catalizadores ha sido previamente observado en otras zeolitas.^[69-70]

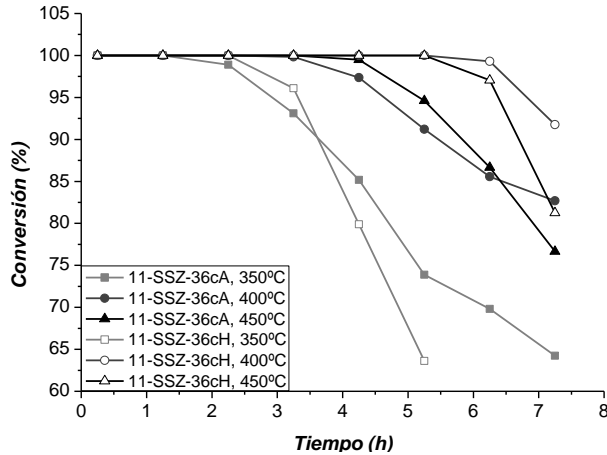


Fig. 5.51. Conversión de metanol en la reacción de MTO a 350, 400 y 450°C utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH como catalizadores.

Las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH presentan una selectividad mayoritaria a propeno, independientemente de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción (Fig. 5.52). En general, al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la formación de eteno, mientras que disminuye la obtención de butenos y compuestos de cadena más larga. La reacción a 350°C utilizando el catalizador 11-SSZ-36cH produce una gran cantidad de butenos (20%), probablemente debido a su mayor fortaleza ácida. Obteniéndose mayor cantidad de productos de interés (eteno y propeno) a 400-450°C.

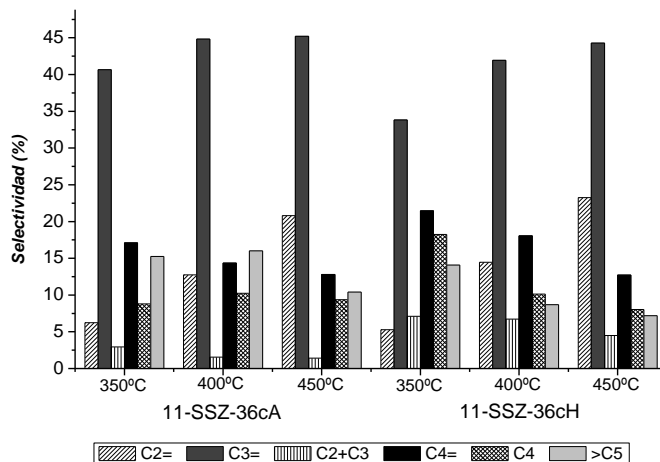


Fig. 5.52. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 350, 400 y 450°C a 135 min de reacción utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH como catalizador. Eteno (C2=), propeno (C3=), etano + propano (C2+C3), butenos (C4=), butanos (C4), compuestos de más de 5 carbonos (>C5).

Finalmente, con el objetivo de identificar el catalizador más adecuado y la temperatura óptima de reacción, se realizó un estudio comparativo utilizando como catalizador las zeolitas con las que se han obtenido los mejores resultados de tiempo de vida, 11-SSZ-36cH y 19-SSZ-36cH, a 400 y 450°C de reacción.

La conversión de metanol inicial para ambas zeolitas fue del 100%, tras 5 horas de reacción se comenzó a observar la desactivación de los catalizadores (Fig. 5.53). La desactivación de los catalizadores es ligeramente mayor al aumentar la temperatura de reacción de 400 a 450°C, siendo la zeolita 19-SSZ-36cH la que presenta un tiempo de vida de catalizador más largo.

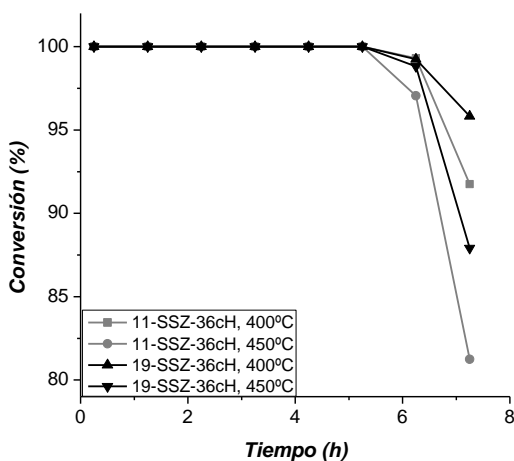


Fig. 5.53. Conversión de metanol en la reacción de MTO a 400 y 450°C utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cH y 19-SSZ-36cH como catalizadores.

Como en los casos anteriores, en todas las zeolitas se observa una selectividad mayoritaria a propeno superior al 40% en todas las condiciones de reacción (Fig. 5.54). El aumento de la temperatura de reacción supone una mayor producción de eteno, disminuyendo la obtención de butenos principalmente, aunque la producción de eteno y propeno es superior al 60% en ambas zeolitas.

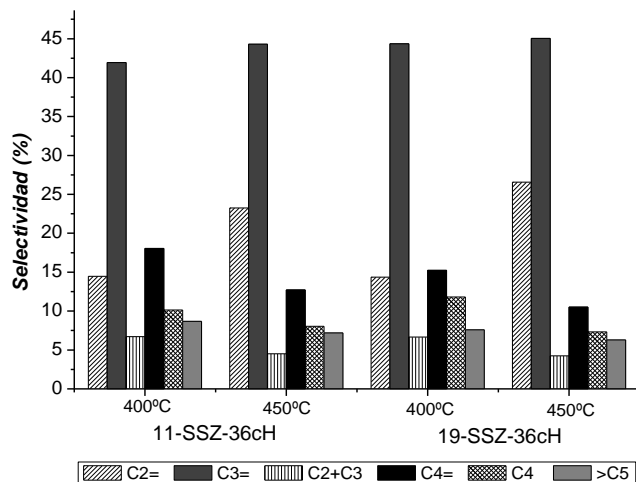


Fig. 5.54. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 400 y 450°C a 135 min de reacción utilizando la zeolita 11-SSZ-36cH y 19-SSZ-36cH como catalizador. Eteno (C2=), propeno (C3=), etano + propano (C2+C3), butenos (C4=), butanos (C4), compuestos de más de 5 carbonos (>C5).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos tanto de conversión como de selectividad, la zeolita 19-SSZ-36cH parece ser el catalizador más apropiado para llevar a cabo la reacción de MTO. Por tanto, el valor óptimo de incorporación de especies extra-red de P a la zeolita parece encontrarse cercano a una relación P/Al de 0.5, muy similar a la reportada por Corma et al. para la zeolita ZSM-5 en la reacción de craqueo catalítico.^[42] Por otro lado, la temperatura óptima de reacción para esta zeolita parece encontrarse alrededor de 450°C, ya que aunque se produce una desactivación del catalizador ligeramente mayor, la selectividad a los diferentes productos de reacción es mejor.

5.3.1.4 ZEOLITA ITQ-47 (BOG)

5.3.1.4.1 Planteamiento

La zeolita ITQ-47 (Boggsita) es obtenida utilizando como agente director de estructura la base de fosfaceno P1 (ADE1) en un estrecho rango de composiciones, como se describe en el capítulo 4 de la presente tesis doctoral.

Como hemos visto en el apartado anterior, el uso de los cationes aminofosfonio permite obtener zeolitas en un amplio rango de composiciones. Por lo que parecía razonable como hipótesis de partida que la síntesis de un aminofosfonio con una estructura análoga a la de la base de fosfaceno P1 podría permitir la síntesis de la zeolita ITQ-47 y es posible que en un rango más amplio de composiciones. Así, se sintetizó el compuesto tris-(dimetilamino)sec-butilfosfonio (ADE6) que es similar a la base de fosfaceno P1 empleada en la síntesis de la zeolita ITQ-47 (Fig. 5.55).

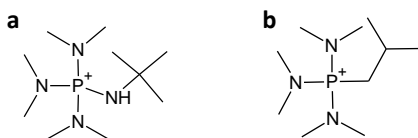


Fig. 5.55. Estructura de la base de fosfaceno P1 protonada (ADE1) (a) y del catión tris-(dimetilamino)sec-butilfosfonio (ADE6) (b).

Esta hipótesis inicial venía apoyada por los cálculos teóricos, los cuales indicaban que ambos ADEs eran capaces de estabilizar la estructura BOG (Tabla 5.19), siendo ligeramente más estable la base de fosfaceno (ADE1) que el catión aminofosfonio (ADE6).

Tabla 5.19. Energía de estabilización $E_{Zeo-ADE}$ de la zeolita boggsita usando el ADE1 y el ADE6.

Zeolita obtenida	ADE	$E_{Zeo-ADE}$ en boggsita (kJ/mol SiO ₂)	Número de ADEs por c.u. (96 SiO ₂)
BOG (ITQ-47)		-5.2	4
BOG (ITQ-47)		-4.8	4

5.3.1.4.2 Condiciones de síntesis

Las síntesis de sólidos utilizando como agente director de estructura (ADE) el catión tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio (ADE6) se llevaron a cabo en medio básico, a 160°C y a tiempos variables de síntesis. Obteniéndose sólidos cristalinos en un estrecho rango de composiciones de gel de síntesis, tal y como ocurre al emplear la base de fosfaceno P1 (ADE1) como agente director de estructura. De manera que el ADE6 es capaz de cristalizar la zeolita ITQ-47 pero en un rango de composiciones muy similar al encontrado para el ADE1 (Tabla 5.20). La zeolita ITQ-47 obtenida utilizando el ADE6 como agente director de estructura presenta una cristalinidad comparable a la zeolita ITQ-47 obtenida empleando el ADE1 (Fig. 5.56).

Tabla 5.20. Fases cristalinas obtenidas utilizando el catión tris(dimetilamino)*sec*-butilfosfonio (ADE6) como ADE en síntesis llevadas a cabo a 160°C.

		Si/B			Si/Al	
		20	50	∞	30	50
Si/Ge	5					
	10					
	∞					

ITQ-47	GeO ₂	Amorfo	Sin datos
--------	------------------	--------	-----------

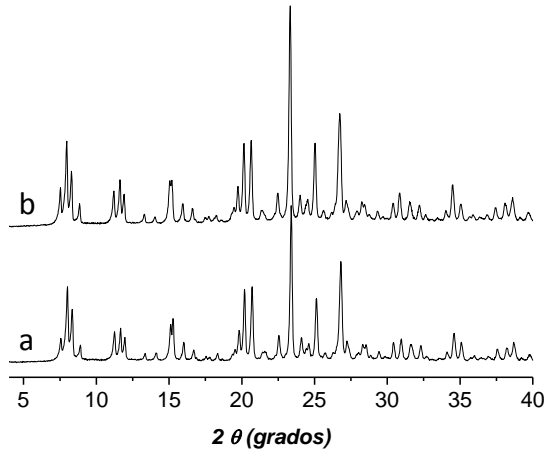


Fig. 5.56. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 cristalizada utilizando como agente director de estructura el ADE1 (a) y el ADE6 (b).

El ADE6 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita, tal y como confirman los resultados de análisis químico del ADE6 y de la zeolita ITQ-47 (Tabla 5.21).

Tabla 5.21. Análisis químicos del ADE6 y de la zeolita ITQ-47.

	Valores teóricos	ADE1	Zeolita ITQ-47
P/N	0.33	0.33	0.34
C/N	3.33	3.30	3.07

La zeolita ITQ-47 obtenida con el ADE6 crece formando cristales de tamaño mucho mayor a los observados en la zeolita ITQ-47 obtenida utilizando el ADE1 (Fig. 5.57). De manera que no parece encontrarse ninguna mejora en el material al utilizar ADE6 en lugar de ADE1 como agente director de estructura.

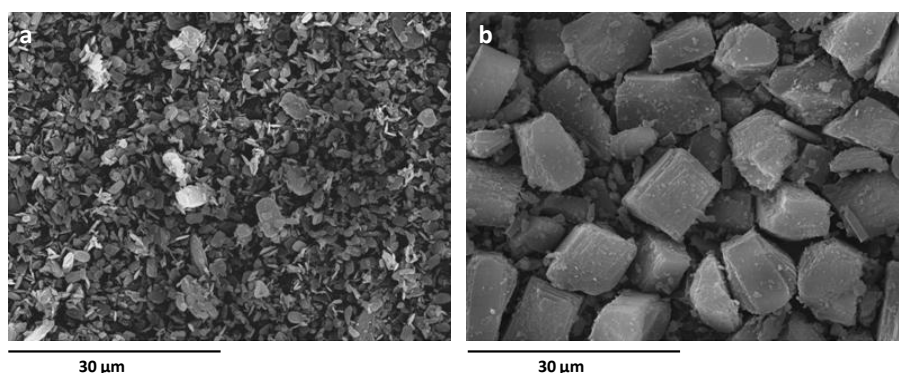


Fig. 5.57. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 obtenida utilizando como agente director de estructura el ADE1 (a) y el ADE6 (b).

5.3.2 AMINOFOSFONIOS DICATIÓNICOS

5.3.2.1 ZEOLITA ITQ-46 (STF/SFF)

5.3.2.1.1 Introducción

La zeolita ITQ-46 es un material que se produce como consecuencia del intercrecimiento de la familia de dos estructuras zeolíticas, STF/SFF. Las zeolitas SSZ-35^[71] (STF) y SSZ-44^[72] (SFF), obtenidas por primera vez por Zones et al. en 1994, son los polimorfos puros de esta familia de materiales STF/SFF. Independientemente, Cambor et al. sintetizaron el material ITQ-9, con estructura STF como material puramente silíceo y como aluminosilicato utilizando como ADE un amonio bicíclico monocatiónico.^[73] Posteriormente, Paillaud et al. obtuvieron la zeolita Mu-26 que presenta estructura STF tras la calcinación del sólido.^[74]

La zeolita SSZ-35 es un material que no presenta gran especificidad hacia el ADE utilizado en su síntesis, ya que es posible obtener el sólido usando como ADE numerosos cationes amonio diferentes,^[16] incluso es posible obtener el material utilizando amonios dicatiónicos como ADE, como demostraron Zones et al.^[15]

En 2004, Villaescusa et al. describieron los primeros intercrecimientos de las zeolitas STF/SFF pura sílice en medio fluoruro, utilizando un ADE bicíclico monocatiónico y variando el contenido en H₂O de los geles de síntesis.^[75]

En este trabajo, la zeolita ITQ-46 ha sido sintetizada utilizando como ADE compuestos aminofosfonio dicatiónicos tanto en medio básico como en medio fluoruro, en un amplio rango de composiciones, obteniéndose como silicato, aluminosilicato, borosilicato, galosilicato y titanosilicato, ampliando el rango composicional de esta familia de zeolitas y por tanto sus posibles aplicaciones catalíticas.

5.3.2.1.1 Estructura de la zeolita (STF/SFF)

Las zeolitas STF y SFF se pueden describir a partir de una unidad de 16 tetraedros (Fig. 5.58a). Estas unidades se unen a las vecinas a través de 4 oxígenos, formando cadenas en zigzag (Fig. 5.58b). Estas cadenas se unen a las adyacentes formando anillos de 4 miembros, y dando lugar a láminas donde las unidades de 16T quedan relacionadas mediante un giro de 180° (Fig. 5.58c, d).

Las zeolitas STF y SFF se diferencian en la conexión de estas láminas para construir la estructura tridimensional del material. En la zeolita STF la unión de las láminas se produce mediante una traslación en el eje *b* (Fig. 5.59a), obteniéndose un centro de inversión, mientras que en el caso de la zeolita SFF se produce una rotación de 180° en el eje *b* (Fig. 5.59b), dando lugar a un plano de simetría.

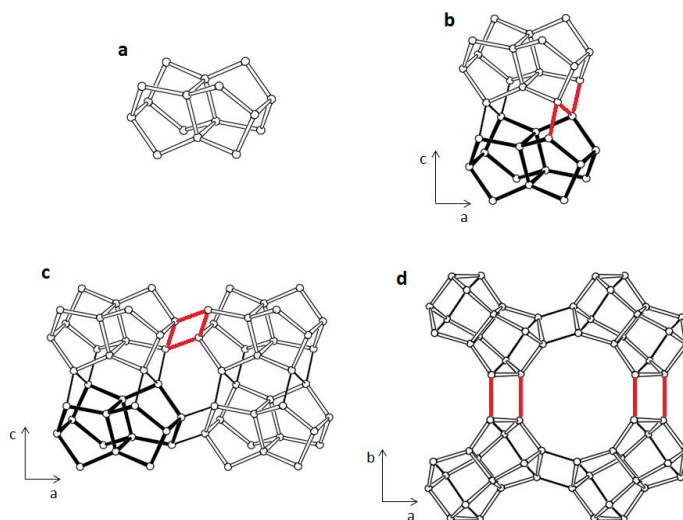


Fig. 5.58. Estructura de las zeolitas STF/SFF. Unidad de 16 tetraedros (a), unión de las unidades de 16T en el eje c (b), unión de las unidades anteriores vista desde el eje b (c) y disposición de las láminas vista desde el eje c para dar lugar a la zeolita SFF (d).

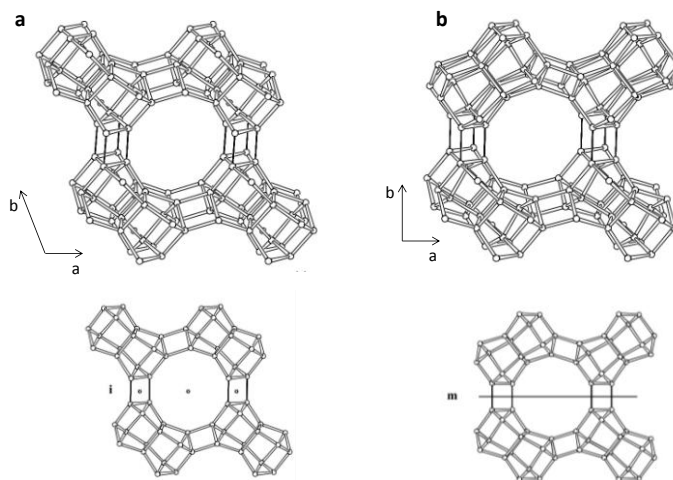


Fig. 5.59. Unión de las láminas en la estructura de la zeolita STF (a) y de la zeolita SFF (b).

Ambas zeolitas presentan un sistema de canales unidireccional de poro medio (10R) formados por un apilamiento de cavidades relativamente voluminosas $[4^45^86^610^2]$ compartiendo anillos de 10R y que en su parte más ancha están formados por anillos de 18R. La diferente conectividad de las láminas en las zeolitas STF y SFF provoca que las cavidades sean ligeramente distintas, difiriendo en la secuencia de anillos de 4, 5 y 6 miembros en la pared interna de la cavidad $[4^45^86^610^2]$ (Fig. 5.60a, b). De manera que,

el anillo de 10R de la zeolita STF presenta un diámetro de $5.5 \times 6.1 \text{ \AA}$, y el de 18R de $12.5 \times 9 \text{ \AA}$, mientras que el anillo de 10R de la zeolita SFF, es circular (5.8 \AA), y el de 18R presenta un diámetro ligeramente superior, $12.9 \times 9 \text{ \AA}$ (Fig. 5.60c, d).

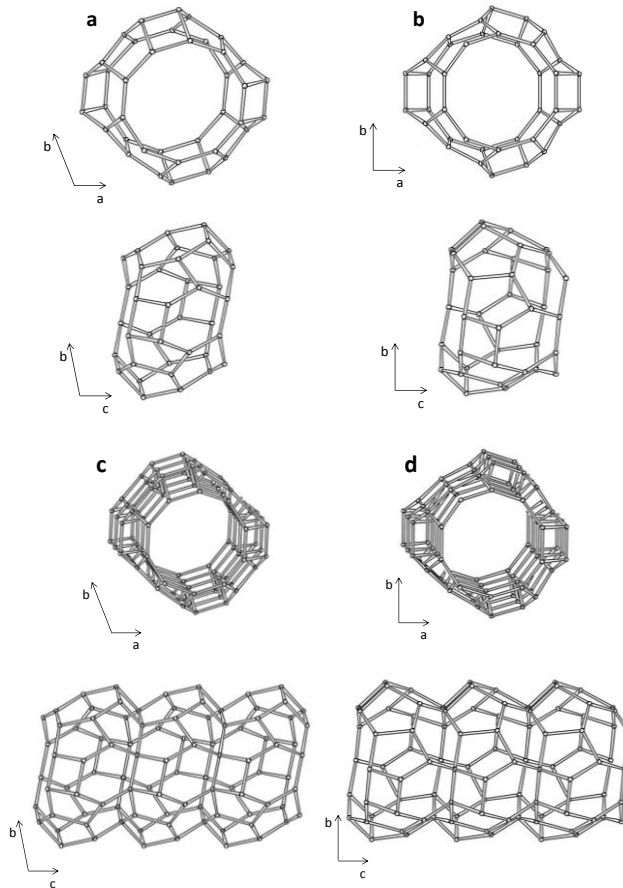


Fig. 5.60. Cavidad $[4^4 5^8 6^6 10^2]$ de la zeolita STF vista en el eje c y a (a), cavidad $[4^4 5^8 6^6 10^2]$ de la zeolita SFF vista en el eje c y a (b), canal de 10R de la zeolita STF a lo largo del c (c), canal de 10R de la zeolita SFF a lo largo del eje c .

La zeolita STF original cristaliza en una simetría monoclinica, grupo espacial $C2/m$ (no. 12) con los siguiente parámetros de red:^[29]

$$a = 14.104 \text{ \AA} \quad b = 18.205 \text{ \AA} \quad c = 7.477 \text{ \AA} \quad \beta = 98.989^\circ$$

Por otra parte, la zeolita STF calcinada reduce su simetría a triclínica, grupo espacial $P-1$ (no.2) con los siguientes parámetros de red:^[76]

$$\begin{aligned} a &= 11.411 \text{ \AA} & b &= 11.527 \text{ \AA} & c &= 7.377 \text{ \AA} \\ \alpha &= 94.661^\circ & \beta &= 96.206^\circ & \gamma &= 104.892^\circ \end{aligned}$$

El número y posiciones cristalográficas de los átomos de silicio independientes, así como su multiplicidad se indican en la Tabla 5.22.^[29]

Tabla 5.22. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio independientes de la zeolita STF pura sílice.

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
Si1	0.36019	0.35630	0.61106	4
Si2	0.41221	0.42852	0.21918	4
Si3	0.14209	0.64205	0.40966	4
Si4	0.36181	0.85678	0.57148	4
Si5	0.13396	0.44151	0.67151	4
Si6	0.23859	0.56731	0.04636	4
Si7	0.46001	0.75796	0.92351	4
Si8	0.55968	0.87468	0.30376	4

Por otro lado, la zeolita SFF calcinada presenta una simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/m$ (no. 11) con los siguientes parámetros de red:^[76]

$$a = 11.454 \text{ \AA} \quad b = 21.695 \text{ \AA} \quad c = 7.227 \text{ \AA} \quad \beta = 93.154^\circ$$

El número y posiciones cristalográficas de los átomos de silicio independientes, así como su multiplicidad se indican en la Tabla 5.23.^[29]

Tabla 5.23. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio independientes de la zeolita SFF pura sílice.

Átomo	x	y	z	Multiplicidad
Si1	0.2643	0.9890	0.9205	4
Si2	0.1502	0.6324	0.0804	4
Si3	0.2333	0.6798	0.4650	4
Si4	0.3882	0.5669	0.5839	4
Si5	0.0350	0.6820	0.7282	4
Si6	0.0347	0.0480	0.7656	4
Si7	0.1092	0.0663	0.3473	4
Si8	0.3679	0.0315	0.2828	4

5.3.2.1.2 Estudio de las condiciones de síntesis

La zeolita ITQ-46 se obtiene al utilizar como agente director de estructura los compuestos ADE8 y ADE9. Sin embargo, el catión ADE9 da lugar a zeolitas ITQ-46 poco cristalinas o sólidos amorfos en la mayoría de las síntesis. Por tanto, el estudio se centró en el uso del compuestos ADE8, con el que es posible obtener la zeolita ITQ-46 en un amplio rango de composiciones (Tabla 5.24). La incorporación de boro en el gel de síntesis permite la cristalización de otras fases que compiten con la zeolita ITQ-46. Dichas fases denominadas ITQ-52 e ITQ-58, serán descritas en los apartados 5.3.2.2 y 0, respectivamente.

Tabla 5.24. Fases cristalinas obtenidas utilizando los compuestos ADE8 y ADE9 como ADE.

Medio de síntesis		ADE8		ADE9	
		OH ⁻	F ⁻	OH ⁻	F ⁻
Composición del gel de síntesis*	Si				
	Si/Ge=5				
	Si/B=50				
	Si/B=20				
	Si/Al=50				
	Si/Al=20				
	Si/Ga=50				
	Si/Ti=50				
		ITQ-46	ITQ-46 + ITQ-52 + ITQ-58	Amorfo	No datos

*Todas las síntesis se llevaron a cabo a 150°C y 7-30 días de cristalización, usando un gel de síntesis $\text{SiO}_2 : x \text{T}^{\text{IV}}\text{O}_2 : y \text{T}^{\text{III}}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{ ADE} : 10 \text{ H}_2\text{O}$ para las síntesis realizadas en medio básico, y un gel de síntesis $\text{SiO}_2 : x \text{T}^{\text{IV}}\text{O}_2 : y \text{T}^{\text{III}}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{ ADE} : 0.4 \text{ HF} : 10 \text{ H}_2\text{O}$ para las síntesis realizadas en medio fluoruro, donde x e y tomarán los valores correspondientes para dar lugar a las relaciones mostradas en la tabla.

Los diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas en forma silicato, germanosilicato, borosilicato, aluminosilicato, galosilicato y titanosilicato obtenidas en medio básico, indican que el grado de intercrecimiento STF/SFF es similar en todos los sólidos obtenidos (Fig. 5.61), mientras que las zeolitas ITQ-46 sintetizadas en medio fluoruro, en general aparecen como intercrecimientos más enriquecidos en zeolita STF, especialmente en el caso del material en forma silicato (Fig. 5.62).

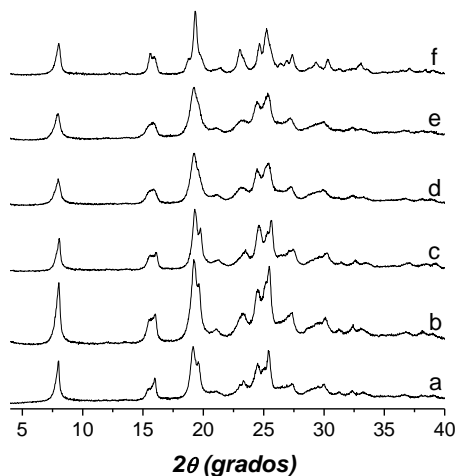


Fig. 5.61. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 obtenidas en medio básico utilizando el ADE8 como silicato (a), germanosilicato (b), borosilicato (c), aluminosilicato (d), galosilicato (e) y (f) titanosilicato (f).

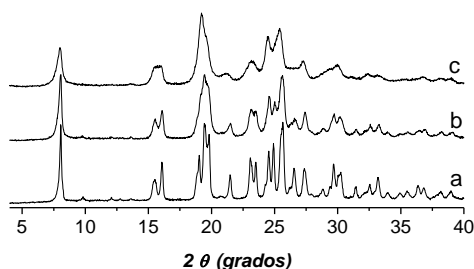


Fig. 5.62. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 obtenidas en medio fluoruro utilizando el ADE8 como silicato (a), borosilicato (b) y aluminosilicato (c).

Los diagramas de difracción de rayos X presentados en las figuras Fig. 5.61 y Fig. 5.62 corresponden a las zeolitas ITQ-46 antes de calcinar, observándose que sus patrones de difracción son ligeramente diferentes a los observados para las zeolitas STF y SFF puras. Sin embargo, tras la calcinación del sólido, se obtiene un patrón de difracción bastante diferente al obtenido para la zeolita ITQ-46 original pero con un perfil muy similar al observado para la zeolita STF (Fig. 5.63), tal y como se ha descrito en el caso de la zeolita Mu-26.^[74]

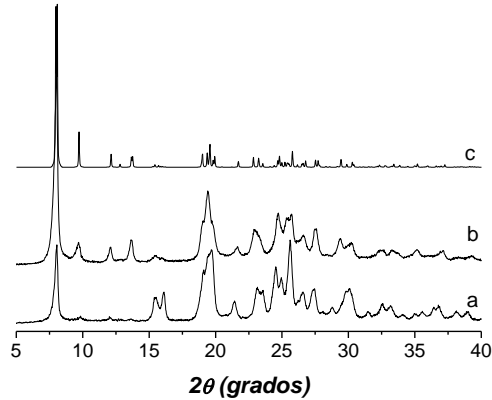


Fig. 5.63. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-46 en forma silicato obtenida en medio básico antes (a) y después (b) de calinar y patrón de difracción simulado de la zeolita STF calcinada (c).

Si se comparan los diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 calcinadas en forma silicato y preparadas en medio básico y en medio fluoruro con los patrones de difracción simulados de las zeolitas STF, SFF y los de sus intercrecimientos calculados mediante el programa DIFFaX,^[75] se observa que la zeolita ITQ-46 sintetizada en medio básico parece ser un intercrecimiento de un 70% de STF, mientras que la sintetizada en medio fluoruro presenta un intercrecimiento de alrededor de 90% de STF (Fig. 5.64).

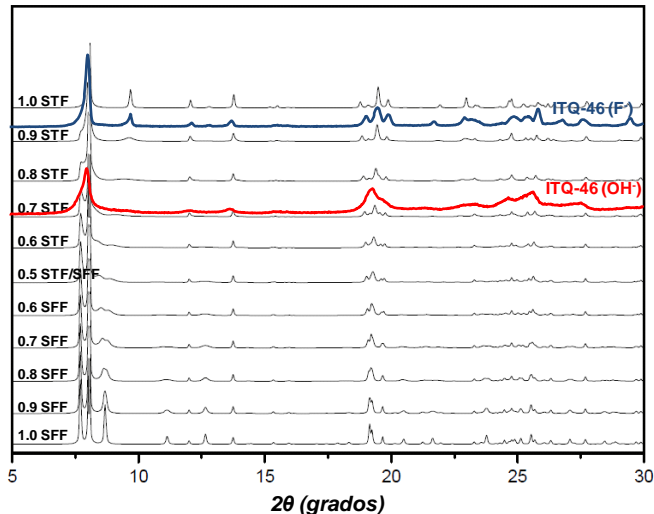


Fig. 5.64. Simulación de los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas STF, SFF y sus intercrecimientos y diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 calcinadas en forma silicato sintetizadas en medio básico (ITQ-46(OH)) y en medio fluoruro (ITQ-46(F)).

Los análisis químicos de las zeolitas ITQ-46 independientemente del medio de síntesis en el que se obtienen son muy similares. En la Tabla 5.25 se presentan los análisis químicos de las zeolitas ITQ-46 obtenidas en medio básico. Como en otras zeolitas descritas anteriormente, se observan valores de contenido en fósforo y relaciones Si/P muy similares independientemente de la composición del sólido. La incorporación de elementos trivalentes (B, Al, Ga) se encuentra fijada por la relación P/T^{III} , donde $T^{III} = (B + Al + Ga)$, produciéndose la máxima incorporación para una relación de 1.

Tabla 5.25. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-46 sintetizadas en medio básico utilizando el ADE8.

	Si/Ge	Si/B	Si/Al	Si/Ga	Si/Ti	Si/P	P/T^{III}	P (%peso)
a	-	-	-	-	-	14.1	-	2.86
b	21.4	-	-	-	-	13.0	-	2.88
c	-	19.2	-	-	-	14.8	1.3	2.64
d	-	-	20.7	-	-	13.9	1.5	2.75
e	-	-	-	22.8	-	14.3	1.6	2.78
f	-	-	-	-	21.6	14.5	-	2.70

Teniendo en cuenta la estructura de las zeolitas STF y SFF y el análisis químico de los diferentes intercrecimientos ITQ-46, se puede concluir que hay una molécula de ADE8 por celda unidad, es decir, dos átomos de fósforo por celda unidad. Por tanto, cada ADE8 parece colocarse en el interior de los poros de la zeolita de forma que los átomos de P, que se encuentran cargados y en los extremos de la molécula de ADE, quedan alojados en las cavidades de 18R, encontrándose la cadena alquílica que los une atravesando los canales de 10R, de manera similar a la descrita por Zones et al. al utilizar especies de amonio dicatiónicas como ADE en la síntesis de STF.^[15]

La zeolita ITQ-46 obtenida en medio básico crece formando agregados de cristales de pequeño tamaño, mientras que la síntesis en medio fluoruro favorece la formación de cristales de mayor tamaño (Fig. 5.65). Por otro lado, la incorporación de heteroátomos al sólido produce una disminución del tamaño de cristal, especialmente en el caso de la incorporación de Al (Fig. 5.65).

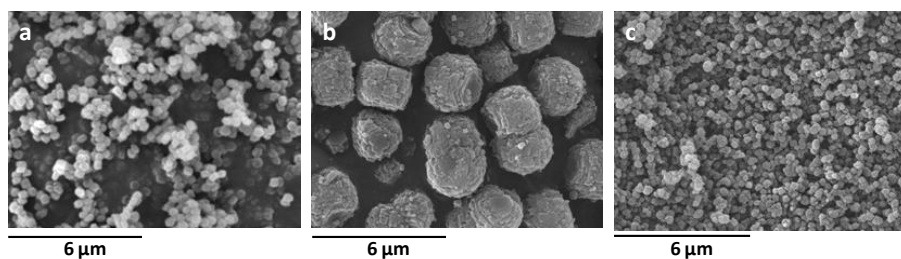


Fig. 5.65. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-46 en forma silicato sintetizada en medio básico (a), silicato en medio fluoruro (b) y aluminosilicato en medio fluoruro (c).

5.3.2.1.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-46

La estabilidad del agente director de estructura (ADE8) durante la cristalización de la zeolita ITQ-46 fue estudiada mediante análisis químico y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P .

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-46 original presenta una única resonancia a 59 ppm, análoga a la obtenida en el espectro de ^{31}P RMN del ADE8 en disolución (Fig. 5.66). El espectro de ^{13}C MAS-RMN de la zeolita ITQ-46 y el espectro de ^{13}C RMN del ADE8 en disolución también presentan el mismo número de señales y en posiciones muy similares.

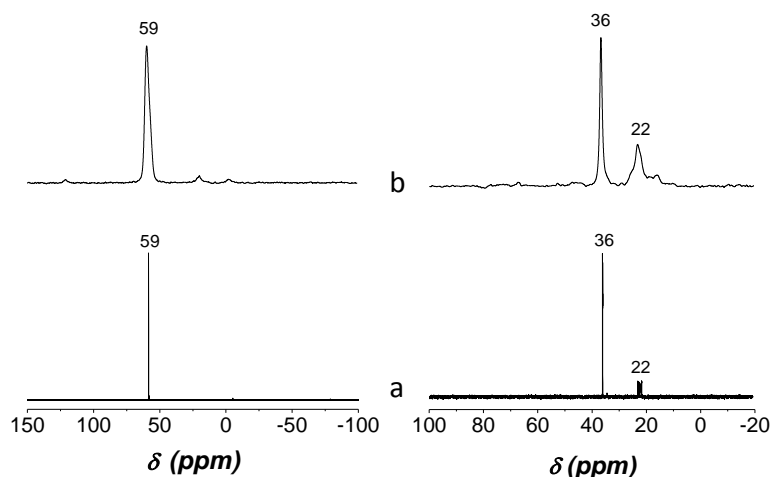


Fig. 5.66. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE8 en D_2O (a) y de la zeolita ITQ-46 original (b).

Además, los análisis químicos del ADE8 puro y de la zeolita ITQ-46 presentan relaciones P/N y C/N muy similares, indicando que el ADE8 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita (Tabla 5.26).

Tabla 5.26. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-46.

	Valores teóricos	ADE8	Zeolita ITQ-46
P/N	0.33	0.32	0.33
C/N	2.67	2.66	2.73

Por tanto, el ADE8 es un compuesto orgánico estable durante la cristalización de la zeolita, manteniéndose intacta su estructura cuando se encuentra en el interior de los poros de la zeolita ITQ-46. Sin embargo, el exceso de ADE añadido en el gel de síntesis experimenta una descomposición parcial, evidenciada por la presencia de señales no identificadas alrededor de 25 ppm en el espectro de ^{31}P RMN de las aguas de lavado recogidas de la síntesis de una zeolita ITQ-46, indicando que no es posible su reutilización como ADE en una segunda síntesis de zeolita (Fig. 5.67).

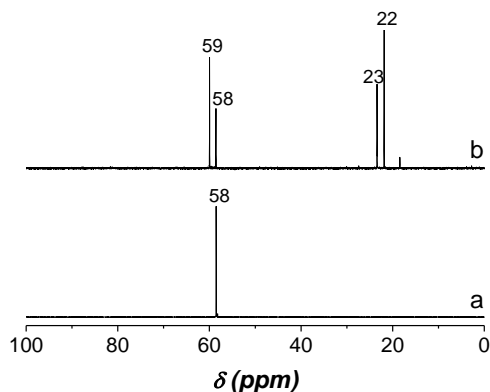


Fig. 5.67. Espectro de ^{31}P RMN del ADE8 en D_2O (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITQ-46 en D_2O (b).

5.3.2.1.4 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-46

La calcinación en aire a 700°C del ADE ocluido en los canales de la zeolita genera especies fosfato que quedan alojadas en el interior de los poros del sólido afectando a la capacidad de adsorción del material. Como en otras zeolitas estudiadas anteriormente, esta disminución viene determinada por el contenido en fósforo del sólido, y por tanto por el método empleado para llevar a cabo la descomposición del ADE y la eliminación de las especies de fósforo (Tabla 5.27).

Tabla 5.27. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-46 en forma aluminosilicato.

Muestra	Tratamiento	Si/Al	P (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
ITQ-46c700	700°C, aire	19.5	2.85	204.1	0.043
ITQ-46c700lv	700°C, aire + NH ₄ Ac 3M	19.3	0.39	331.0	0.095
ITQ-46cH700	700°C, H ₂ /N ₂	20.8	1.68	412.4	0.132
ITQ-46cH700lv	700°C, H ₂ /N ₂ + NH ₄ Ac 3M	18.6	0.14	231.9	0.054

Así, la calcinación a 700°C en aire y posterior lavado con una disolución 3M de NH₄Ac a 90°C (ITQ-46ca700lv), elimina gran parte del fósforo alojado en la zeolita, obteniéndose valores de área BET y volumen de microporo mayores a los obtenidos para la zeolita tratada a 700°C en aire (ITQ-46ca700) (Tabla 5.27).

El tratamiento a 700°C en H₂/N₂ (ITQ-46cH700) permite eliminar aproximadamente el 50% de las especies de fósforo presentes en el sólido, obteniéndose la capacidad de adsorción más alta de toda la serie de zeolitas ITQ-46 estudiadas (Fig. 5.68), y por tanto, encontrándose también los valores más altos de área BET y V_{mic}, 412.4 m²/g y 0.132 cm³/g, respectivamente. Sin embargo, el valor de volumen de microporo sigue siendo muy inferior al publicado en la bibliografía para la zeolita STF obtenida utilizando cationes tetraalquilamonio como ADE (0.197 cm³/g).^[76]

El lavado de la zeolita tratada a 700°C en H₂/N₂ (ITQ-46cH700lv) elimina la mayor parte de las especies de fósforo del interior de la zeolita, pero en este caso, los valores de área BET y volumen de microporo son menores a los obtenidos en la zeolita ITQ-46cH700. De hecho la capacidad de adsorción de la zeolita ITQ-46cH700lv es muy similar a la obtenida en la zeolita ITQ-46ca700, a pesar de que en la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en H₂/N₂ y lavada posteriormente, se produce la eliminación de un 95% del fósforo inicial (Fig. 5.68).

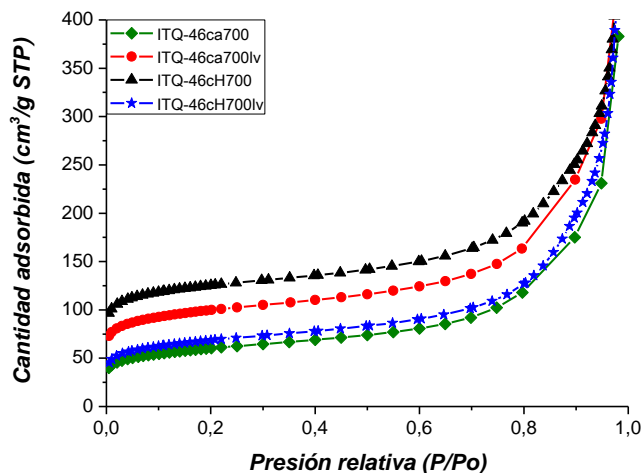


Fig. 5.68. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las zeolitas ITQ-46ca700 (\blacklozenge), ITQ-46ca700lv (\bullet), ITQ-46cH700 (\blacktriangle) e ITQ-46cH700lv (\star).

Con estos datos podemos concluir que durante el tratamiento de lavado de las zeolitas con NH_4Ac , al igual que ocurre en el caso de la zeolita UTD-1 (capítulo 4, sección 4.3.2.6) las especies fosfato pueden formar H_3PO_4 que podría solubilizar parte de la red cristalina, dando lugar a la formación de sólido amorfo y modificando notablemente la capacidad de adsorción de los sólidos, sin embargo, esta amorfización no se aprecia en los diagramas de difracción de rayos X (Fig. 5.69).

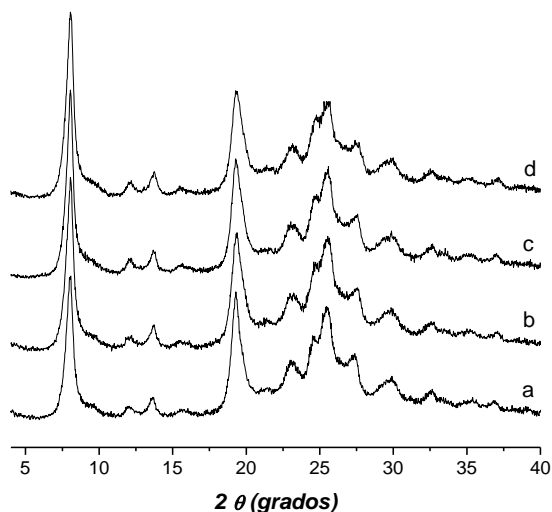


Fig. 5.69. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46ca700 (a), ITQ-46ca700lv (b), ITQ-46cH700 (c) e ITQ-46cH700lv (d).

La eliminación de fósforo mediante el tratamiento a alta temperatura en H_2/N_2 , conduce a la descomposición del ADE, eliminándose aproximadamente un 50% de P. Sorprendentemente, la eliminación del N presente en el ADE es total, mientras que el C sólo se elimina en aproximadamente un 60%, quedando la muestra tras el tratamiento térmico de color gris oscuro (Tabla 5.28).

Durante el tratamiento de descomposición en H_2/N_2 el ADE se degrada formándose aminas, fosfinas e hidrocarburos. El análisis de los gases de salida del horno de calcinación mediante espectrometría de masas indica que diferentes aminas e hidrocarburos se eliminan rápidamente del sólido. Sin embargo, tal como reflejan los análisis químicos, parte del carbono queda retenido en los canales de la zeolita. Estos compuestos de carbono parecen polimerizar en los canales unidireccionales de la zeolita limitando la eliminación tanto de P como de C, formándose probablemente especies similares a las descritas para los nanotubos de carbonos dopados con fósforo.^[77]

Tabla 5.28. Análisis químicos de la zeolita ITQ-46 silicato original obtenida en medio fluoruro y de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en H_2/N_2 .

Contenido (%peso)	ITQ-46 original	ITQ-46 tratada a 700°C en H_2/N_2	% eliminación
P	2.766	1.194	57
N	3.848	0.051	99
C	9.133	3.409	63
H	2.431	0.195	92

5.3.2.1.5 Naturaleza de las especies de Al incorporadas en la zeolita ITQ-46

La incorporación y naturaleza de las especies de Al incorporadas en las zeolitas ITQ-46 fueron estudiadas mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de sólidos (MAS-RMN) aplicada a los núcleos de ^{27}Al y ^{31}P .

El espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita ITQ-46 original (Tabla 5.29) presenta una única resonancia a 53 ppm (Fig. 5.70a), asignada a especies de Al en entornos tetraédricos característicos del Al incorporado isomórficamente en la red cristalina de la zeolita,^[35-36, 41] mientras que el espectro de ^{31}P MAS-RMN presenta una resonancia a 62 ppm (Fig. 5.70a), análoga a la obtenida para el ADE8 en disolución (Fig. 5.66).

Tabla 5.29. Análisis químicos de las zeolitas Al-ITQ-46.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P/Al	P (%peso)
ITQ-46original	-	27.1	2.0	2.83
ITQ-46ca700	700°C, aire	27.6	1.7	2.85
ITQ-46ca700lv	700°C, aire + NH ₄ Ac 3M	27.1	0.1	0.14

El tratamiento de la zeolita ITQ-46 a 700°C en aire, provoca la descomposición del ADE8, quedando especies fosfato extra-red alojadas en el interior de los canales de la zeolita (Tabla 5.29). Estas especies de fósforo se encuentran interaccionando con las especies de aluminio incorporadas en posiciones reticulares. Así, en el espectro de ²⁷Al MAS-RMN se pueden observar tres zonas de señales (Fig. 5.70b), las resonancias centradas a 53 ppm y 35 ppm, se asignan a especies de Al en posiciones reticulares en coordinación tetraédrica y tetraédrica distorsionada, respectivamente,^[36, 39] mientras que la resonancia centrada a -12 ppm es asignada a especies de aluminio en coordinación octaédrica, que en este caso deberse a especies de Al en red que se encuentran interaccionando con especies de P extra-red.^[38] El espectro de ³¹P MAS-RMN presenta una resonancia a -12 ppm, asignada a especies de P que se encuentran interaccionando con especies de Al (Fig. 5.70b).^[78]

El tratamiento de lavado con una disolución de acetato amónico de la zeolita ITQ-46 calcinada permite eliminar más del 90% de las especies extra-red de fósforo (Tabla 5.29). Observándose en el espectro de ³¹P MAS-RMN una resonancia de poca intensidad centrada a -17 ppm (Fig. 5.70c), asignadas al P residual que queda en los canales de la zeolita interaccionando con las especies de Al incorporadas en la red cristalina. En el caso del espectro de ²⁷Al MAS-RMN se observan las resonancias a -12 ppm y a 53 ppm (Fig. 5.70c), como en el caso de la zeolita calcinada. Los espectros de ²⁷Al MAS-RMN de la zeolita ITQ-46 calcinada y la zeolita ITQ-46 lavada confirman que las especies de Al octaédricas observadas en el espectro del sólido calcinado (Fig. 5.70b, $\delta = -12$ ppm) corresponden a especies de Al que se encuentran en la red cristalina, de manera que, al eliminar las especies de P del material, el Al queda coordinado tetraédricamente en la red cristalina como indica la resonancia a 53 ppm en el espectro de la zeolita ITQ-46 lavada (Fig. 5.70c).

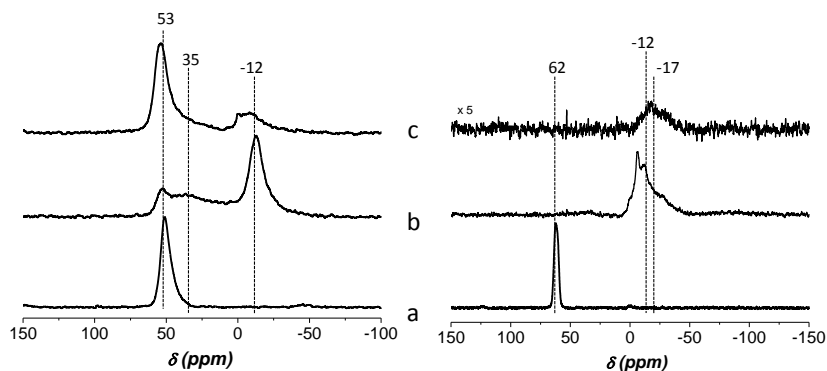


Fig. 5.70. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-ITQ-46 original (a), calcinada 700°C (b) y calcinada a 700°C y lavada con NH_4Ac (c).

La zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en aire fue sometida a diferentes condiciones de lavado con el fin de controlar el contenido en P del sólido. El tratamiento de lavado de los sólidos con una disolución acuosa 3M de NH_4Ac se llevó a cabo a 90°C a diferentes tiempos (1 - 480 min) y a diferentes temperaturas (25 - 90°C) durante 15 min. Los análisis químicos y propiedades texturales de algunas zeolitas Al-ITQ-46 representativas se indican en la Tabla 5.30. En todas las condiciones se obtuvieron zeolitas ITQ-46 cristalinas, no observándose la presencia de material amorfo tras los procesos de lavado como se refleja en los diagramas de difracción de rayos X (Fig. 5.71). Independientemente de las condiciones del tratamiento, la relación Si/Al permanece constante, modificándose únicamente el contenido de P (Fig. 5.72a).

Tabla 5.30. Tratamientos y análisis químicos de algunas zeolitas Al-ITQ-46 representativas.

Zeolita	Tratamiento	Si/Al	P/Al	P (%peso)	A_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
ITQ-46ca700	700°C, aire	27.1	2.0	2.83	204.1	0.043
ITQ-46ca700 lv60-15	700°C, aire + NH_4Ac 60°C, 15 min	26.3	0.5	0.90	380.5	0.128
ITQ-46ca700 lv90-15	700°C, aire + NH_4Ac 90°C, 15 min	26.6	0.2	0.33	429.7	0.142
ITQ-46ca700 lv90-300	700°C, aire + NH_4Ac 90°C, 300 min	26.4	0.1	0.15	312.3	0.092

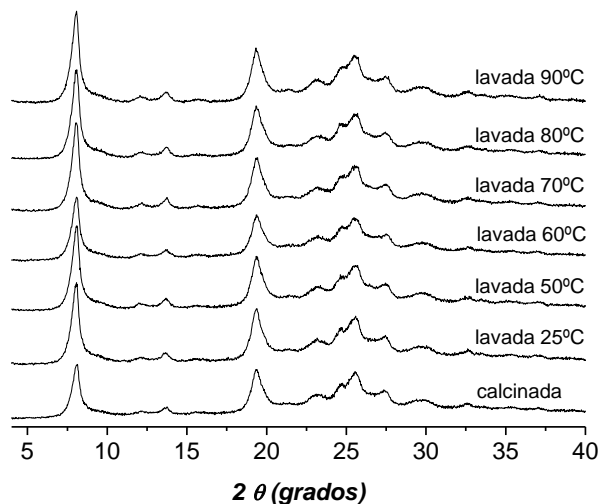


Fig. 5.71. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 tratadas a 700°C en aire y lavadas a diferentes temperaturas durante 15 min con una disolución 3M de NH₄Ac.

El lavado de la zeolita ITQ-46 durante 15 min a diferentes temperaturas permite una eliminación muy controlada del P, observándose una dependencia casi lineal del contenido en P del sólido con la temperatura del tratamiento (Fig. 5.72b).

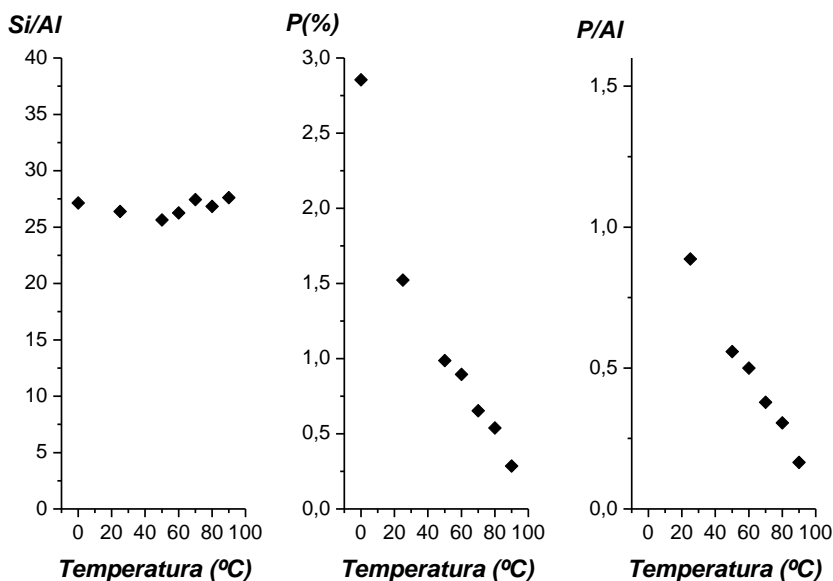


Fig. 5.72. Eliminación de P de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en aire mediante el lavado durante 15 minutos con una disolución de NH₄Ac 3M a diferentes temperaturas.

Por otro lado, el tratamiento de la zeolita con una disolución acuosa 3M de HN_4Ac a 90°C durante tiempos crecientes presenta una eliminación rápida de P durante los primeros 15 min de tratamiento, observándose que un aumento del tiempo permite una mayor, aunque lenta, eliminación de P pasando el contenido en P del sólido de 0.29% (15 min) a 0.14 % (180 min), aunque en ningún caso se consigue eliminar completamente el P del interior de la zeolita.

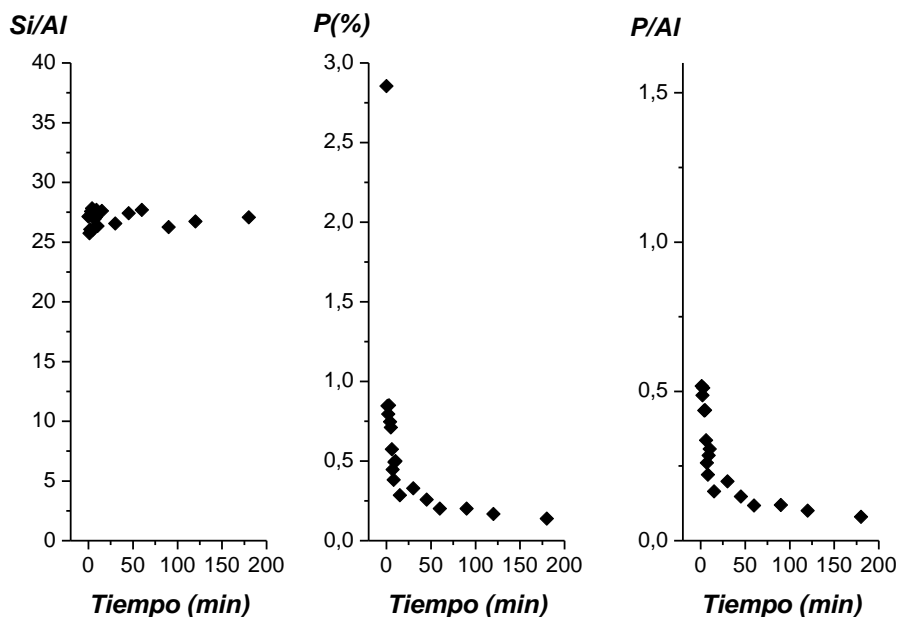


Fig. 5.73. Eliminación de P de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en aire mediante el lavado con una disolución de NH_4Ac a 90°C durante tiempos crecientes de tratamiento.

Los espectros de ^{27}Al MAS-RMN indican que al disminuir el contenido en P del sólido se produce un aumento en intensidad de la resonancia a 53 ppm, asignada a especies de Al en coordinación tetraédrica que se encuentra ocupando posiciones de red en la zeolita (Fig. 5.74).^[35-36, 41] Al aumentar la temperatura del tratamiento de lavado de la zeolita se produce una disminución de intensidad de las resonancias centradas a -20 ppm en los espectros de ^{31}P MAS-RMN y las centradas a 35 ppm y -12 ppm en los espectros de ^{27}Al MAS-RMN, asignadas a especies de aluminio reticulares en coordinación tetraédrica distorsionada y en coordinación octaédrica, respectivamente, que se encuentran interaccionando con especies extra-red de fósforo.^[36, 38-39] Este resultado confirma que la resonancias centrada a -12 ppm en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la muestra Al-STF calcinada es debida a la presencia de Al en posiciones reticulares que expande su coordinación interaccionando con especies de tipo fosfato.

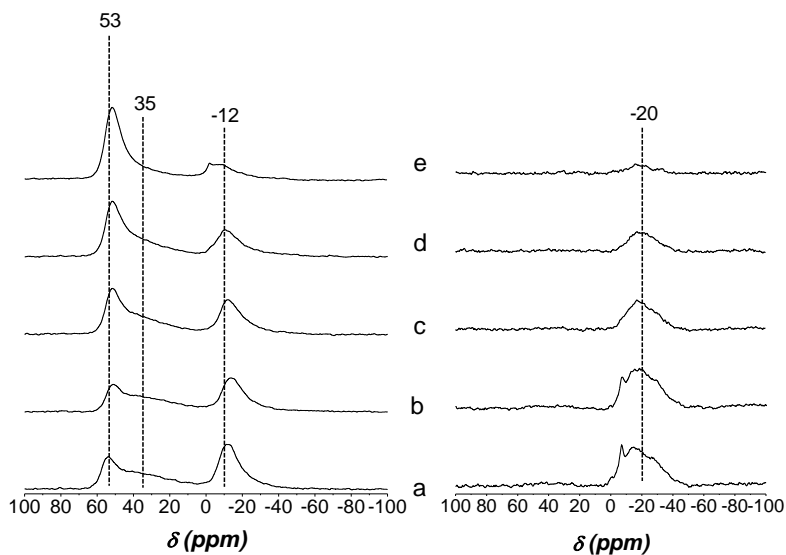


Fig. 5.74. Espectros de ^{27}Al MAS RMN (izquierda) y ^{31}P MAS RMN (derecha) de la zeolita Al-ITQ-46 tratada a 700°C en aire (a) y lavadas con NH_4Ac durante 15 min a 25°C (b), 50°C (c), 70°C (d) y 90°C (e).

5.3.2.1.6 Propiedades ácidas de las zeolitas ITQ-46

Como se ha descrito en anteriores capítulos, la presencia de especies extra-red de fósforo no influye únicamente en las propiedades texturales de la zeolita, sino que también modifica las propiedades ácidas de las zeolitas que contienen aluminio en su composición.

Las propiedades ácidas de las zeolitas ITQ-46 fueron estudiadas por espectroscopia de IR mediante la adsorción-desorción de piridina.

La fuerza de los centros ácidos de las zeolitas obtenidas fue determinada mediante la desorción de piridina a 150°C , 250°C y 350°C . La desorción de piridina a temperaturas crecientes sirve para evaluar la fortaleza de los centros ácidos, así, la fuerza ácida es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de desorción de piridina. En la Tabla 5.31 se resumen los análisis químicos y las propiedades ácidas de la zeolita Al-ITQ-46 calcinada y las zeolitas Al-ITQ-46 lavadas más representativas. La zeolita con menor contenido en P, zeolita ITQ-46clv90-15, es el catalizador que presenta mayor número ($B_{150} = 157$) y fortaleza ($B_{350}/B_{150} = 39$) de centros ácidos, observándose que la presencia de especies de P extra-red en las zeolitas provocan una disminución del número de centros ácidos (B_{150}).

Tabla 5.31. Análisis químicos y propiedades ácidas de las zeolitas ITQ-46.

Zeolita	Si/Al	P/Al	Acidez ($\mu\text{mol py/g}$)						B_{350}/B_{150}
			B_{150}	B_{250}	B_{350}	L_{150}	L_{250}	L_{350}	
ITQ-46ca700	27.1	2.0	17	n.d.	n.d.	8	n.d.	n.d.	0
ITQ-46clv60-15	26.3	0.4	117	74	33	39	25	33	28
ITQ-46clv90-7	27.0	0.3	125	110	34	47	51	55	27
ITQ-46clv90-15	26.6	0.2	157	132	61	76	68	60	39

Por último, se estudió la naturaleza de los grupos hidroxilo presentes en las zeolitas Al-ITQ-46 mediante espectroscopia de IR. Los espectros de IR de todas las zeolitas ITQ-46, calcinada y lavadas, presentan una banda a 3744 cm^{-1} (Fig. 5.75), asignada a los grupos silanoles externos (SiOH).^[79]

La zeolita Al-ITQ-46 tratada a 700°C en aire (ITQ-46ca700) además presenta una banda a 3674 cm^{-1} (Fig. 5.75a), asignada a grupos hidroxilo asociados a la presencia de especies de aluminio extra-red, aunque también ha sido atribuida a la presencia de grupos hidroxilo del tipo POH.^[80-81] La eliminación de especies de P de los materiales mediante lavado con NH_4Ac , implica una disminución de intensidad de dicha banda, siendo prácticamente inapreciable en el caso de la zeolita lavada a 90°C durante 15 min (Fig. 5.75d), confirmando la asignación de esta banda a grupos POH.

En las zeolitas lavadas con NH_4Ac , donde la relación P/Al es menor a 1, se observan, además de la banda a 3744 cm^{-1} , dos bandas diferenciadas (Fig. 5.75b, c, d), la primera a 3617 cm^{-1} , asignada a los grupos hidroxilo puente Si(OH)Al,^[79, 82] mientras que la banda a 3500 cm^{-1} , generalmente es asociada a especies hidroxilo distorsionadas que se encuentran interaccionando con oxígenos de la red cristalina mediante puentes de hidrógeno (SiO---H---OSi), con otras especies silanol o incluso con grupos POH cercanos.^[82-83]

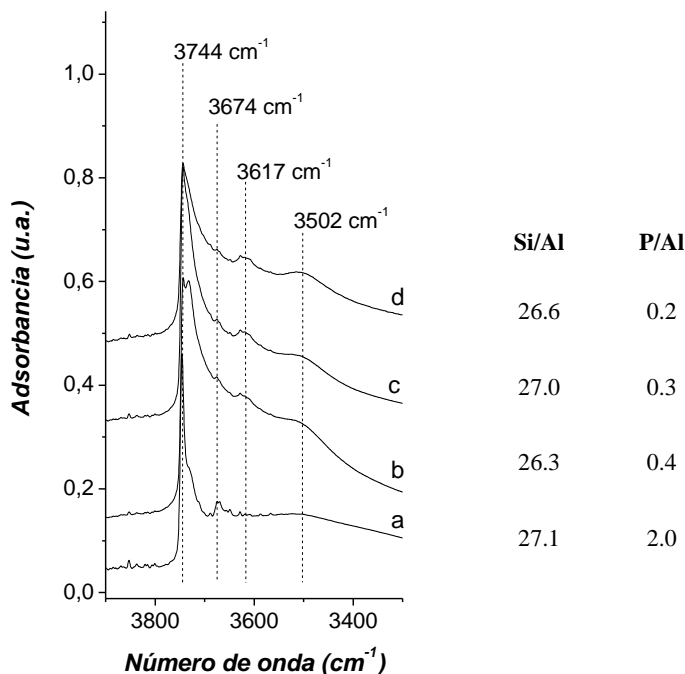


Fig. 5.75. Espectros de IR de las zeolitas ITQ-46 tratadas a 700°C en aire (a) y lavadas a 60°C durante 15 min (b), 90°C durante 7 min (c) y 90°C durante 15 min (d).

5.3.2.1.7 Influencia del P en la estabilidad de los centros ácidos de la zeolita ITQ-46 en condiciones de regeneración, altas temperaturas en presencia de vapor de agua (steaming)

La modificación de zeolitas con especies de fósforo persigue la estabilización de las especies de aluminio en la red cristalina en condiciones de regeneración, altas temperaturas y en presencia de agua (steaming).^[42-44]

Las zeolitas ITQ-46 calcinadas a 700°C y lavadas con una disolución acuosa de NH₄Ac para obtener sólidos con diferentes contenidos en fósforo, fueron tratadas a 700°C en atmósfera saturada con vapor de agua durante 5 horas, estudiándose la estabilidad de las especies de Al en la estructura mediante ²⁷Al MAS-RMN.

Las zeolitas ITQ-46 sometidas a los diferentes tratamientos (Tabla 5.32) presentan cristalinidades muy similares (Fig. 5.76), aunque en el patrón de difracción se observa que los picos de difracción se ensanchan ligeramente tras el tratamiento a 700°C en vapor, especialmente en el caso de la zeolita ITQ-46clv90-15 (Fig. 5.76f).

Tabla 5.32. Tratamientos y análisis químicos de las zeolitas Al-ITQ-46.

Muestra	Zeolita	Tratamiento	P/Al	P (%peso)
a	ITQ-46clv25-15	NH ₄ Ac 25°C, 15 min	1.0	1.66
b	ITQ-46clv25-15vp	NH ₄ Ac 25°C, 15 min + 700°C, vapor	1.1	1.67
c	ITQ-46clv60-15	NH ₄ Ac 60°C, 15 min	0.4	0.58
d	ITQ-46clv60-15vp	NH ₄ Ac 60°C, 15 min + 700°C, vapor	0.4	0.67
e	ITQ-46clv90-15	NH ₄ Ac 90°C, 15 min	0.2	0.40
f	ITQ-46clv90-15vp	NH ₄ Ac 90°C, 15 min + 700°C, vapor	0.2	0.32

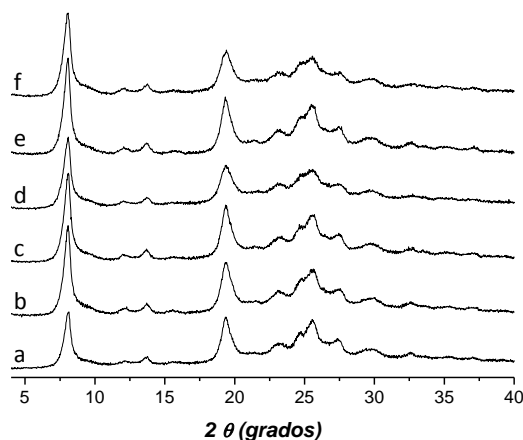


Fig. 5.76. Diagramas de difracción de las zeolitas ITQ-46clv25-15 (a), ITQ-46clv25-15vp (b), ITQ-46clv60-15 (c), ITQ-46clv60-15vp (d), ITQ-46clv90-15 (e) y ITQ-46clv90-15vp (f).

Se realizó un estudio por ²⁷Al MAS-RMN de las zeolitas Al-ITQ-46 antes y después de tratar a 700°C en atmósfera saturada de vapor para evaluar la estabilidad de las especies de Al en la estructura de las zeolitas Al-ITQ-46 (Fig. 5.77).

Los espectros de ²⁷Al MAS-RMN de la zeolita ITQ-46 lavada con una disolución acuosa de NH₄Ac a 25°C durante 15 min (ITQ-46clv25-15) y la tratada a 700°C en vapor (ITQ-46clv25-15vp), son prácticamente superponibles, lo que indica que durante el tratamiento de steaming las especies de Al presentan una gran estabilidad. En esta zeolita la mayoría de los centros de Al se encuentran interaccionando con especies extra-red de fósforo (P/Al=1.0), por lo que se confirma que el P estabiliza el Al en red en condiciones de steaming (altas temperaturas en presencia de vapor). Sin embargo, las zeolitas con una relación P/Al ≥ 1 apenas presentan acidez (Fig. 5.31).

Por otro lado, la zeolita ITQ-46 lavada a 90°C durante 15 min (ITQ-46clv90-15), con una relación P/Al = 0.2 y que presenta la mayor acidez de las zeolitas ITQ-46 estudiadas (Tabla 5.31), cuando es tratada a 700°C en atmósfera de vapor (ITQ-46clv90-15vp) se observa una disminución considerable de la resonancia centrada a 53 ppm en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN, asignada a especies de Al en coordinación tetraédrica incorporadas en la estructura,^[35-36, 41] respecto de la zeolita lavada, mientras que se observa un aumento de la señal ancha centrada a 30 ppm, asignada a especies de Al tetraédrico distorsionado o a Al pentacoordinado.^[39] Este cambio en las resonancias observadas en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN indica que las especies de Al no son estables durante el tratamiento de steaming.

Finalmente, la zeolita ITQ-46 lavada a 60°C durante 15 min (ITQ-46clv60-15), con una relación P/Al=0.4 y una acidez ligeramente inferior a la zeolita lavada a 90°C (Tabla 5.31), cuando es tratada a 700°C en atmósfera de vapor (ITQ-46clv60-15vp) se puede observar en el espectro de ^{27}Al MAS-RMN una disminución moderada de la resonancia centrada a 53 ppm, asignada a especies de Al en entornos tetraédricos incorporadas en la estructura,^[35-36, 41] indicando una cierta estabilización de los átomos de Al en posiciones reticulares.

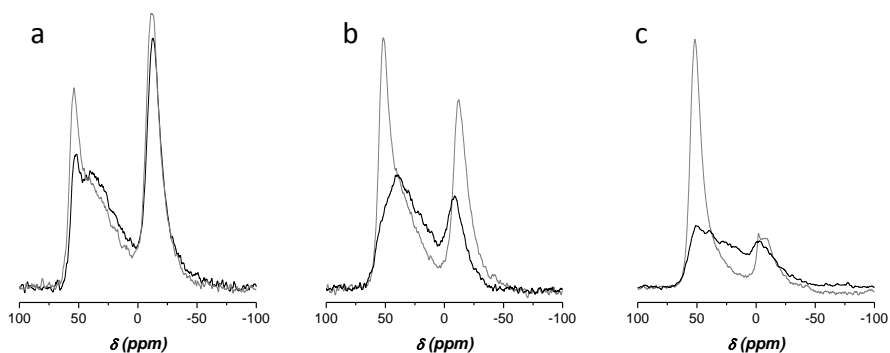


Fig. 5.77. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas ITQ-46 tratada a 700°C en aire (a), lavada a 60°C 15 min (b) y lavada a 90°C 15 min (c), antes (línea gris) y después (línea negra) de ser sometidas a condiciones de steaming.

Por tanto se puede concluir que efectivamente la presencia de P en las cavidades de la zeolita ITQ-46 estabiliza el aluminio en posiciones de red. Sin embargo, contenidos muy elevados de P anulan completamente su acidez tipo Brönsted, por lo que el contenido óptimo de P para obtener las mejores propiedades acidas y la mayor estabilidad de las especies de aluminio se encuentra en un valor cercano a una relación P/Al de 0.4, muy similar al publicado para otras zeolitas en las que se ha incorporado P mediante tratamientos post-síntesis.^[42]

5.3.2.1.8 Naturaleza de las especies de Ti en la zeolita ITQ-46

La zeolita ITQ-46 también ha sido obtenida en forma de titanosilicato, con una relación Si/Ti = 21.6 y 2.70% P (Tabla 5.25). Algunos titanosilicatos son catalizadores activos y selectivos en reacciones de oxidación como la epoxidación de etileno con H_2O_2 y epóxidos orgánicos.^[84-87]

La incorporación de Ti en la estructura de la zeolita ITQ-46 fue estudiada mediante espectroscopia UV-visible (Fig. 5.78). En el espectro UV-visible de la zeolita ITQ-46 original se observa una banda a 215 nm generalmente asociada a especies de Ti en entornos tetraédricos que se encuentran en la red cristalina,^[88] acompañada de un hombro centrado a 275 nm correspondiente a especies de Ti en coordinación octaédrica extra-red.^[89] Por tanto, se puede concluir que el Ti se encuentra mayoritariamente incorporado a la estructura de la zeolita ITQ-46 original.

Cuando el sólido es tratado a 700°C en presencia de una corriente de H_2/N_2 (Si/Ti = 21.5 y 1.16% P) los átomos de Ti permanecen incorporados en la estructura de la zeolita, tal y como indica la banda centrada a 215 nm en el espectro de UV-visible (Fig. 5.78). La zeolita ITQ-46cH fue tratada con una disolución 0.3M de NH_4Ac para eliminar las especies de P presentes en el interior de los canales del sólido (Si/Ti = 19 y 0.35% P), observándose en el espectro de UV de la zeolita ITQ-46cHlv que los átomos de Ti continúan incorporados tetraédricamente en la estructura de la zeolita (Fig. 5.78).

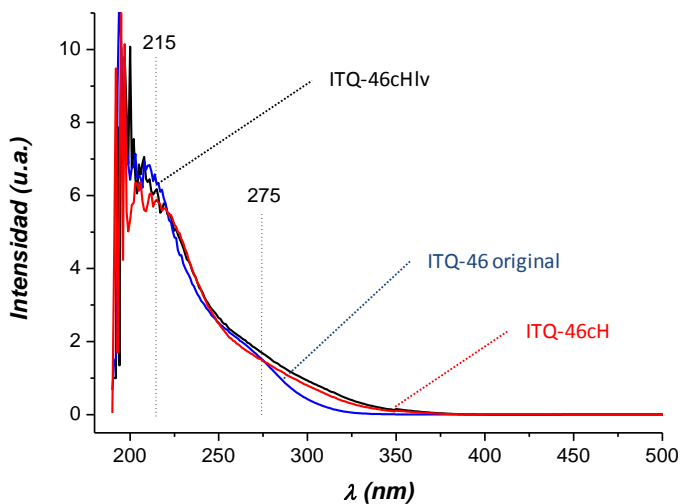


Fig. 5.78. Espectro de UV-visible de la zeolita ITQ-46 original (ITQ-46) y zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en presencia de una corriente de H_2/N_2 (ITQ-46cH700).

5.3.2.2 ZEOLITA ITQ-52 (IFW)

5.3.2.2.1 Estudio de las condiciones de síntesis

La incorporación de distintas cantidades de boro en el medio de síntesis en presencia del ADE8 y a 150°C de temperatura de cristalización, tanto en medio básico como en medio fluoruro, conduce a la obtención de tres sólidos cristalinos, la zeolita ITQ-46 y dos nuevos materiales denominados ITQ-52 e ITQ-58, que se discutirán en este apartado y en el siguiente (Tabla 5.33).

Tabla 5.33. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico y medio fluoruro.

		F/ADE = 0				F/ADE = 2			
		Si/B				Si/B			
		5	10	20	∞	5	10	20	∞
H ₂ O/Si+B	2								
	5								
	7.5								
	10								

ITQ-52	ITQ-58	ITQ-46	ITQ-46 +ITQ-52	ITQ-46 +ITQ-58	ITQ-52 +ITQ-58	Sin datos
--------	--------	--------	-------------------	-------------------	-------------------	-----------

La zeolita ITQ-52 y la zeolita ITQ-58 cristalizan en rangos muy estrechos de condiciones de síntesis, obteniéndose frecuentemente impurificados con zeolita ITQ-46, la cual cristaliza rápidamente cuando las condiciones de síntesis no son favorables para ninguno de los dos nuevos materiales. En ningún caso se obtuvieron sólidos amorfos en el rango de condiciones de síntesis estudiado.

La zeolita ITQ-52, en la que nos centraremos en este apartado, cristaliza en condiciones muy específicas, obteniéndose frecuentemente con impurezas de zeolita ITQ-46. La zeolita ITQ-52 ha sido obtenida como borosilicato (B-ITQ-52) (Fig. 5.81a), tanto en medio básico como medio fluoruro, no observándose grandes diferencias en los patrones de difracción de rayos X entre las zeolitas obtenidas en ambos medios (Fig. 5.79), aunque las composiciones químicas son ligeramente diferentes (Tabla 5.34). La zeolita ITQ-52 crece formando cristales con forma romboédrica de aproximadamente 1.0 x 0.5 μm (Fig. 5.80).

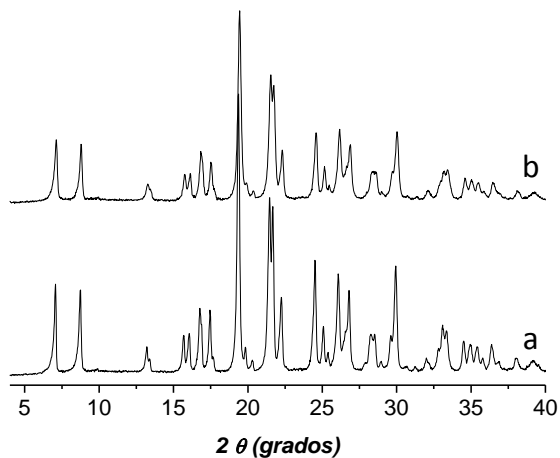


Fig. 5.79. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-52 sintetizadas en medio básico (a) y en medio fluoruro (b).

Tabla 5.34. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico (ITQ-52(OH)) y medio fluoruro (ITQ-52(F)).

	Si/B _{gel}	Si/B _{sólido}	P/B _{sólido}	P (%peso) _{sólido}
ITQ-52(OH)	20	17.2	1.1	2.62
ITQ-52(F)	10	13.5	0.9	2.80

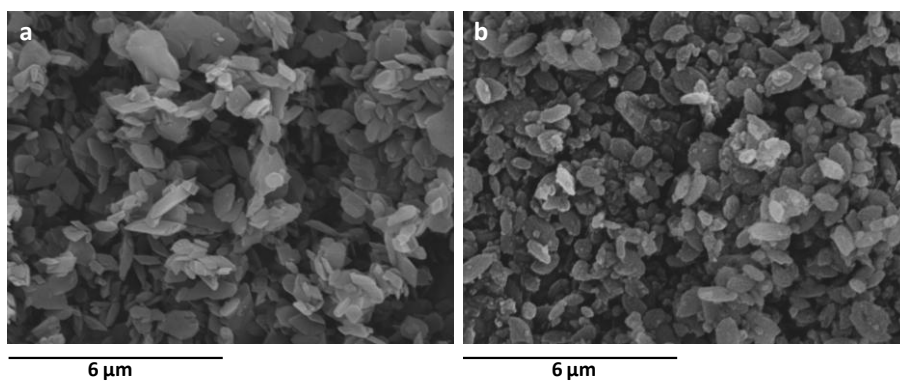


Fig. 5.80. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas ITQ-52 sintetizadas en medio básico (a) y en medio fluoruro (b).

Los intentos de obtener la zeolita ITQ-52 como aluminosilicato conducen a la presencia de impurezas de zeolita ITQ-46, incluso cuando se incorporan cristales de zeolita B-ITQ-52 como semillas (Fig. 5.81b). Sin embargo, ha sido posible obtener la zeolita ITQ-52 como boroaluminosilicato (B, Al-ITQ-52) cuando la síntesis se lleva a cabo en medio fluoruro y en presencia de semillas de B-ITQ-52 (Fig. 5.81d).

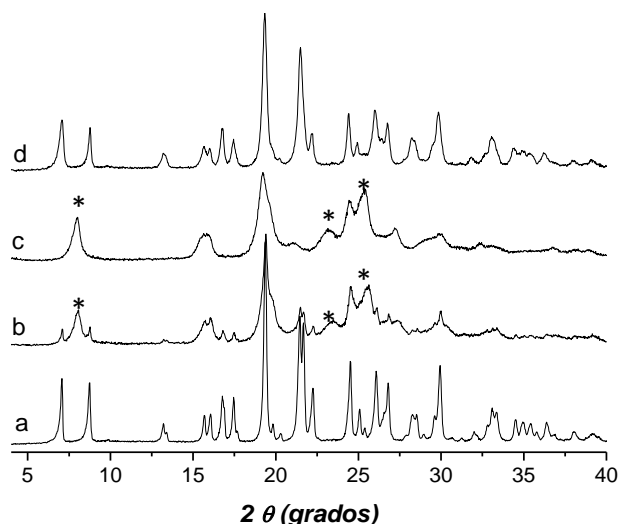


Fig. 5.81. Difractograma de rayos X de la zeolita B-ITQ-52 (a), zeolita Al-ITQ-52 con impurezas de zeolita ITQ-46 (b), zeolita Al-ITQ-46 (c) y zeolita B, Al-ITQ-52 (c). (*Indica las reflexiones de difracción de rayos X características de la zeolita ITQ-46).

El análisis químico de las zeolitas ITQ-52 (Tabla 5.35) indica que tanto para el material sintetizado con B, como el material obtenido con B y Al, el contenido máximo en heteroátomos viene definido por la relación P/T^{III} , donde $T^{III} = (B + Al)$. Obteniéndose valores cercanos a 1 en ambos casos. Es significativo que en las síntesis de la zeolita ITQ-52 realizadas en medio fluoruro, la relación P/T^{III} es también cercana a 1, indicando que no se produce incorporación de F^- en la estructura y que todas las cargas provenientes del ADE se encuentran compensadas por las cargas generadas en la estructura al incorporar átomos de boro y aluminio.

Tabla 5.35. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52.

Muestra	Zeolita	Si/B	Si/Al	Si/P	P/(B+Al)	P (%peso)
a	Borosilicato	17.21	-	15.74	1.09	2.62
d	Boroaluminosilicato	28.09	24.04	14.29	0.91	2.74

El análisis de la zeolita ITQ-52 por termogravimetría indica que se produce una pérdida de 12.9% de peso a 500°C, observándose que dicha pérdida de peso comienza a aproximadamente 400°C y continúa hasta 700°C. Esta relativamente alta temperatura podría indicar que la zeolita contiene poros pequeños. Si comparamos la temperatura a la que se produce la pérdida de peso mayoritaria en la zeolita ITQ-52 con otras zeolitas obtenidas en este trabajo (Fig. 5.82), se observa que la temperatura es muy similar a la obtenida para la zeolita ITQ-46 (unidireccional 10R) y ligeramente inferior a la obtenida en el caso de la zeolita RTH (bidireccional 8R), observándose valores de temperatura mucho menores en el caso de las zeolitas ITQ-47 (bidireccional 10x12R) y UTD-1 (unidireccional 14R). Por tanto, los análisis de TG parecen sugerir que la zeolita ITQ-52 posee un sistema de canales con aperturas de poro similares a las zeolitas ITQ-46 y RTH.

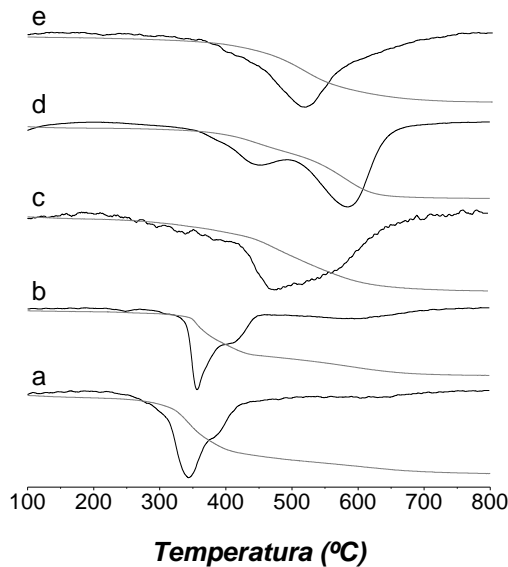


Fig. 5.82. Termogravimetría (TG) de las zeolitas UTD-1 (14R) (a), ITQ-47 (10x12R) (b), ITQ-46 (10R) (c), RTH (8x8R) (d) e ITQ-52 (e).

La zeolita ITQ-52 fue tratada a 700°C en aire obteniéndose tras la aplicación del método de Horvath-Kawazoe a su isoterma de argón a -186°C,^[34] una distribución de tamaño de poro centrada en 6.1 Å (Fig. 5.83), por lo que podría tratarse de una zeolita de 12R o de 10R cuyas ventanas dan acceso a cavidades, sobrestimándose el diámetro de poro.

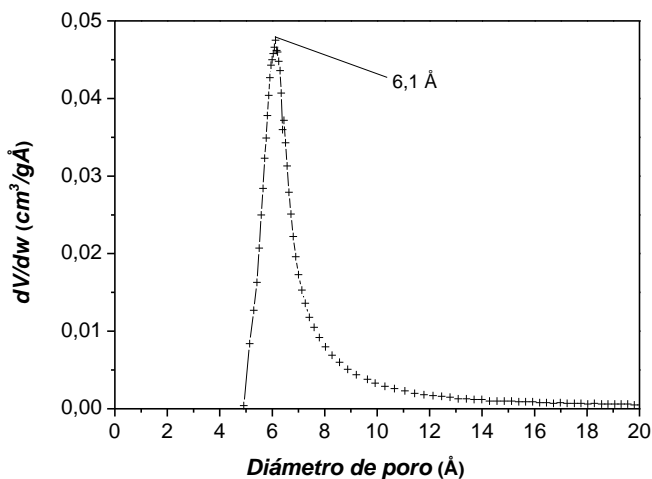
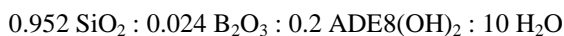


Fig. 5.83. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-52.

5.3.2.2.2 Estructura de la zeolita ITQ-52

La muestra utilizada para llevar a cabo la resolución y el refinamiento de la estructura de la zeolita ITQ-52 fue obtenida a partir de un gel de síntesis con la siguiente composición



que fue sometido a un calentamiento a 150°C durante 14 días en condiciones hidrotermales. La muestra resultante fue calcinada a 600°C durante 5 horas en aire seco in-situ en una cámara de alta temperatura acoplada al difractor, para descomponer el ADE y evitar la rehidratación de la muestra, obteniéndose una zeolita de composición: $\text{Si/B} = 18.9$ y 2.6% de fósforo.

El diagrama de difracción de rayos X fue indexado utilizando el programa TREOR^[90] sugiriendo una celda unidad ortorrómbica con unos parámetros de celda unidad $a = 17.937 \text{\AA}$, $b = 17.516 \text{\AA}$ y $c = 12.375 \text{\AA}$ y como posibles grupos espaciales $Ima2$ (46), $I2m$ (46), $Imam$ (74) o $Imcm$ (74). Sin embargo, no se obtuvo ninguna estructura razonable en ninguno de los grupos espaciales propuestos empleando el programa FOCUS^[91].

Con el fin de obtener patrones de difracción de rayos X de mejor resolución, se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X con luz de sincrotrón de la muestra de zeolita ITQ-52 calcinada en aire seco en el laboratorio. El diagrama de difracción de rayos X obtenido en la línea MSPD de la fuente de luz de sincrotrón ALBA,^[92] indicó que la celda unidad tiene en realidad una simetría monoclinica y no ortorrómbica como sugieren los datos de laboratorio, con un ángulo ligeramente distorsionado respecto de la celda ortorrómbica. Los parámetros de esta nueva celda son

$a = 17.511 \text{ \AA}$, $b = 17.907 \text{ \AA}$, $c = 12.367 \text{ \AA}$ y $\beta = 90.22^\circ$, correspondiendo al grupo espacial $I12/m1$.

La estructura cristalina, fue resuelta utilizando el programa FOCUS,^[91] y posteriormente refinada aplicando el método de Rietveld usando el programa FULLPROF.^[93] Sin embargo, se obtuvieron pequeñas diferencias en las intensidades de los tres primeros picos debido a la hidratación parcial de la zeolita. Por tanto, el refinamiento de Rietveld fue repetido con el diagrama de difracción de rayos X de la zeolita calcinada in-situ en el laboratorio, obteniéndose un buen ajuste en este caso (residuales de refinamiento $R_{wp}=0.096$, $R_{exp}=0.038$, $R_B=0.050$ y $R_F=0.070$). Los diagramas de difracción refinado y experimental se comparan en la Fig. 5.84. Las coordenadas atómicas, multiplicidades y parámetros térmicos de la estructura refinada se indican en la Tabla 5.36.

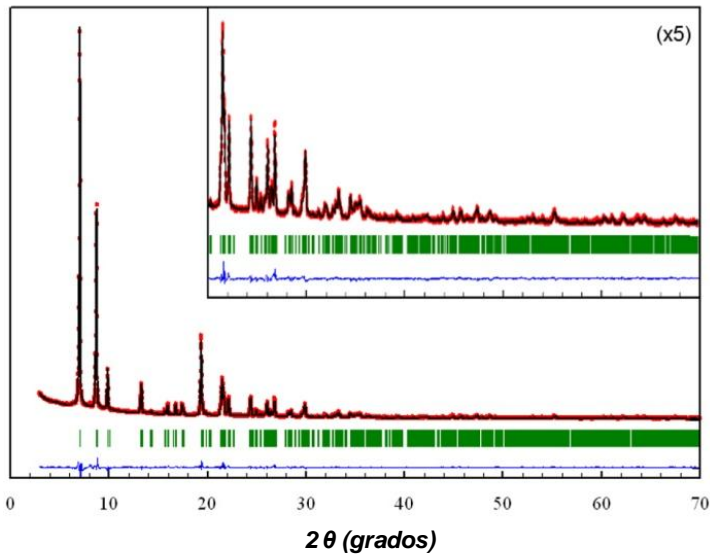


Fig. 5.84. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-52 calcinada. Se muestra el patrón de DRX observado (círculos) y calculado (línea) y la diferencia de ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.

Tabla 5.36. Coordinadas atómicas, ocupación y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-52.

Átomo	$x^{(a)}$	$y^{(a)}$	$z^{(a)}$	U _{iso} ^(b)	Multiplicidad & Wyckoff
Si1	0.1711(3)	0.1555(3)	0.7118(4)	0.0404(8)	8j
Si2	0.0495(3)	0.2481(3)	0.6019(4)	0.0404(8)	8j
Si3	0.2044(3)	0.2501(3)	0.9086(4)	0.0404(8)	8j
Si4	0.0685(3)	0.3496(3)	0.2813(4)	0.0404(8)	8j
Si5	0.0853(3)	0.3471(3)	0.0328(4)	0.0404(8)	8j
Si6	0.1713(3)	0.3464(3)	0.4852(5)	0.0404(8)	8j
Si7	0.1677(3)	1/2	0.5951(5)	0.0404(8)	4i
Si8	0.1225(2)	1/2	0.9313(3)	0.0404(8)	4i
Si9	0.2292(2)	0	0.7026(3)	0.0404(8)	4i
Si10	0.0190(2)	1/2	0.7279(4)	0.0404(8)	4i
O1	0.0911(9)	0.1757(8)	0.6561(19)	0.0486(19)	8j
O2	0.9921(9)	0.2833(9)	0.6901(13)	0.0486(19)	8j
O3	0.1009(9)	0.3165(8)	0.5576(15)	0.0486(19)	8j
O4	0.0983(11)	0.3324(12)	0.1608(6)	0.0486(19)	8j
O5	0.0306(10)	0.4288(6)	0.3070(13)	0.0486(19)	8j
O6	0.1414(8)	0.3451(13)	0.3591(8)	0.0486(19)	8j
O7	0.1192(9)	0.4259(6)	0.0029(13)	0.0486(19)	8j
O8	0.1340(9)	0.2864(8)	0.9694(16)	0.0486(19)	8j
O9	0.1853(10)	0.4340(5)	0.5123(12)	0.0486(19)	8j
O10	0.2471(8)	0.2977(10)	0.5056(13)	0.0486(19)	8j
O11	0.1737(11)	0.1817(8)	0.8361(9)	0.0486(19)	8j
O12	0.1689(6)	0.0670(4)	0.6975(16)	0.0486(19)	8j
O13	0.2409(8)	0.1900(7)	0.6473(15)	0.0486(19)	8j
O14	0	0.2151(11)	1/2	0.0486(19)	4h
O15	0	0.3302(15)	0	0.0486(19)	4g
O16	0.0810(7)	1/2	0.6327(11)	0.0486(19)	4i
O17	0.0895(6)	1/2	0.8108(6)	0.0486(19)	4i
O18	0.2397(9)	1/2	0.6755(7)	0.0486(19)	4i
O19	0.2098(4)	1/2	0.8933(8)	0.0486(19)	4i

El número entre paréntesis corresponde a la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa. ^(a) Los parámetros sin una desviación estándar no se refinaron. Las coordenadas igual a 0 o 1/2 están fijadas por simetría. ^(b) Todos los átomos de Si han sido refinados usando un parámetro U_{iso} común, al igual que en el caso de los átomos de O.

La estructura de la zeolita ITQ-52 se puede construir utilizando tres unidades de construcción terciarias.^[29] La primera de 16 átomos tetraédricos es la *rte* (formada por una caja $[4^4 5^4 6^2]$). Esta unidad se ha descrito anteriormente en las zeolitas RUB-3 (RTE)^[94] y RUB-10 (RUT).^[95] La segunda unidad formada por una caja $[4^3 5^4 6^1]$ de 13 átomos tetraédricos ha sido descrita previamente únicamente en la zeolita SSZ-23 (STT).^[96] La última unidad consiste en una gran cavidad $[4^8 5^8 6^8 8^4 10^2]$ de 58 átomos tetraédricos, accesible a través de 4 ventanas de 8 miembros y 2 de 10 miembros característica de la zeolita ITQ-52 (Fig. 5.85).

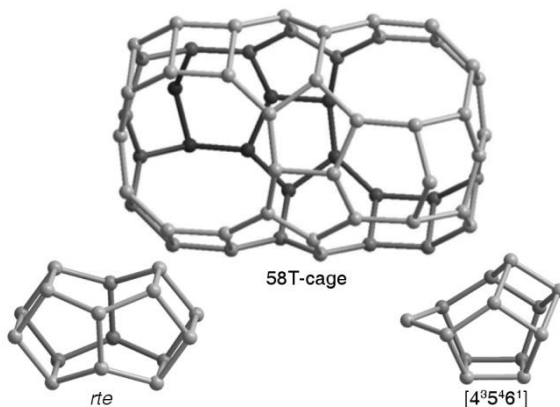


Fig. 5.85. Estructura de las CBUs presentes en la zeolita ITQ-52.

La estructura de la zeolita ITQ-52 se puede construir a partir de la caja $[4^3 5^4 6^2]$ (Fig. 5.86a). Esta unidad se conecta a la unidad adyacente compartiendo un anillo de 4 miembros, formando un dímero (Fig. 5.86b). Los dímeros se unen compartiendo un anillo de 4 miembros, formando una cadena en zigzag (Fig. 5.86c). Las cadenas se conectan entre sí compartiendo una arista del anillo de 6 miembros de la caja $[4^3 5^4 6^2]$ (Fig. 5.86d) de manera que se forma una lamina con aperturas de 14 miembros correspondiente a la mitad de la caja de 58 átomos tetraédricos (Fig. 5.86e). Las láminas se unen entre sí mediante la incorporación de 6 átomos de O, formando las unidades *rte* entre los pares de dímeros (Fig. 5.86f,g). Esta configuración genera una estructura en la cual los anillos de 14 miembros no se encuentran alineados, obteniéndose un apilamiento ABCABC... que provoca la formación de las grandes cavidades de 58 átomos (Fig. 5.86h).

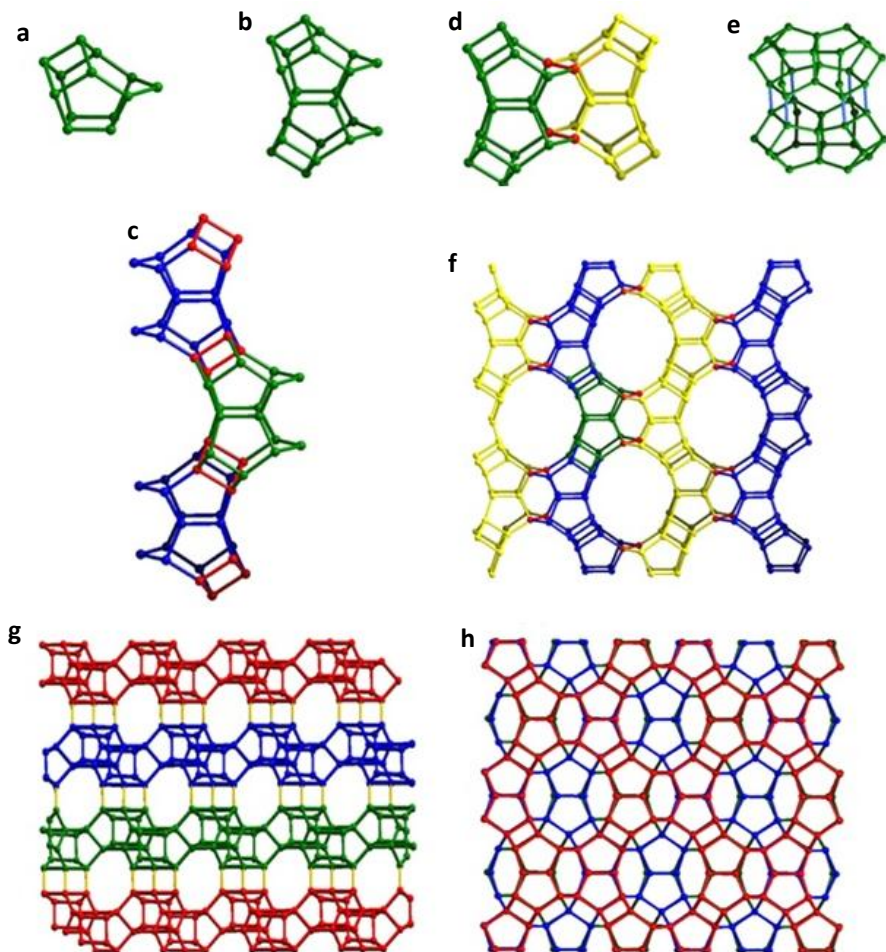


Fig. 5.86. Construcción de la estructura de la zeolita ITQ-52. Conectividad de sus CBUs.

La zeolita ITQ-52 presenta un sistema de canales bidireccional, donde los canales de aperturas de 8 y 10 átomos tetraédricos se encuentran a lo largo de los ejes [010] y [001], respectivamente, y se cruzan formando grandes cavidades de 58 átomos, mientras que el eje [100] no presenta porosidad (Fig. 5.87).

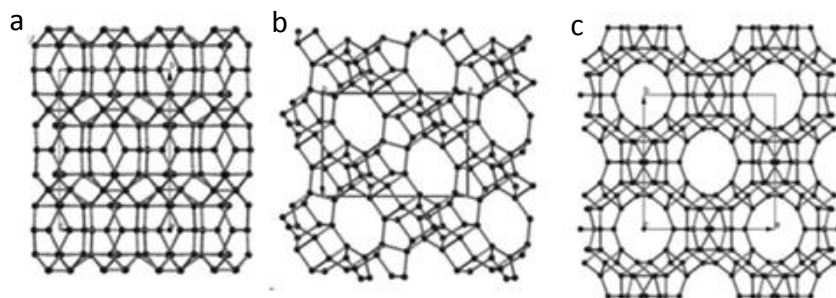


Fig. 5.87. Estructura de la zeolita ITQ-52 vista a lo largo del eje [100] (a), [010] (b) y [001] (c).

Las energías de estabilización del ADE8 y las zeolitas STF, SFF e ITQ-52 se indican en la Tabla 5.37. La zeolita SFF presenta el valor más bajo de energía total, indicando que se trata de la zeolita más estabilizada. Sin embargo, la zeolita STF, que presenta la interacción Zeolita-ADE más estable, se obtiene preferentemente sobre la zeolita SFF. En cualquier caso, la zeolita ITQ-46, intercrecimiento de las estructuras STF y SFF, es el sólido obtenido mayoritariamente en un rango mayor de composiciones. La zeolita ITQ-52 presenta las menores energía de estabilización, sugiriendo que su síntesis es gobernada por la cinética del proceso o por la interacción Coulómbica entre el ADE8 y las cargas generadas por la incorporación de B en la estructura del sólido, ya que la zeolita ITQ-52 sólo se obtiene con relaciones P/(B+Al) cercanas a 1.

Tabla 5.37. Energías de estabilización del ADE8 y $E_{Zeo-ADE}$ de las zeolitas STF, SFF e ITQ-52.

Zeolita	E_{Zeo} (kJ/mol)	E_{ADE} (kJ/mol)	$E_{Zeo-ADE}$ (kJ/mol)	E_{Total} (kJ/mol)
SFF	0	21.61	-124.73	-103.12
STF	15.64	34.67	-134.04	-83.73
ITQ-52	21.70	46.63	-118.93	-50.60

5.3.2.2.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-52

La estabilidad del compuesto ADE8 durante la síntesis de la zeolita ITQ-52 fue estudiada mediante análisis químico y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{31}P .

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-52 presenta una única resonancia centrada a 59 ppm, análoga a la obtenida para el ADE8 disuelto en agua deuterada (Fig. 5.88), mientras que el espectro de ^{13}C MAS-RMN obtenido para la

zeolita se observan las mismas señales que las que aparecen en el espectro del ADE8 en disolución. Indicando que el ADE8 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita ITQ-52.

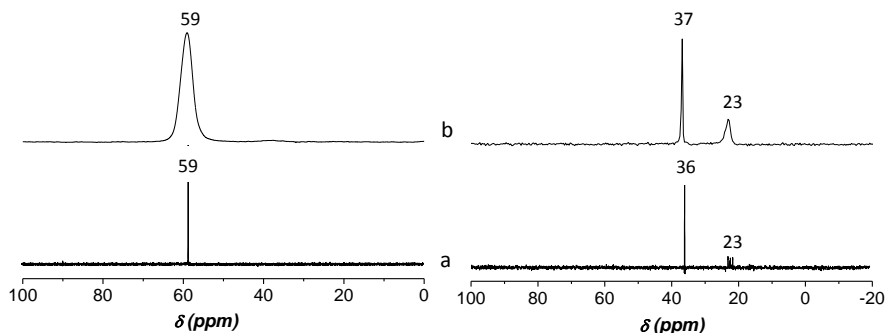


Fig. 5.88. Espectros de ³¹P RMN (izquierda) y ¹³C RMN (derecha) del ADE8 en D₂O (a) y de la zeolita ITQ-52 original (b).

Los análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-52 presentan relaciones P/N y C/N muy similares a las teóricas, confirmándose la estabilidad del ADE8 en los canales de la zeolita durante su cristalización (Tabla 5.38).

Tabla 5.38. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-52.

	Valores teóricos	ADE8	Zeolita ITQ-52
P/N	0.33	0.32	0.32
C/N	2.67	2.66	2.72

5.3.2.2.4 Influencia del P en las propiedades texturales de la zeolita ITQ-52

La descomposición del ADE8 se realizó mediante dos tipos de tratamientos térmicos, uno en aire y el otro en una corriente de H₂/N₂. La temperatura fue inferior a 700°C en todos los casos, ya que se observó que a mayores temperaturas se produce una amorfización parcial de la zeolita. Probablemente debido a la presencia de B y P, y a la baja estabilidad de la red de la zeolita ITQ-52 (Tabla 5.37). De hecho, en el diagrama de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-52 calcinada a 700°C se comienza a observar la formación de sólido amorfo (Fig. 5.89a), mientras que la zeolita ITQ-52 tratada a 650°C en presencia de una corriente de H₂/N₂ mantiene su cristalinidad (Fig. 5.89b).

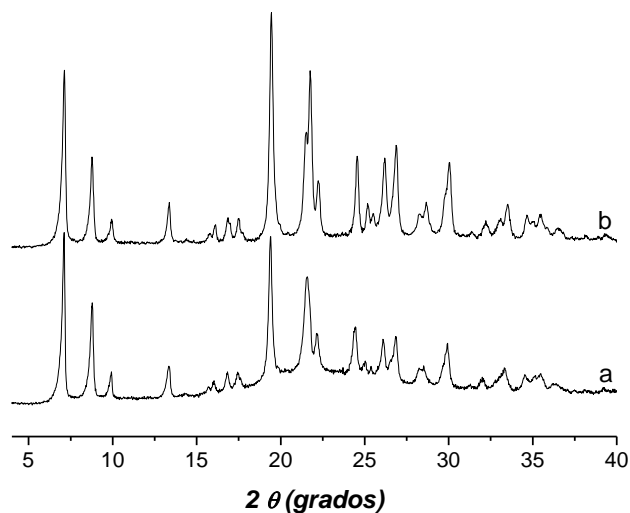


Fig. 5.89. Diagrama de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-52 calcinada a 700°C (a) y tratada a 650°C en presencia de H_2/N_2 (b).

El tratamiento a 700°C en aire de la zeolita descompone el ADE formando especies fosfato que quedan alojadas en los poros de la zeolita, de manera que todo el fósforo incorporado inicialmente en el sólido queda retenido en los canales del material. Estas especies, junto a la presencia de algo de sólido amorfo, provocan una disminución de la capacidad de adsorción de la zeolita, obteniéndose volúmenes de microporo muy bajos ($0.077 \text{ cm}^3/\text{g}$) (Tabla 5.39). Por otro lado, el tratamiento a 600°C en H_2/N_2 permite llevar a cabo la descomposición del ADE y la eliminación del 50% del fósforo del interior de la zeolita, aumentando notablemente la capacidad de adsorción del sólido hasta valores de volumen de microporo de $0.196 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Fig. 5.90).

Tabla 5.39. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-52.

	Si/B	P/B	P (%peso)	$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3/\text{g})$
ITQ-52ca700	18.9	1.2	2.62	190.5	0.077
ITQ-52cH600	14.3	0.4	1.29	439.1	0.196

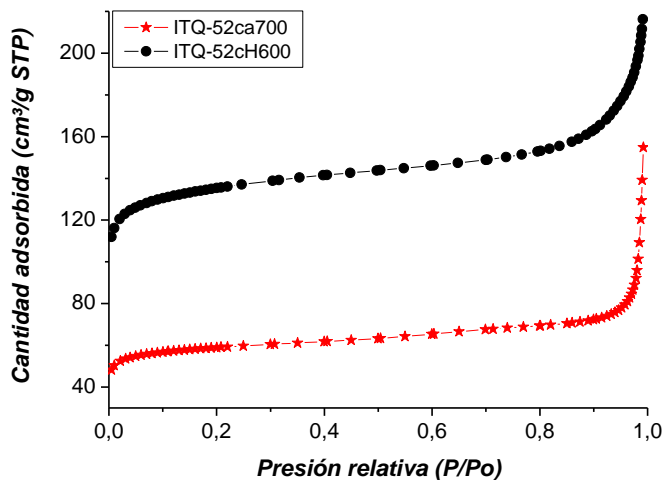


Fig. 5.90. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de la zeolita ITQ-52 tratada a 700°C en aire (★) y tratada a 600°C en H_2/N_2 (●).

5.3.2.2.5 Incorporación y naturaleza de las especies de B en la zeolita ITQ-52

La incorporación y naturaleza de las especies de boro en la zeolita ITQ-52, así como la influencia de la presencia de especies extra-red de fósforo fueron estudiadas por resonancia magnética nuclear de ^{11}B y ^{31}P .

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-52 original presenta una única resonancia a 59 ppm, análoga a la obtenida para el ADE8 en disolución (Fig. 5.91a). En el caso del espectro de ^{11}B MAS-RMN se observa una señal a -3.6 ppm, generalmente asignada a especies de B en coordinación tetraédrica, confirmando la incorporación de B en la estructura de la zeolita.^[97-99]

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-52 tratada a 700°C en aire presenta tres zonas diferenciadas (Fig. 5.91b). En la primera región aparecen dos señales alrededor de 0 ppm correspondientes a especies de tipo fosfato monoméricas. La segunda región presenta una resonancia centrada a -10 ppm asignada a especies extra-red de fósforo que se encuentran interaccionando con especies de boro incorporadas en la red cristalina. Finalmente, la resonancia centrada a -30 ppm corresponde a especies del tipo BPO_4 .^[100]

Por otro lado, en el espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita ITQ-52 calcinada se observa una señal mayoritaria a -3.6 ppm asignada a especies tetraédricas de boro en posiciones reticulares (Fig. 5.91b). Esta señal presenta un hombro centrado a -4 ppm que podría ser atribuido a especies de B en coordinación tetraédrica en posiciones reticulares pero en un entorno cristalino ligeramente diferente, o podría estar relacionada con B tetraédrico presente en las especies del tipo BPO_4 . Por último, se

observa una señal ancha poco intensa centrada a 20 ppm asignada a H_3BO_3 , lo que sugiere que el tratamiento a alta temperatura en aire provoca la extracción parcial de átomos de boro de la estructura de la zeolita,^[35] lo que concuerda con la presencia de material amorfo detectado por medio de la difracción de rayos X (Fig. 5.89).

La zeolita ITQ-52 tratada a 600°C en una corriente de H_2/N_2 y deshidratada presenta tres resonancias en el espectro de ^{31}P MAS-RMN (Fig. 5.91c). La señal centrada a 0 ppm es asignada a especies de tipo fosfato monoméricas, la resonancia centrada a -10 ppm es generalmente asociada a especies fosfato que se encuentran interaccionando con especies de B, mientras que la resonancia centrada a -20 ppm se asigna a especies del tipo $[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]$ donde $x < 0.5$.^[35, 100-101]

El espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita ITQ-52 tratada a 600°C en una corriente de H_2/N_2 y deshidratada presenta, además de la resonancia a -3.6 ppm, el perfil característico de B en coordinación trigonal, cuya presencia ha sido descrita en zeolitas deshidratadas previamente (Fig. 5.91c).^[99, 102] La deconvolución de la curva en cada una de las componentes permite realizar un estudio más exhaustivo de la naturaleza de cada una de las especies de boro, observándose tres resonancias (Fig. 5.91 inserto). La resonancia centrada a -3.6 ppm corresponde a especies de B en coordinación tetraédrica, mientras que las otras dos señales se asocian a especies de boro en coordinación trigonal con diferentes entornos, $\text{B}(\text{OSi})_3$, $\text{B}(\text{OSi})_2(\text{OH})$ o $\text{B}(\text{OSi})(\text{OH})_2$,^[103] o $[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]$.^[35, 100-101] La ausencia de la resonancia a -30 ppm indica que no hay formación de BPO_4 en estas condiciones de activación.

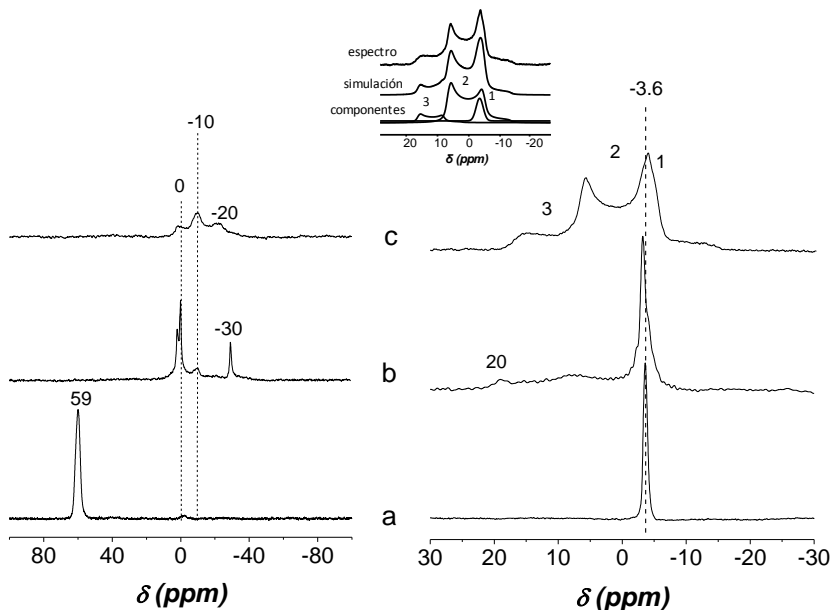


Fig. 5.91. Espectros de ^{31}P MAS-RMN (izquierda) y ^{11}B MAS-RMN (derecha) de la zeolita ITQ-52 original (a), tratada a 700°C en aire (b) y tratada a 600°C en H_2/N_2 (c).

5.3.2.2.6 Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-52

La incorporación de aluminio en la zeolita ITQ-52 se llevó a cabo mediante dos métodos, incorporación directa del Al durante la síntesis y mediante el intercambio post-síntesis de B por Al en una zeolita ITQ-52 borosilicato.

Incorporación directa de Al

La adición de una fuente de Al a un gel de síntesis típico de una zeolita ITQ-52, resultó en la cristalización de la zeolita ITQ-46 (Fig. 5.92a). Debido a que la cristalización de la zeolita ITQ-52 parece estar favorecida por la incorporación de boro (Si/B = 20) en medio fluoruro, se llevó a cabo una síntesis en la que se incorporaba en el medio precursores tanto de Al como de B, obteniéndose la zeolita ITQ-52 con algunas impurezas de ITQ-46 (Fig. 5.92b). Finalmente, la adición al gel de síntesis de precursores de B, Al y una pequeña cantidad de zeolita B-ITQ-52 como semillas permitió la cristalización de la zeolita B,Al-ITQ-52 pura (Fig. 5.92c). En la Tabla 5.40 se encuentran resumidas las condiciones de síntesis utilizadas para obtener la zeolita B,Al-ITQ-52, así como la composición química de los sólidos finales.

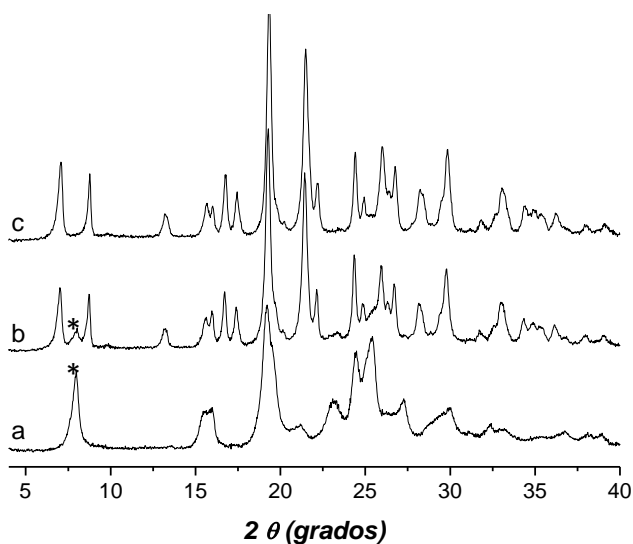


Fig. 5.92. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 (a), ITQ-52 con impurezas de ITQ-46 (b) e ITQ-52 (c). (*Indica las reflexiones de difracción de rayos X características de la zeolita ITQ-46).

Tabla 5.40. Condiciones de síntesis y composición química de la zeolita B,Al-ITQ-52.

Muestra	Zeolita	Composición del gel			Composición química del sólido		
		Si/B	Si/Al	Semillas de B-ITQ-52	Si/B	Si/Al	P (%peso)
a	ITQ-46	-	25.0	No	-	21.5	2.78
b	ITQ-52 + ITQ-46	20.0	50.0	No	50.2	17.9	2.69
c	ITQ-52	20.0	50.0	Si	28.1	24.0	2.74

La naturaleza de las especies de B y Al incorporadas en la zeolita B,Al-ITQ-52 fueron estudiadas mediante espectroscopia de ^{27}Al MAS-RMN, ^{11}B MAS-RMN y ^{31}P MAS-RMN.

El espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita B,Al-ITQ-52 presenta una única resonancia a 55 ppm (Fig. 5.93a), asignada a especies de Al en coordinación tetraédrica incorporadas a la red cristalina,^[35-36, 41] de manera que se puede concluir que todo el Al presente en el sólido se encuentra incorporado en la red cristalina de la zeolita.

El espectro de ^{11}B MAS-RMN de la zeolita B,Al-ITQ-52 presenta una resonancia mayoritaria centrada a -3.7 ppm característica de átomos de B en coordinación tetraédrica (Fig. 5.93b), confirmando la incorporación de B en la estructura de la zeolita.^[97-99] Junto a ésta, se observa otra resonancia minoritaria centrada a -1.8 ppm, asignada a especies de B en coordinación tetraédrica que también se encuentran en posiciones reticulares pero en un entorno cristalino diferente, en el cuál probablemente el B se encuentra coordinado a un grupo OH, especie tipo BO_3OH .^[104]

Por otro lado, que el espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita B,Al-ITQ-52 presenta una única resonancia centrada a 60 ppm, análoga a la obtenida para el ADE8 puro en disolución (Fig. 5.93c).

Estos resultados indican por un lado que el ADE8 incorporado en el sólido es estable durante la cristalización de la zeolita, y que tanto el boro como el aluminio han sido incorporados en la estructura de la zeolita ITQ-52, obteniéndose una relación $\text{P}/(\text{B}+\text{Al}) = 0.9$, es decir, las cargas generadas por la incorporación de B y Al en la red cristalina de la zeolita ITQ-52, se encuentran mayoritariamente compensadas por moléculas de ADE8 alojadas en las cavidades del sólido.

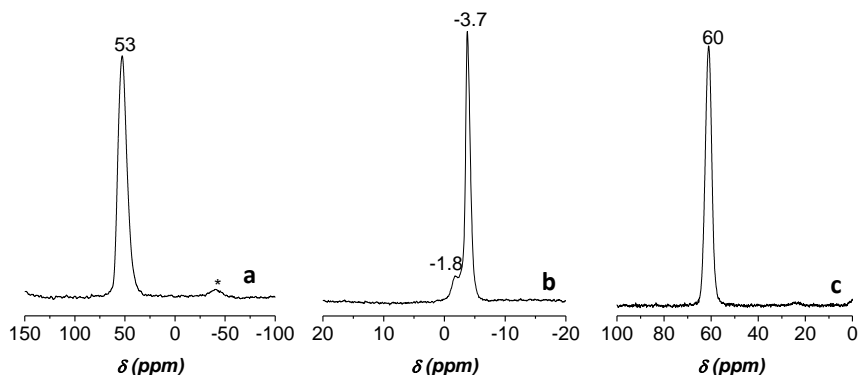


Fig. 5.93. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN (a), ^{11}B MAS-RMN (b) y ^{31}P MAS-RMN (c) de la zeolita B,Al-ITQ-52. (* bandas de rotación).

Intercambio post-síntesis de B por Al

El intercambio de B por Al mediante un tratamiento post-síntesis de una zeolita en forma borosilicato es un método adecuado para obtener algunas zeolitas en forma aluminosilicato, cuando no se pueden obtener mediante síntesis directa.^[105-106]

La cristalización de la zeolita ITQ-52 se encuentra favorecida por la incorporación de B en la síntesis. Por lo que una zeolita ITQ-52 pura sintetizada en forma borosilicato fue tratada a 600°C en H_2/N_2 y posteriormente con una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 140°C durante 3 días, obteniéndose la zeolita ITQ-52 de elevada cristalinidad (Fig. 5.94).

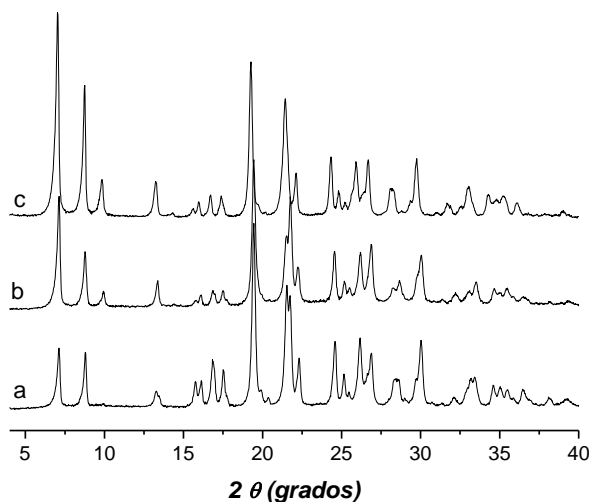


Fig. 5.94. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-52 original (a), tratada a 600°C en H_2/N_2 (b) tratada a 600°C en H_2/N_2 y tratada con una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (c).

Como ya se ha mencionado anteriormente, el tratamiento a 600°C en H₂/N₂ de la zeolita ITQ-52 permite la descomposición del ADE8 y la eliminación de aproximadamente un 50% del fósforo presente en la zeolita original, no observándose ninguna modificación en el contenido de boro (Tabla 5.41).

El tratamiento post-síntesis de intercambio en esta muestra permite eliminar totalmente el B de la zeolita, produciéndose la incorporación de Al hasta una relación Si/Al muy similar a la relación Si/B de la zeolita original. Este tratamiento también conlleva la eliminación parcial de especies de fósforo, de manera que la zeolita ITQ-52cHint presenta el 20% del fósforo de la zeolita original (Tabla 5.41).

Tabla 5.41. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52 original, tratada a 600°C en H₂/N₂ y tratada con una disolución de Al(NO₃)₃.

Zeolita	Tratamiento	Si/B	Si/Al	P/(B+Al)	P (%peso)
ITQ-52	-	13.5	-	0.9	2.78
ITQ-52cH	600°C, H ₂ /N ₂	14.3	-	0.4	1.29
ITQ-52cHint	600°C, H ₂ /N ₂ + Al(NO ₃) ₃	>900	13.9	0.2	0.62

La naturaleza de las especies de Al incorporadas a la zeolita ITQ-52 fue estudiada mediante espectroscopia de ²⁷Al MAS-RMN (Fig. 5.95). La resonancia centrada a 55 ppm, asignada a especies en coordinación tetraédrica de Al incorporadas en la red cristalina,^[35-36, 41] indica que aproximadamente un 75% del Al se encuentra tetraédricamente coordinado en la estructura de la zeolita ITQ-52, mientras que el 25 % restante, corresponde a una señal ancha centrada a -2 ppm, que es generalmente asociada a especies de aluminio octaédrico extra-red.^[35-36, 41] Además, se observa un hombro ancho alrededor de 30 ppm, atribuido a la presencia de especies de aluminio reticulares en coordinación tetraédrica distorsionada.^[39] En cualquier caso, la incorporación del Al en la zeolita es mayoritariamente en la red cristalina.

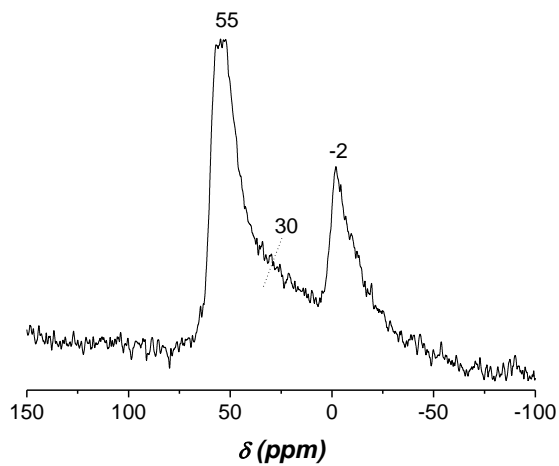


Fig. 5.95. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita ITQ-52cHint.

5.3.2.3 ZEOLITA ITQ-58

5.3.2.3.1 Estudio de las condiciones de síntesis

Como se ha comentado anteriormente, la incorporación de boro al gel de síntesis da lugar a un diagrama de fases complejo en el que compiten tres zeolitas (Tabla 5.42). La zeolita ITQ-58 sólo cristaliza en geles muy concentrados ($H_2O/(Si+B) = 2 - 5$) y cuando se incorpora gran cantidad de B en el medio de síntesis ($Si/B = 5$).

Tabla 5.42. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico y fluoruro.

		ADE/F = 0				ADE/F = 0.4			
		Si/B				Si/B			
		5	10	20	∞	5	10	20	∞
H ₂ O/Si+B	2								
	5								
	7.5								
	10								

ITQ-52	ITQ-58	ITQ-46	ITQ-46 +ITQ-52	ITQ-46 +ITQ-58	ITQ-52 +ITQ-58	Sin datos
--------	--------	--------	-------------------	-------------------	-------------------	-----------

Las zeolitas ITQ-58 obtenidas a partir del mismo gel de síntesis ($0.83 SiO_2 : 0.083 B_2O_3 : 0.2 ADE8(OH) : 2.0 H_2O$) pero cristalizadas a diferentes temperaturas (135°C, 150°C y 175°C) presentan patrones de difracción muy similares, aunque la zeolita B-ITQ-58 obtenida a 175°C (B-ITQ-58-175) parece ser ligeramente más cristalina (Fig. 5.96). La composición química de los tres materiales es prácticamente igual (Tabla 5.43), observándose relaciones P/B cercanas o incluso inferiores a 1 para todas las zeolitas. Sin embargo, la temperatura a la que se lleva a cabo la síntesis de los sólidos, influye notablemente en el tamaño de los cristales de las zeolitas ITQ-58. Así, el tamaño de los cristales de las zeolitas aumenta conforme lo hace la temperatura de síntesis (Fig. 5.97).

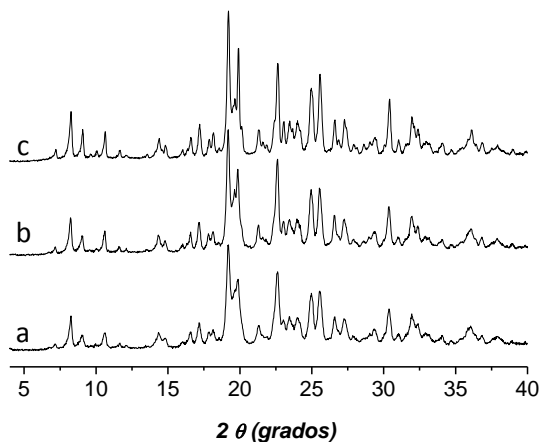


Fig. 5.96. Diagramas de difracción de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C (a), 150°C (b) y 175°C (c).

Tabla 5.43. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C, 150°C y 175°C.

Muestra	Zeolita	T ^a de síntesis (°C)	Si/B	P/B	P (%peso)
a	B-ITQ-58-135	135	13.0	0.9	2.73
b	B-ITQ-58-150	150	12.1	0.8	2.66
c	B-ITQ-58-175	175	11.6	0.8	2.51

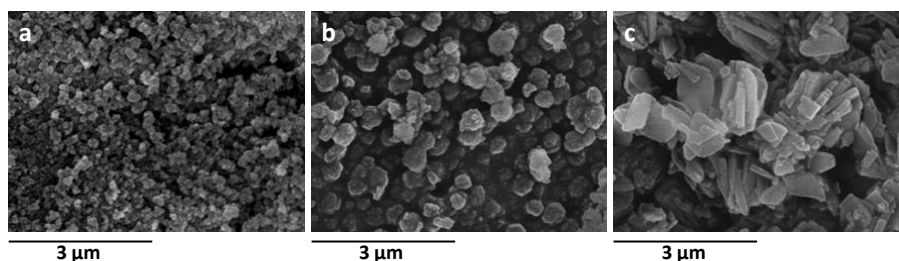


Fig. 5.97. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C (a), 150°C (b) y 175°C (c).

La incorporación de Al en los geles de síntesis conduce a la cristalización de la zeolita ITQ-46. Sin embargo, al incorporar B además de Al a los geles de síntesis es posible obtener la zeolita ITQ-58 pura como boroaluminosilicato (Tabla 5.44).

Tabla 5.44. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico con una relación $H_2O/(Si+B+Al)=2$.

		Si/B							
		2,5	5	7,5	10	20	50	100	∞
Si/Al	10								
	20								
	50								

Amorfo	ITQ-58+Amorfo	ITQ-46	ITQ-58
--------	---------------	--------	--------

Las composiciones de los geles y los análisis químicos de algunas de las zeolitas ITQ-58 se indican en la Tabla 5.45. En general, se observa una alta incorporación de heteroátomos, tanto de B como de Al siendo el contenido en P bastante constante en todo el rango de composiciones estudiado. Sin embargo, la relación P/T^{III} , siendo $T^{III} = (B+Al)$, que determina el grado máximo de incorporación de los heteroátomos en la estructura para obtener un material neutro, presenta valores significativamente diferentes. Así, en algunas síntesis la relación P/T^{III} es un valor cercano a 1, es decir, las cargas generadas por la incorporación de Al en la red cristalina se encuentran mayoritariamente compensadas por moléculas de ADE8, mientras que en otras síntesis, se observan valores menores a 1, lo que indica que parte de las especies de Al se encuentran en posiciones extra-reticulares. Estos resultados se discutirán con mayor detalle en el epígrafe 5.3.2.3.4.

Tabla 5.45. Composición de los geles y análisis químicos de las zeolitas ITQ-58.

Composición del gel		Composición química del sólido			
Si/B	Si/Al	Si/B	Si/Al	P (%peso)	P/(B+Al)
5	-	13.0	-	2.73	0.8
5	20	14.3	17.0	2.51	0.5
10	20	18.4	17.6	2.63	0.6
10	50	15.7	44.3	2.76	0.8
20	30	24.6	27.6	2.68	0.9

5.3.2.3.2 Estructura de la zeolita ITQ-58

La estructura de la zeolita ITQ-58 no ha sido resuelta hasta el momento. Sin embargo, los resultados de caracterización del sólido permiten intuir que podría tratarse de una zeolita con cavidades grandes accesibles a través de ventanas de 8R.

Así, tras aplicar el método de Horvath-Kawazoe a la isoterma de adsorción de Ar a -186°C ,^[34] se observa un máximo a 5.4 \AA (Fig. 5.98), un valor típico de las zeolitas de poro medio uni o bidireccionales, o bien de zeolitas de poro pequeño, cuyas ventanas de 8R dan acceso a cavidades relativamente grandes.

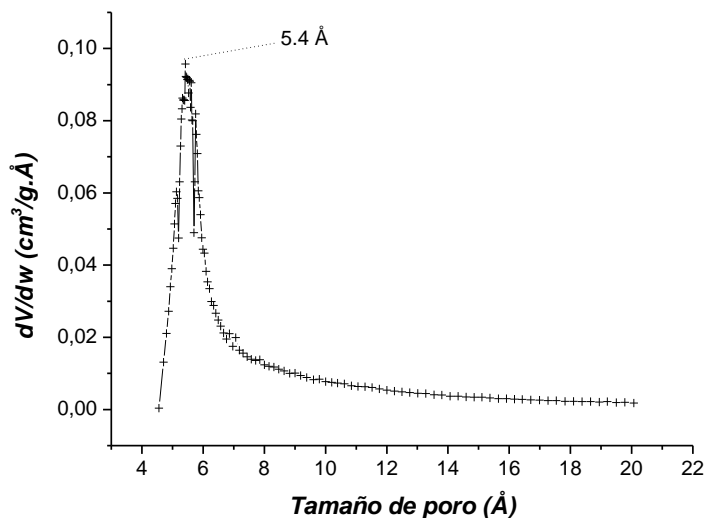


Fig. 5.98. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-58 tratada a 600°C en H_2/N_2 .

El análisis de la zeolita ITQ-58 por termogravimetría refleja una pérdida del 13.3% de peso centrada a 600°C , y que dicha pérdida continúa hasta 700°C . Esta pérdida de peso mayoritaria, ocurre a una temperatura muy similar a la obtenida en la zeolita RTH (Fig. 5.99), lo que indica que la zeolita ITQ-58 podría estar formada por un sistema de canales similar al de la zeolita RTH (8x8R).

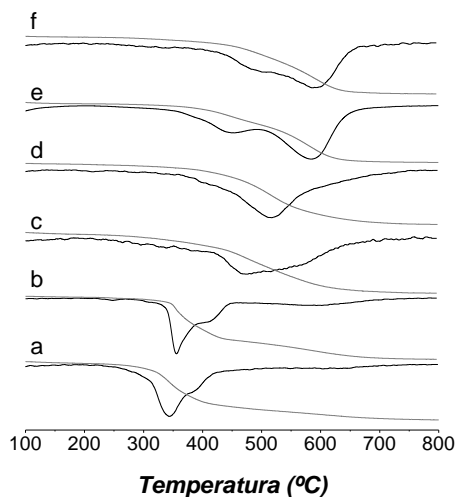


Fig. 5.99. Termogravimetría (TG) de las zeolitas UTD-1 (14R) (a), ITQ-47 (10x12R) (b), ITQ-46 (10R) (c), ITQ-52 (8x10R) (d), RTH (8x8R) (e) e ITQ-58 (f).

La zeolita ITQ-58 una vez tratada a 600°C en H_2/N_2 (Si/B = 11 y 0.8% P) fue sometida a un tratamiento de lavado con NH_4Ac , con el fin de eliminar las especies de fósforo alojadas en los canales del sólido. Sin embargo, este tratamiento de lavado provoca una pérdida de cristalinidad del material, acompañada de la formación de sólido amorfo (Fig. 5.100). Esto parece indicar que la zeolita ITQ-58 probablemente se trata de una zeolita de poro pequeño lo que impide la difusión de las especies fosfato a través de los poros, de forma análoga a lo que ocurre en el caso de la zeolita RTH, descrito en el apartado 5.3.1.1.5.

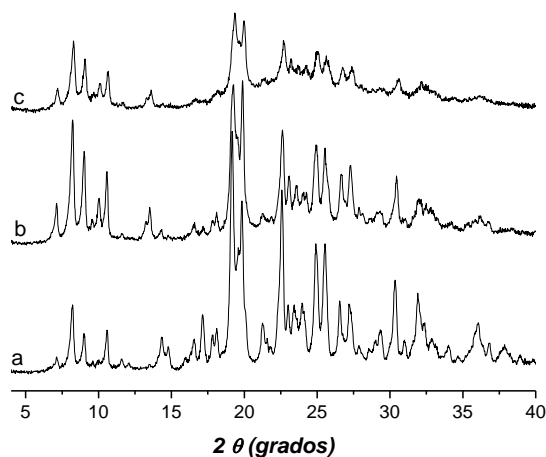


Fig. 5.100. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-58 original (a), tratada a 600°C en H_2/N_2 (b) y lavada con NH_4Ac (c).

5.3.2.3.3 Estabilidad del ADE durante la síntesis de la zeolita ITQ-58

La estabilidad del agente director de estructura durante la cristalización de la zeolita fue estudiada mediante análisis químico y por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{31}P y ^{13}C .

El espectro de ^{31}P MAS-RMN de la zeolita ITQ-58 presenta una resonancia a 59 ppm, análoga a la obtenida en el espectro de ^{31}P RMN del ADE8 disuelto en agua deuterada. En el caso del espectro de ^{13}C RMN de la zeolita ITQ-58 se observan resonancias a los mismos desplazamientos químicos que el ADE8 en disolución (Fig. 5.101).

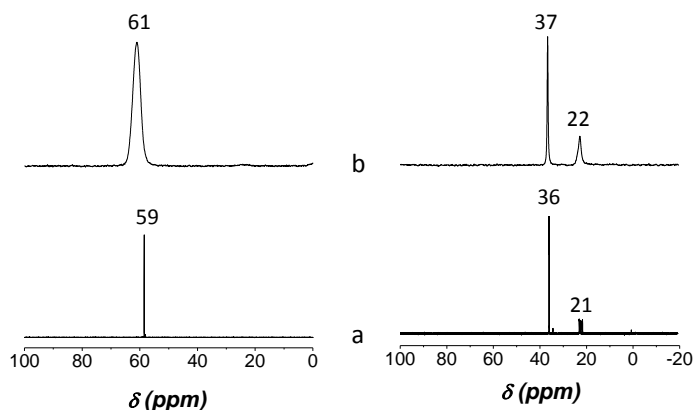


Fig. 5.101. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE8 en D_2O (a) y de la zeolita ITQ-58 original (b).

Las relaciones P/N y P/C obtenidas a partir de los análisis químicos de la zeolita ITQ-58 son muy similares a las obtenidas para el ADE8. Confirmándose que el ADE8 incorporado en el sólido no varía su estructura durante la cristalización de la zeolita ITQ-58 (Tabla 5.46).

Tabla 5.46. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-58.

	Valores teóricos	ADE8	Zeolita ITQ-58
P/N	0.33	0.32	0.31
C/N	2.67	2.66	2.84

5.3.2.3.4 Incorporación y naturaleza de las especies de Al en la zeolita ITQ-58

Como se discutió anteriormente, la incorporación de Al en la zeolita ITQ-58 se llevó a cabo mediante la síntesis directa de la zeolita B,Al-ITQ-58. En estas síntesis la incorporación de heteroátomos es muy elevada, obteniéndose en todos los casos una relaciones P/(B+Al) inferiores a 1. Lo que parece indicar que parte de los elementos trivalentes se encuentran en posiciones extra-reticulares.

La naturaleza de las especies de Al y P incorporadas en los sólidos fue estudiada mediante espectroscopia de ^{31}P y ^{27}Al MAS-RMN.

Para llevar a cabo el estudio se seleccionaron tres muestras que presentan diferente contenido en Al (Tabla 5.47). De manera que dos de las tres zeolitas presentan una relación P/(B+Al) cercana a 0.5, mientras que la tercera presenta una relación de 1.

Tabla 5.47. Composición de los gels y análisis químicos de las zeolitas B,Al-ITQ-58.

Muestra	Zeolita	Composición del gel		Composición del sólido			
		Si/B	Si/Al	Si/B	Si/Al	P (%peso)	P/(B+Al)
a	ITQ-58-28	20	30	24.6	27.6	2.7	0.9
b	ITQ-58-37	10	40	15.7	37.3	2.3	0.6
c	ITQ-58-18	10	20	18.4	17.6	2.4	0.6

En los espectros de ^{27}Al y ^{31}P MAS-RMN de las tres zeolitas (Fig. 5.102) se observa una única resonancia en el espectro de ^{31}P MAS-RMN a 59 ppm, análoga a la obtenida para el ADE8 en disolución, confirmando la estabilidad del ADE8 incorporado en el sólido durante la cristalización de las zeolitas.

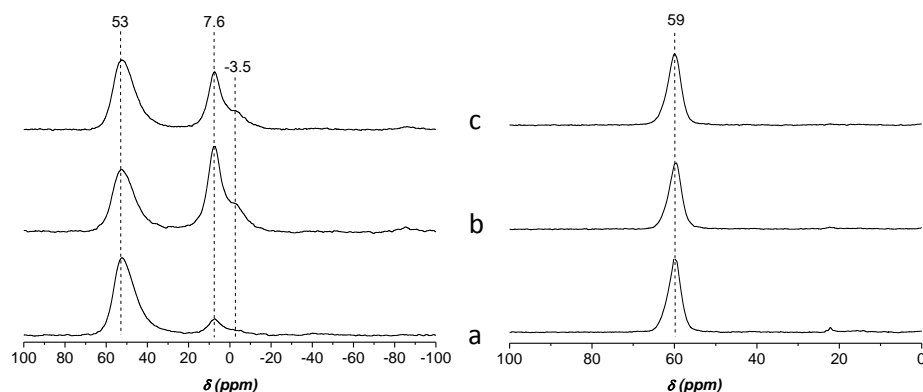


Fig. 5.102. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas ITQ-58-28 (a), ITQ-58-37 (b) e ITQ-58-18 (c).

Los espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas ITQ-58-44 e ITQ-58-17, con relaciones $P/(B+Al)$ menores a 1, presentan cantidades de especies de Al extra-red muy importantes, observándose las resonancias características a 7.6 ppm y -3.5 ppm que acompañan a la señal de Al en coordinación tetraédrica (53 ppm).^[35-36, 41] Por otro lado, la zeolita ITQ-58-28 con una relación $P/(B+Al)$ muy cercana a 1, presenta una resonancia mayoritaria a 53 ppm, asignada a especies de Al en coordinación tetraédrica incorporadas en la red cristalina, junto a una señal minoritaria centrada a 7.6 ppm, asignada a especies de Al octaédricas extra-red.

5.3.3 CONCLUSIONES

Como conclusión principal cabe destacar que se ha desarrollado una nueva metodología para utilizar cationes aminofosfonio como agentes directores de estructura en la síntesis de zeolitas.

Los cationes aminofosfonio incorporados en el sólido son compuestos muy estables, que no descomponen durante la cristalización de la zeolita, mientras que el ADE añadido en exceso en el gel de síntesis sufre una descomposición parcial, no siendo posible su reutilización como ADE en síntesis sucesivas, como ocurría en el caso de las bases de fosfaceno descritas en el capítulo anterior.

El tratamiento térmico de los materiales obtenidos conduce a la descomposición de los ADEs formándose especies fosfato extra-red que quedan alojadas en el interior de los poros y cavidades de las zeolitas. Los tratamientos a altas temperaturas en presencia de una corriente de H_2/N_2 o los tratamientos de lavado con una disolución acuosa de acetato amónico, permiten eliminar total o parcialmente las especies de fósforo de los canales de las zeolitas, modificando sus propiedades texturales y ácidas.

1. Zeolita RTH

- El uso de los cationes ADE3 y ADE5 han permitido obtener la zeolitas RTH en un amplio rango de composiciones, no observándose descomposición del ADE incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- El tratamiento de lavado con una disolución acuosa de acetato amónico de la zeolita RTH calcinada provoca la amorfización parcial de la estructura debido a que las especies fosfato no son capaces de difundir por los canales de 8R de la zeolita. No permitiendo la eliminación de fósforo mediante este método.
- El tratamiento de la zeolita RTH a altas temperaturas en presencia de una corriente de H_2/N_2 conduce a la descomposición del ADE junto con la eliminación parcial de fósforo. El contenido en P de los sólidos disminuye conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, no siendo posible eliminar completamente el fósforo de la zeolita. La disminución de la presencia de especies extra-red de fósforo hace que aumente la capacidad de adsorción de la zeolita.

2. Zeolita ITE

- El uso del catión ADE4 ha permitido obtener la zeolita ITE en un amplio rango de composiciones, no observándose descomposición del ADE incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.

- Como en el caso de la zeolita RTH, el tratamiento térmico en una corriente de H_2/N_2 permite eliminar parcialmente el P alojado en las cavidades de la zeolita, aumentando progresivamente la capacidad de adsorción de los sólidos a medida que disminuye el contenido en P de éstos.

3. Zeolita SSZ-36

- El uso del catión ADE5 ha permitido obtener la zeolita SSZ-36 cuando se incorpora Al en el sólido, que es un intercrecimiento de las zeolitas RTH/ITE. Así, una mayor incorporación de Al conduce a materiales más enriquecidos en zeolita ITE. Las zeolitas SSZ-36 fueron obtenidas entre el 100% y el 70% de zeolita RTH, en función de la incorporación de Al en el material. Durante la cristalización de la zeolita no se observa descomposición del ADE incorporado en el sólido.
- Como en los casos anteriores, el tratamiento térmico de los sólidos en una corriente de H_2/N_2 permite eliminar parcialmente el fósforo de los canales de la zeolita SSZ-36, observándose un aumento de la capacidad de adsorción de los sólidos conforme disminuye el contenido en fósforo en los mismos.
- La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas SSZ-36 influye en sus propiedades ácidas. Por un lado, las especies fosfato se encuentra interaccionando con las especies de aluminio incorporadas en la red cristalina, provocando una disminución del número y fuerza ácida de los centros de aluminio al aumentar el contenido en fósforo. Por otro lado, la presencia de fósforo modifica la fortaleza ácida de los centros, observándose centros ácidos más fuertes al disminuir el contenido en fósforo del sólido.
- La actividad catalítica de las zeolitas SSZ-36 modificadas con fósforo en la reacción de metanol a olefinas (MTO), presentan una alta selectividad a propeno (aproximadamente 45%), obteniéndose los mayores rendimientos a olefinas para las zeolitas SSZ-36 con una relación Si/Al de 11 y 19, y una relación P/Al de 0.41 y 0.53, respectivamente. Por tanto, la relación óptima de P/Al para llevar a cabo la reacción parece encontrarse cercana a 0.5.

4. Zeolita ITQ-47

- El uso del catión ADE6 ha permitido obtener la zeolita ITQ-47 como germanoborosilicato en un rango de composiciones muy similar al encontrado para el ADE1.

5. Zeolita ITQ-46

- El uso de los cationes aminofosfonio ADE8 y ADE9 ha permitido obtener la zeolita ITQ-46, un intercrecimiento de las zeolitas STF y SFF. El ADE8 ha mostrado ser el agente director de estructura más indicado para llevar a cabo la síntesis de la zeolita ITQ-46, ya que permite obtener el material en un amplio rango de composiciones (silicato, germanosilicato, borosilicato, aluminosilicato y titanosilicato). Además, se observó que los compuestos ADE8 y ADE9 incorporados en los sólidos permanecían estables durante la cristalización de las zeolitas.
- Las síntesis de las zeolitas ITQ-46 en forma silicato cristalizadas en medio fluoruro permiten obtener cristales de zeolita de mayor tamaño que los obtenidos en medio básico.
- La eliminación de las especies extra-red de fósforo de los canales de la zeolita se puede llevar a cabo mediante dos métodos:
 - Calcinación a 700°C de la zeolita y posterior lavado con una disolución de acetato amónico. Este método permite eliminar el P de los sólidos de forma muy controlada mediante la variación de la temperatura y el tiempo de tratamiento de lavado de la zeolita. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los sólidos es inferior a la esperada en el caso del material en ausencia de fósforo, lo que sugiere que durante el tratamiento de lavado, las especies fosfato pueden formar H_3PO_4 , que podrían solubilizar parte del Si de la red cristalina, amorfizando parcialmente la estructura y modificando notablemente la capacidad de adsorción de los sólidos.
 - Tratamiento a 700°C en presencia de una corriente de H_2/N_2 . Este método permite descomponer el ADE8 y eliminar parcialmente el fósforo del sólido. Durante el tratamiento térmico no se observa pérdida de cristalinidad del material, obteniéndose la capacidad de adsorción más elevada para esta zeolita.
- Las zeolitas ITQ-46 en forma aluminosilicato presentan centros ácidos relativamente fuertes, siendo capaces de retener moléculas de piridina a 350°C. La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas ITQ-46 influye en las propiedades ácidas del material. Obteniéndose centros ácidos más débiles al aumentar el contenido en fósforo de la zeolita.
- La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas ITQ-46 aumenta la estabilidad de las especies de aluminio en la red cristalina en condiciones de regeneración, altas temperaturas en presencia de vapor (steaming).

6. Zeolita ITQ-52

- El uso del catión aminofosfonio ADE8 en presencia de precursores de boro y en medio fluoruro, ha permitido obtener un nuevo material cristalino, la zeolita ITQ-52, no observándose descomposición del ADE8 incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- La zeolita ITQ-52 presenta un sistema de canales bidireccional, donde los canales de aperturas de 8 y 10 átomos tetraédricos se cruzan formando grandes cavidades de 58 átomos.
- El tratamiento de la zeolita ITQ-52 a 600°C en una corriente de H₂/N₂ permite eliminar aproximadamente el 50% del fósforo presente en la zeolita original, observándose un aumento en la capacidad de adsorción del sólido respecto a la zeolita calcinada a 700°C en aire. Esta última presenta el mismo contenido en fósforo que la zeolita ITQ-52 original.
- La zeolita ITQ-52 no ha podido ser sintetizada como aluminosilicato. Sin embargo, el material cristaliza como borosilicato, siendo posible mediante tratamientos post-síntesis incorporar aluminio en la estructura. Por otro lado, la zeolita ITQ-52 ha sido cristalizada como boroaluminosilicato (Si/B=28, Si/Al=24), observándose que todo el Al y todo el B se encuentran incorporados en la red cristalina sustituyendo isomórficamente a átomos de Si.

7. Zeolita ITQ-58

- El uso del catión ADE8 en presencia de precursores de boro, en medio básico y en geles de síntesis muy concentrados, ha permitido obtener un nuevo material cristalino, denominado zeolita ITQ-58, no observándose la descomposición del ADE8 incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- La estructura de la zeolita ITQ-58 no ha podido ser resuelta hasta el momento. Sin embargo, los resultados de caracterización obtenidos parecen indicar que se trata de una zeolita de poro pequeño, cuyas ventanas de 8R dan acceso a cavidades relativamente grandes.
- La temperatura de síntesis de la zeolita ITQ-58 influye notablemente en el tamaño de los cristales de los sólidos, sin que se vea afectada la composición de las zeolitas. Así, el tamaño de los cristales aumenta al aumentar la temperatura de síntesis.
- La zeolita ITQ-58 ha sido obtenida como borosilicato y como boroaluminosilicato, no siendo posible obtener el material en forma aluminosilicato, en las condiciones de síntesis estudiadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. P. Rieck, H. Litterer DE3333124A1, **1985**.
- [2] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 8862-8867.
- [3] D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, C. E. Kliewer, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, C. J. Gilmore. *Chem. Mater.*, **20**, **2008**, 5325-5331.
- [4] M. Hernández-Rodríguez, J. L. Jordá, F. Rey, A. Corma. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, **2012**, 13232-13235.
- [5] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, K. G. Strohmaier. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, **2008**, 16482-16483.
- [6] I. K. Oleg, P. K. Valerii. *Russian Chemical Reviews*, **52**, **1983**, 1096-1096.
- [7] O. I. Kolodiazhnyi. *P-Heterosubstituted Phosphorus Ylides*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1999**, 272-358.
- [8] K. Fukui, R. Sudo. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, **1970**, 1160-1163.
- [9] L. Chiche, H. Christol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 753-755.
- [10] M. Revés, C. Ferrer, T. León, S. Doran, P. Etayo, A. Vidal-Ferran, A. Riera, X. Verdager. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, **2010**, 9452-9455.
- [11] O. I. Kolodiazhnyi. *Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [12] S. Goumri-Magnet, O. Guerret, H. Gornitzka, J. B. Cazaux, D. Bigg, F. Palacios, G. Bertrand. *J. Org. Chem.*, **64**, **1999**, 3741-3744.
- [13] H. Gies. *Z. Kristallogr.*, **175**, **1986**, 93-104.
- [14] A. Jackowski, S. I. Zones, S.-J. Hwang, A. W. Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, **2009**, 1092-1100.
- [15] S. I. Zones, S.-J. Hwang, M. M. Olmstead, S. J. Teat, A. Jackowski, A. W. Burton, C. Kim. *J. Phys. Chem. C*, **114**, **2010**, 8899-8904.
- [16] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 263-273.
- [17] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels. *Microporous Mater.*, **4**, **1995**, 111-121.
- [18] G. S. Lee, S. I. Zones. *J. Solid State Chem.*, **167**, **2002**, 289-298.
- [19] G. Lee, S. Zones WO 01/44109, **2001**.
- [20] D. S. Wragg, R. Morris, A. W. Burton, S. I. Zones, K. Ong, G. Lee. *Chem. Mater.*, **19**, **2007**, 3924-3932.
- [21] C. Kim, S.-J. Hwang, A. W. Burton, S. I. Zones. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, **2008**, 227-232.
- [22] J. Song, L. Dai, Y. Ji, F.-S. Xiao. *Chem. Mater.*, **18**, **2006**, 2775-2777.
- [23] Z. Wu, J. Song, Y. Ji, L. Ren, F. S. Xiao. *Chem. Mater.*, **20**, **2008**, 357-359.
- [24] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao. *Chem. Mater.*, **20**, **2008**, 4533-4535.
- [25] H. Zhang, Q. Guo, L. Ren, C. Yang, L. Zhu, X. Meng, C. Li, F.-S. Xiao. *J. Mater. Chem.*, **21**, **2011**, 9494-9494.
- [26] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **189**, **2014**, 22-30.
- [27] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, **2009**, 9884-9887.
- [28] M. Yoshioka, T. Yokoi, M. Liu, H. Imai, S. Inagaki, T. Tatsumi. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **153**, **2012**, 9-9.

- [29] C. Baerlocher, L. B. McCusker. *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [30] A. W. Burton, G. S. Lee, S. I. Zones. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **90**, **2006**, 129-144.
- [31] M. A. Cambor, A. Corma, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa, P. A. Wright. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, **1997**, 2659-2661.
- [32] M. A. Cambor Fernandez, A. Corma Canos, L. A. Villaescusa Alonso WO9854091A1, **1998**.
- [33] V. Valtchev, J. L. Paillaud, T. Lefèbvre, D. Le Nouen, H. Kessler. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **38**, **2000**, 177-185.
- [34] P. A. Webb, C. Orr. *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp, **1997**.
- [35] M. Hunger, E. Brunner. *NMR Spectroscopy, Vol. 4*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 201-293.
- [36] M. Hunger. *Solid-State NMR Spectroscopy*, Springer Netherlands, **2010**, 65-105.
- [37] J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He, R. Zhai. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **53**, **2002**, 97-108.
- [38] X. Wang, W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **151**, **2012**, 99-106.
- [39] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **194**, **2003**, 153-167.
- [40] P. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero. *Applied Catalysis A: General*, **96**, **1993**, 175-199.
- [41] C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 5285-5291.
- [42] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero. *J. Catal.*, **237**, **2006**, 267-277.
- [43] A. Yamaguchi, D. Jin, T. Ikeda, K. Sato, N. Hiyoshi, T. Hanaoka, F. Mizukami, M. Shirai. *Catal. Lett.*, **2013**, 1-6.
- [44] A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel. *Appl. Catal. A*, **421-422**, **2012**, 121-134.
- [45] L. Damjanović, A. Auroux. *Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry*, Springer Netherlands, **2009**, 107-167.
- [46] M. Niwa, N. Katada, K. Okumura. *IRMS-TPD Measurements of Acid Sites, Vol. 141*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, 29-59.
- [47] M. Niwa, N. Katada. *Catal. Surv. Asia*, **1**, **1997**, 215-226.
- [48] Z. M. Yan, J. Q. Zhuang, L. Xu, X. W. Han, Z. M. Liu. **14**, **2003**, 87-90.
- [49] Z. Yan, B. Chen, Y. Huang. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **35**, **2009**, 49-60.
- [50] W. Shen, X. Li, Y. Wei, P. Tian, F. Deng, X. Han, X. Bao. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **158**, **2012**, 19-25.
- [51] J. A. Lercher, G. Rumplmayr. *Appl. Catal.*, **25**, **1986**, 215-222.
- [52] D. Zhang, R. Wang, X. Yang. *Catal. Lett.*, **124**, **2008**, 384-391.
- [53] M. Stöcker. *Reactions of C1 Building Blocks*, Springer Netherlands, **2010**, 251-274.
- [54] M. Stöcker. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, **1999**, 3-48.
- [55] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. *Catal. Today*, **106**, **2005**, 103-107.
- [56] S. Ilias, A. Bhan. *ACS Catal.*, **3**, **2013**, 18-31.

- [57] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe. *Catal. Today*, **106**, **2005**, 108-111.
- [58] Q. Zhu, J. N. Kondo, T. Tatsumi, S. Inagaki, R. Ohnuma, Y. Kubota, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, K. Domen. *J. Phys. Chem. C*, **111**, **2007**, 5409-5415.
- [59] Q. Zhu, J. N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **112**, **2008**, 153-161.
- [60] M. Stöcker. *Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, 687-711.
- [61] T. V. W. Janssens. *J. Catal.*, **264**, **2009**, 130-137.
- [62] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen. *Chemistry* **17**, **2011**, 2874-2884.
- [63] D. Chen, K. Moljord, a. Holmen. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **164**, **2012**, 239-250.
- [64] I. M. Dahl, H. Mostad, D. Akporiaye, R. Wendelbo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, **1999**, 185-190.
- [65] A. Grønvold, K. Moljord, T. Dypvik, A. Holmen. *Conversion of Methanol to Lower Alkenes on Molecular Sieve Type Catalysts, Vol. Volume 81*, Elsevier, **1994**, 399-404.
- [66] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre. *Catal. Today*, **179**, **2012**, 27-34.
- [67] P. Li, W. Zhang, X. Han, X. Bao. *Catal. Lett.*, **134**, **2009**, 124-130.
- [68] M. Kaarsholm, F. Joensen, J. Nerlov, R. Cenni, J. Chaouki, G. S. Patience. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, **2007**, 5527-5532.
- [69] F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye. *Topics in Catalysis*, **52**, **2009**, 218-228.
- [70] H. Schulz, Z. Siwei, H. Kusterer. *Autocatalysis, Retardation, Reanimation and Deactivation during Methanol Conversion on Zeolite H-ZSM-5, Vol. 60*, Elsevier, **1991**, 281-290.
- [71] Y. Nakagawa WO9408899A1, **1994**.
- [72] Y. Nakagawa US5580540A, **1996**.
- [73] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor. *Chem. Commun.*, **1998**, 2329-2330.
- [74] B. Harbuzaru, M. Roux, J.-L. Paillaud, F. Porcher, C. Marichal, J.-M. Chézeau, J. Patarin. *Chem. Lett.*, **31**, **2002**, 616-617.
- [75] L. A. Villaescusa, W. Zhou, R. E. Morris, P. A. Barrett. *J. Mater. Chem.*, **14**, **2004**, 1982-1987.
- [76] P. Wagner, S. I. Zones, M. E. Davis, R. C. Medrud. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, **1999**, 1269-1272.
- [77] E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu, J. M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, B. G. Sumpter, V. Meunier, J.-C. Charlier, D. J. Smith, H. Terrones, M. Terrones. *ACS Nano*, **2**, **2008**, 441-448.
- [78] Y. Huang, Z. Yan, R. Richer. *Chem. Mater.*, **17**, **2005**, 6545-6554.
- [79] B. A. Aufdembrink, D. P. Dee, P. L. McDaniel, T. Mebrahtu, T. L. Slager. *J. Phys. Chem. B*, **107**, **2003**, 10025-10031.
- [80] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker Jr, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi. *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 4627-4634.
- [81] A. Jentys, G. Rumpplmayr, J. A. Lercher. *Appl. Catal.*, **53**, **1989**, 299-312.

- [82] B. Gil, S. I. Zones, S. J. Hwang, M. Bejblova, J. Cejka. *J. Phys. Chem. C*, **112**, **2008**, 2997-3007.
- [83] C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, G. Bellussi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, **1997**, 4740-4751.
- [84] W. Adam, A. Corma, T. I. Reddy, M. Renz. *J. Org. Chem.*, **62**, **1997**, 3631-3637.
- [85] R. J. Saxton. *Top. Catal.*, **9**, **1999**, 43-57.
- [86] C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. A. Mantegazza, G. Bellussi. *Appl. Catal. A*, **221**, **2001**, 63-72.
- [87] M. Moliner, A. Corma. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **189**, **2014**, 31-40.
- [88] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan. *Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods, Vol. Volume 69*, Elsevier, **1991**, 251-258.
- [89] S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti. *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 4125-4132.
- [90] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, **1985**, 367-370.
- [91] R. W. Grosse-Kunstleve, L. B. McCusker, C. Baerlocher. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, **1999**, 536-542.
- [92] I. Peral, J. McKinlay, M. Knapp, S. Ferrer. *J. Synchrotron Radiat.*, **18**, **2011**, 842-850.
- [93] J. Rodríguez-Carvajal. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, **26**, **2001**, 12-19.
- [94] B. Marler, A. Gruenewald-Lueke, H. Gies. *Zeolites*, **15**, **1995**, 388-399.
- [95] H. Gies, J. Ruis. *Z. Kristallogr.*, **210**, **1995**, 475-480.
- [96] M. A. Camblor, M.-J. Diaz-Cabanas, J. Perez-Pariente, S. J. Teat, W. Clegg, I. J. Shannon, P. Lightfoot, P. A. Wright, R. E. Morris. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, **1998**, 2122-2126.
- [97] C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, **2000**, 3091-3098.
- [98] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi. *Top. Catal.*, **9**, **1999**, 13-34.
- [99] S.-J. Hwang, C.-Y. Chen, S. I. Zones. *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 18535-18546.
- [100] M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **27**, **2005**, 50-64.
- [101] D. Raskar, M. T. Rinke, H. Eckert. *J. Phys. Chem. C*, **112**, **2008**, 12530-12539.
- [102] H. T. T. Tong, H. Koller. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **148**, **2012**, 80-87.
- [103] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **79**, **2005**, 215-224.
- [104] L. Chen, M. Zhang, Y. Yue, C. Ye, F. Deng. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76**, **2004**, 151-156.
- [105] C.-Y. Z. Chen, Stacey I. *Pat. Appl. Publ.*, **2003**, US 2003133870
- [106] T. Mathew, S. P. Elangovan, T. Yokoi, T. Tatsumi, M. Ogura, Y. Kubota, A. Shimojima, T. Okubo. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **129**, **2010**, 126-135.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

Como conclusión principal se debe destacar que se ha desarrollado una metodología para utilizar dos nuevas familias de compuestos organofosforados, las bases de fosfaceno y los cationes aminofosfonio, como agentes directores de estructura. Estos compuestos presentan una gran flexibilidad estructural y composicional siendo posible incorporar diferentes aminas como sustituyentes.

Los compuestos orgánicos fosforados utilizados en la presente tesis doctoral como agentes directores de estructura, han permitido obtener varias zeolitas de estructura conocida mediante nuevas rutas de síntesis (ITQ-47, UTD-1, RTH, ITE, SSZ-36, STF/SFF), así como nuevas estructura cristalinas que son descritas en esta tesis por primera vez (ITQ-45, ITQ-52, ITQ-58).

Las bases de fosfaceno han mostrado ser compuestos muy estables en las condiciones de síntesis de las zeolitas, permitiendo utilizar la base de fosfaceno recuperada de la síntesis de una zeolita, como agente director de estructura en sucesivas síntesis, maximizando la producción de zeolita por mol de ADE. Por otro lado, los cationes aminofosfonio son estables al ser incorporados en los sólidos. Sin embargo, el exceso de ADE presente en el medio de síntesis se descompone parcialmente durante el proceso de cristalización de la zeolita, no pudiendo ser reutilizados en sucesivas síntesis como agentes directores de estructura.

La descomposición térmica en aire del ADE ocluido en el interior de las zeolitas da lugar a la formación de especies fosfato extra-reticulares, que quedan ocluidas en el interior de los canales y cavidades de los sólidos. Cuando el tratamiento térmico se realiza en presencia de H_2 y ausencia de O_2 , se produce una eliminación parcial de las especies de fósforo en forma de fosfinas, permitiendo controlar el contenido de especies de fósforo extra-red en los sólidos finales.

El tratamiento de lavado de la zeolita calcinada con acetato amónico permite eliminar total o parcialmente las especies de fósforo del interior de las zeolitas, modificando tanto sus propiedades texturales como ácidas.

1. Zeolita ITQ-47

- El uso de la base de fosfaceno P1 (ADE1) ha permitido sintetizar por primera vez en el laboratorio el análogo sintético de la zeolita natural boggsita, zeolita ITQ-47, siendo obtenida en un rango muy estrecho de composiciones.
- El estudio computacional de varios agentes directores de estructura indica que el compuesto que mejor se adapta a la estructura de la zeolita boggsita desde un punto de vista energético es la base de fosfaceno P1.
- Las zeolitas obtenidas y sometidas a diferentes tratamientos de descomposición del ADE y eliminación de fósforo, presentan una dependencia prácticamente lineal del volumen de microporo con la cantidad de fósforo presente en los

sólidos. Esta tendencia tan acusada probablemente se deba a la ausencia de cavidades en el sistema de canales de la zeolita, de manera que las especies extra-red de fósforo se encuentran alojadas en los poros del material bloqueándolos parcialmente.

- La zeolita ITQ-47 cristaliza como borosilicato, pero mediante tratamientos post-síntesis es posible incorporar aluminio en su estructura, obteniéndose materiales con centros ácidos fuertes, permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.
- La zeolita ITQ-47 también ha sido obtenida utilizando como agente director de estructura el catión aminofosfonio ADE6 en un rango de composiciones muy similar al obtenido en el caso del ADE1.

2. Zeolita ITQ-45

- El uso de la base de fosfaceno P1 (ADE1) también ha permitido obtener un nuevo material zeolítico, denominado zeolita ITQ-45. La zeolita cristaliza en un rango muy estrecho de composiciones, produciéndose una fuerte competencia en la cristalización de las zeolita ITQ-45 e ITQ-47.
- La estructura de la zeolita ITQ-45 ha sido resuelta mediante métodos directos *ab initio* utilizando datos obtenidos por tomografía de difracción de electrones automatizada (ATD). Su estructura está formada por un sistema de canales bidireccional de 8R x 10R que se cruzan formando cavidades.
- La zeolita ITQ-45 utilizando el ADE1 como agente director de estructura cristaliza únicamente como germanoborosilicato, pero mediante tratamientos post-síntesis es posible incorporar aluminio en su estructura, obteniéndose materiales con centros ácidos relativamente fuertes, permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.

3. Zeolita UTD-1

- El uso de la base de fosfaceno P2 (ADE2) ha permitido desarrollar una nueva ruta para obtener la zeolita UTD-1 en forma silicato y borosilicato. Así como, obtener por primera vez la zeolita UTD-1 como aluminosilicato mediante síntesis directa.
- La calcinación de la zeolita UTD-1 genera especies fosfato extra-red que bloquean los canales unidireccionales de la zeolita. La eliminación de dichas especies mediante lavado con acetato amónico permite eliminar las especies de fósforo en su totalidad, sin embargo no mejora la capacidad de adsorción de la zeolita. El tratamiento térmico del sólido en presencia de una corriente de

H_2/N_2 permite descomponer el ADE y eliminar de forma controlada el fósforo de los canales de la zeolita modificando la capacidad de adsorción de los sólidos. El tratamiento de la zeolita UTD-1 a $850^\circ C$ en presencia de H_2/N_2 ha permitido obtener los valores de volumen de microporo más altos descritos hasta la fecha.

- Las zeolitas UTD-1 en forma de aluminosilicato obtenidas mediante síntesis directa o a través de tratamientos post-síntesis, presentan centros ácidos relativamente fuertes, permitiendo su uso en aplicaciones catalíticas.

4. Zeolita RTH

- El uso de los cationes ADE3 y ADE5 han permitido obtener la zeolitas RTH en un amplio rango de composiciones, no observándose descomposición del ADE incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- El tratamiento de lavado con una disolución acuosa de acetato amónico de la zeolita RTH calcinada provoca la amorfización parcial de la estructura debido a que las especies fosfato no son capaces de difundir por los canales de 8R de la zeolita. No permitiendo la eliminación de fósforo mediante este método.
- El tratamiento de la zeolita RTH a altas temperaturas en presencia de una corriente de H_2/N_2 conduce a la descomposición del ADE junto con la eliminación parcial de fósforo. El contenido en P de los sólidos disminuye conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, no siendo posible eliminar completamente el fósforo de la zeolita. La disminución de la presencia de especies extra-red de fósforo hace que aumente la capacidad de adsorción de la zeolita.

5. Zeolita ITE

- El uso del catión ADE4 ha permitido obtener la zeolita ITE en un amplio rango de composiciones, no observándose descomposición del ADE incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- Como en el caso de la zeolita RTH, el tratamiento térmico en una corriente de H_2/N_2 permite eliminar parcialmente el P alojado en las cavidades de la zeolita, aumentando progresivamente la capacidad de adsorción de los sólidos a medida que disminuye el contenido en P de éstos.

6. Zeolita SSZ-36

- El uso del catión ADE5 ha permitido obtener la zeolita SSZ-36 cuando se incorpora Al en el sólido, que es un intercrecimiento de las zeolitas RTH/ITE. Así, una mayor incorporación de Al conduce a materiales más enriquecidos en zeolita ITE. Las zeolitas SSZ-36 fueron obtenidas entre el 100% y el 70% de zeolita RTH, en función de la incorporación de Al en el material. Durante la cristalización de la zeolita no se observa descomposición del ADE incorporado en el sólido.
- Como en los casos anteriores, el tratamiento térmico de los sólidos en una corriente de H_2/N_2 permite eliminar parcialmente el fósforo de los canales de la zeolita SSZ-36, observándose un aumento de la capacidad de adsorción de los sólidos conforme disminuye el contenido en fósforo en los mismos.
- La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas SSZ-36 influye en sus propiedades ácidas. Por un lado, las especies fosfato se encuentra interaccionando con las especies de aluminio incorporadas en la red cristalina, provocando una disminución del número y fuerza ácida de los centros de aluminio al aumentar el contenido en fósforo. Por otro lado, la presencia de fósforo modifica la fortaleza ácida de los centros, observándose centros ácidos más fuertes al disminuir el contenido en fósforo del sólido.
- La actividad catalítica de las zeolitas SSZ-36 modificadas con fósforo en la reacción de metanol a olefinas (MTO), presentan una alta selectividad a propeno (aproximadamente 45%), obteniéndose los mayores rendimientos a olefinas para las zeolitas SSZ-36 con una relación Si/Al de 11 y 19, y una relación P/Al de 0.41 y 0.53, respectivamente. Por tanto, la relación óptima de P/Al para llevar a cabo la reacción parece encontrarse cercana a 0.5.

7. Zeolita ITQ-46

- El uso de los cationes aminofosfonio ADE8 y ADE9 ha permitido obtener la zeolita ITQ-46, un intercrecimiento de las zeolitas STF y SFF. Siendo el ADE8 el agente director de estructura más indicado para la síntesis de la zeolita ITQ-46, ya que permite obtener el material en un amplio rango de composiciones (silicato, germanosilicato, borosilicato, aluminosilicato y titanosilicato). Además, se observó que los compuestos ADE8 y ADE9 incorporados en los sólidos permanecían estables durante la cristalización de las zeolitas.
- Las síntesis de las zeolitas ITQ-46 en forma silicato cristalizadas en medio fluoruro permiten obtener cristales de zeolita de mayor tamaño que los obtenidos en medio básico.

- La eliminación de las especies extra-red de fósforo de los canales de la zeolita se puede llevar a cabo mediante dos métodos:
 - Calcinación a 700°C de la zeolita y posterior lavado con una disolución de acetato amónico. Este método permite eliminar el P de los sólidos de forma muy controlada mediante la variación de la temperatura y el tiempo de tratamiento de lavado de la zeolita. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los sólidos es inferior a la esperada en el caso del material en ausencia de fósforo, lo que sugiere que durante el tratamiento de lavado, las especies fosfato pueden formar H_3PO_4 , que podrían solubilizar parte del Si de la red cristalina, amorfizando parcialmente la estructura y modificando notablemente la capacidad de adsorción de los sólidos.
 - Tratamiento a 700°C en presencia de una corriente de H_2/N_2 . Este método permite descomponer el ADE8 y eliminar parcialmente el fósforo del sólido. Durante el tratamiento térmico no se observa pérdida de cristalinidad del material, obteniéndose la capacidad de adsorción más elevada para esta zeolita.
- Las zeolitas ITQ-46 en forma aluminosilicato presentan centros ácidos relativamente fuertes, siendo capaces de retener moléculas de piridina a 350°C. La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas ITQ-46 influye en las propiedades ácidas del material. Obteniéndose centros ácidos más débiles al aumentar el contenido en fósforo de la zeolita.
- La presencia de especies extra-red de fósforo en las cavidades de las zeolitas ITQ-46 aumenta la estabilidad de las especies de aluminio en la red cristalina en condiciones de regeneración, altas temperaturas en presencia de vapor (steaming).

8. Zeolita ITQ-52

- El uso del catión aminofosfonio ADE8 en presencia de precursores de boro y en medio fluoruro, ha permitido obtener un nuevo material cristalino, la zeolita ITQ-52, no observándose descomposición del ADE8 incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- La zeolita ITQ-52 presenta un sistema de canales bidireccional, donde los canales de aperturas de 8 y 10 átomos tetraédricos se cruzan formando grandes cavidades de 58 átomos.
- El tratamiento de la zeolita ITQ-52 a 600°C en una corriente de H_2/N_2 permite eliminar aproximadamente el 50% del fósforo presente en la zeolita original, observándose un aumento en la capacidad de adsorción del sólido respecto a la

zeolita calcinada a 700°C en aire. Esta última presenta el mismo contenido en fósforo que la zeolita ITQ-52 original.

- La zeolita ITQ-52 no ha podido ser sintetizada como aluminosilicato. Sin embargo, el material cristaliza como borosilicato, siendo posible mediante tratamientos post-síntesis incorporar aluminio en la estructura. Por otro lado, la zeolita ITQ-52 ha sido cristalizada como boroaluminosilicato ($\text{Si/B}=28$, $\text{Si/Al}=24$), observándose que todo el Al y todo el B se encuentran incorporados en la red cristalina sustituyendo isomórficamente a átomos de Si.

9. Zeolita ITQ-58

- El uso del catión ADE8 en presencia de precursores de boro, en medio básico y en geles de síntesis muy concentrados, ha permitido obtener un nuevo material cristalino, denominado zeolita ITQ-58, no observándose descomposición del ADE8 incorporado en el sólido durante la cristalización de la zeolita.
- La estructura de la zeolita ITQ-58 no ha podido ser resuelta hasta el momento. Sin embargo, los resultados de caracterización obtenidos parecen indicar que se trata de una zeolita de poro pequeño, cuyas ventanas de 8R dan acceso a cavidades relativamente grandes.
- La temperatura de síntesis de la zeolita ITQ-58 influye notablemente en el tamaño de los cristales de los sólidos, sin que se vea afectada la composición de las zeolitas. Así, el tamaño de los cristales aumenta al aumentar la temperatura de síntesis.
- La zeolita ITQ-58 ha sido obtenida como borosilicato y como boroaluminosilicato, no siendo posible obtener el material en forma aluminosilicato, en las condiciones de síntesis estudiadas.

ANEXOS

ANEXO 1: FIGURAS

Fig. 1.1. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato.....	10
Fig. 1.2. Unidades de construcción secundarias (SBU). La frecuencia de aparición se encuentra entre paréntesis.....	11
Fig. 1.3 Unidades de construcción compuestas (CBU).	12
Fig. 1.4. Esquema de la síntesis hidrotérmica de zeolitas.	17
Fig. 1.5. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.....	18
Fig. 1.6. Esquema de la cristalización de una zeolita mediante el mecanismo de reordenación de un gel estructurado. El gel estructurado es despolimerizado y polimerizado por los cationes presentes en el medio formando las unidades básicas de la estructura cristalina.....	20
Fig. 1.7. Esquema de cristalización de una zeolita siguiendo el mecanismo de ordenamiento del silicato alrededor de los cationes orgánicos presentes en el gel.....	21
Fig. 1.8. Mecanismo de formación de una zeolita.	21
Fig. 1.9. Reacción de eliminación de Hofmann en los cationes tetraalquilamonio.....	30
Fig. 1.10. Modelos propuestos para la interacción P-Zeolita. (a) Védrine et al., ^[165] (b) Lercher et al., ^[166] (c) y (d) Corma et al. ^[167] y (e) Xue et al. ^[168]	32
Fig. 3.1. Agentes directores de estructura (ADE) utilizados en el presente trabajo.....	49
Fig. 3.2. Protonación de la base de fosfaceno P1 (ADE1) en fase acuosa.	50
Fig. 3.3. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental de la base de fosfaceno P1 (ADE1).	52
Fig. 3.4. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente CDCl ₃ y análisis químico teórico y experimental de la base de fosfaceno P2 (ADE2).	53
Fig. 3.5. Esquema de síntesis de los cationes aminofosfonio. (R es una cadena alquílica).....	53
Fig. 3.6. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE3.	54
Fig. 3.7. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE4.	55
Fig. 3.8. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE5.	56
Fig. 3.9. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente CD ₃ CN y análisis químico teórico y experimental del ADE6.	57
Fig. 3.10. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE7.	58
Fig. 3.11. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE8.	59
Fig. 3.12. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE9.	60
Fig. 3.13. Espectros de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P RMN (a, b y c, respectivamente) usando como disolvente D ₂ O y análisis químico teórico y experimental del ADE10.	61
Fig. 3.14. Esquema del reactor de metanol a olefinas utilizado en este trabajo.	78
Fig. 3.15. Niveles de energía de un núcleo de espín 1/2 en un campo magnético.	83
Fig. 4.1. Zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura fosforados. (a) ZSM-5, (b) TS-1, (c) RUB-35, (d) ITQ-26, (e) ITQ-27, (f) ITQ-33, (g) ITQ-34, (h) ITQ-40 y (i) ITQ-49.	96
Fig. 4.2. Estructura general de las bases de fosfaceno.	97
Fig. 4.3. Bases de fosfaceno clasificadas según el número de fósforos presentes en la estructura y sus correspondientes valores de basicidad determinadas en acetonitrilo. ^[29]	98

Fig. 4.4. Relación entre la basicidad determinada en acetonitrilo ($^{MeCN}pK_{BH^+}$) y el número de fósforos presentes en la estructura de las bases de fosfaceno.	99
Fig. 4.5. Estructura de la base de fosfaceno P1 (ADE1) y del catión fosfacenio.	100
Fig. 4.6. Estructura de la base de fosfaceno P2 (ADE2).	100
Fig. 4.7. Zeolitas obtenidas utilizando bases de fosfaceno como ADE.	101
Fig. 4.8. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-47 calcinada y lavada con NH_4Ac . Patrón de difracción de rayos X observado (círculos) y calculado (línea) y diferencia de ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.	104
Fig. 4.9. Estructura de la zeolita ITQ-47. (a) unidad cas, (b) conexión de las unidades cas, (c) unidad bre, (d) disposición de las láminas en el eje b y c (e) unión de las láminas en el eje b y formación de los canales de 12T y (f) unión de las láminas en el eje a y formación de los canales de 10T.	106
Fig. 4.10. Proyecciones de la zeolita ITQ-47.	107
Fig. 4.11. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-47.	107
Fig. 4.12. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) de la base de fosfaceno P1 en agua deuterada (abajo) y de la zeolita ITQ-47 original (arriba).	108
Fig. 4.13. Espectro de ^{31}P RMN de la base de fosfaceno P1 (a) y de las aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITQ-47 (b) en agua deuterada.	109
Fig. 4.14. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 obtenida usando como ADE la base de fosfaceno P1 fresca (a) y la recuperada de la síntesis anterior (b).	109
Fig. 4.15. Vistas de la celda unidad de la zeolita boggsita estabilizada con la base de fosfaceno P1, en la imagen se presentan 2 moléculas de ADE en lugar de 4 por claridad.	112
Fig. 4.16. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 original (a), ITQ-47ca700lv (b) e ITQ-47ca700int (c).	113
Fig. 4.17. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las zeolitas ITQ-47ca700 (\blacklozenge), ITQ-47ca700lv (\blackstar), ITQ-47ca700int (\blacktriangle), ITQ-47cH700 (\bullet) e ITQ-47cH850 (\blacksquare). (*Se ha representado el rango de adsorción entre $100-200\text{ m}^2/\text{g}$ para evidenciar las diferencias entre las muestras).	114
Fig. 4.18. Influencia del contenido en P en el volumen de microporo de las zeolitas ITQ-47.	115
Fig. 4.19. Espectros de ^{11}B MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas B-ITQ-47 original (a), calcinada a $700^\circ C$ en aire (b), lavada con NH_4Ac y calcinada a $550^\circ C$ (c), tratada a $700^\circ C$ en una corriente de H_2/N_2 (d).	116
Fig. 4.20. Relación Si/Al de las zeolitas ITQ-47 intercambiadas a diferentes temperaturas durante 1, 2 y 3 días.	119
Fig. 4.21. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 tratada a $800^\circ C$ en H_2/N_2 , ITQ-47cH800 (a) e intercambiada, ITQ-47cH135B (b).	120
Fig. 4.22. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de las zeolitas ITQ-47 intercambiadas durante 3 días a $135^\circ C$ (a), $140^\circ C$ (b), $150^\circ C$ (c), $160^\circ C$ (d) y $175^\circ C$ (e).	121
Fig. 4.23. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-47 (ITQ-47ca700int) tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas (a) $150^\circ C$, (b) $250^\circ C$ y (c) $350^\circ C$	122
Fig. 4.24. Espectro de IR de la zeolita ITQ-47ca700int tras evacuar la muestra a $400^\circ C$ (a), tras desorber piridina en la zeolita a $150^\circ C$ (b) y la resta de ambas curvas (c).	123
Fig. 4.25. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 original (a), molturada (b) y sembrada (c).	124
Fig. 4.26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 original (a), molturada (b) y sembrada (c).	125

Fig. 4.27. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 intercambiada (a) y tras ser sometida a un proceso de desilicación con una disolución NaOH 0.2M a 45°C (b) y 60°C (c), disolución NaOH 0.5M a 25°C (d), 45°C (e) y 60°C (f) y disolución NaOH 1.0M a 25°C (g), 45°C (h) y 60°C (i).....	126
Fig. 4.28. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77K de las zeolitas ITQ-47ca700 (★), ITQ-47int (▲), ITQ-47des_c (◆) e ITQ-47des_h (●).....	128
Fig. 4.29. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la zeolita ITQ-47int (a), ITQ-47des_h a los mismos aumentos (b) y zeolita ITQ-47des_h ampliada (c).....	128
Fig. 4.30. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 (a), ITQ-45 (d) y mezclas de ambas (b y c). *Las líneas punteadas indican las reflexiones características de la zeolita ITQ-45.....	130
Fig. 4.31. Espectros de ³¹ P MAS-RMN de la zeolita ITQ-47 (a), ITQ-45 (d) y mezclas de ambas zeolitas (b y c).....	130
Fig. 4.32. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-45 original.....	131
Fig. 4.33. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita ITQ-45.....	131
Fig. 4.34. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-45.....	132
Fig. 4.35. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-45 calcinada. Patrón de difracción de rayos X observado (círculos) y calculado (línea), y la diferencia de ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.....	133
Fig. 4.36. Construcción de la estructura de la zeolita ITQ-45. Conectividad de sus CBU's.....	135
Fig. 4.37. Estructura de la zeolita ITQ-45 vista a lo largo del eje [100] (a), [010] (b) y [001] (c) y cavidad de 40T.....	135
Fig. 4.38. Espectros de ³¹ P RMN (izquierda) y ¹³ C RMN (derecha) de la base de fosfaceno P1 en agua deuterada (abajo) y de la zeolita ITQ-45 original (arriba).....	136
Fig. 4.39. Espectros de ¹¹ B MAS-RMN (izquierda) y ³¹ P MAS-RMN (derecha) de la zeolita B-ITQ-45 original.....	137
Fig. 4.40. Espectro de ²⁷ Al MAS-RMN de la zeolita Al-ITQ-45.....	138
Fig. 4.41. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de la zeolita ITQ-45 tratada a 700°C en aire (★) y tras ser sometida al tratamiento de intercambio de B por Al (●). (*Se ha representado el rango de adsorción entre 80-180 m ² /g para evidenciar las diferencias entre las muestras).....	139
Fig. 4.42. Espectros de IR de la zeolita Al-ITQ-45 (ITQ-45ca700int) tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas (a) 150°C, (b) 250°C y (c) 350°C.....	140
Fig. 4.43. Espectro de IR de la zeolita ITQ-45ca700int tras evacuar la muestra a 400°C (a), tras desorber piridina en la zeolita a 150°C (b) y la resta de ambas curvas (c).....	141
Fig. 4.44. Preparación del catión bis(pentametilciclopentadienil)cobalto (III), [Me ₅ Cp] ₂ Co ⁺ , para ser utilizado como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas.....	143
Fig. 4.45. Preparación del catión 1,1,1,3,3,3-Hexakis[tris(dimetilamino)]difosfacenio (Base de fosfaceno P2, ADE2) para ser utilizado como ADE en la síntesis de zeolitas.....	144
Fig. 4.46. Estructura de la zeolita UTD-1. (a) unidad 5 ² 4 ¹ , (b) columnas formadas por la unión de 5 ² 4 ¹ , (c) uniones de los anillos de 5R a través de un anillo de 6R y (d) unión de las columnas mediante la formación de anillos de 14R.....	144
Fig. 4.47. Estructura de la zeolita UTD-1 vista a lo largo del eje [001].....	145
Fig. 4.48. Configuración de los tetraedros de Si (arriba ○, abajo ●) en la estructura de las diferentes topologías de la familia UTD-1.....	146
Fig. 4.49. Comparación de las estructuras de las zeolitas ZSM-48, SSZ-31 y UTD-1.....	146

Fig. 4.50. Comparación del patrón de difracción de rayos X de la zeolita UTD-1 experimental con los patrones de difracción de rayos X simulados utilizando el programa DIFFaX de los polimorfos C y D, y sus intercrecimientos publicados previamente en la literatura.....	147
Fig. 4.51. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas UTD-1 originales como silicato (a), borosilicato (b) y aluminosilicato (c).....	148
Fig. 4.52. Diagramas de difracción de rayos X de los precursores de Al: (a) isopropóxido de Al, (b) Al(OH) ₃ amorfo, (c) Al(OH) ₃ bayerita y (d) Al(OH) ₃ gibbsita.....	149
Fig. 4.53. Diagramas de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos al utilizar como fuente de aluminio isopropóxido (a), sec-butóxido (b), hidróxido amorfo (c), hidróxido bayerita (d), hidróxido gibbsita (e).....	150
Fig. 4.54. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas Si-UTD-1 (a), B-UTD-1 (b) y Al-UTD-1 (c).....	151
Fig. 4.55. Distribución del tamaño de poro de la zeolita Si-UTD-1 tratada a 700°C en H ₂ /N ₂	152
Fig. 4.56. Análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita UTD-1.....	152
Fig. 4.57. Espectros de ³¹ PRMN (izquierda) y ¹³ C RMN (derecha) aplicada a líquidos y a sólidos del ADE2 en metanol deuterado (abajo) y de la zeolita UTD-1 original (arriba).....	153
Fig. 4.58. Espectro de ³¹ P RMN del ADE2 (a) y de las aguas de lavado recuperadas de una síntesis de zeolita UTD-1 (b).....	154
Fig. 4.59. Esquema de reutilización del ADE2 en la síntesis de la zeolita Si-UTD-1.....	155
Fig. 4.60. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita UTD-1 obtenida usando ADE2 fresco (a) primera reutilización del ADE2 (b), segunda reutilización del ADE2 (c).....	155
Fig. 4.61. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita Si-UTD-1.....	156
Fig. 4.62. Diagramas de difracción de Rayos X de las zeolitas B-UTD-1 calcinada en aire a 700°C (a), calcinada en aire a 700°C y lavada con NH ₄ Ac 3M (b).....	157
Fig. 4.63. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de las zeolitas B-UTD-1ca700 (◆), B-UTD-1ca700lv (▲), B-UTD-1cN700 (■), B-UTD-1cH800 (●), B-UTD-1cH800lv (★).....	158
Fig. 4.64. Influencia de la temperatura de tratamiento en H ₂ /N ₂ en el volumen de microporo de las zeolitas UTD-1.....	159
Fig. 4.65. Espectros de ¹¹ B MAS-RMN (izquierda) y ³¹ P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas B-UTD-1 original (a), calcinada a 700°C en aire (b), lavada con NH ₄ Ac 3M (c) y tratada a 800°C en H ₂ /N ₂ (d).....	162
Fig. 4.66. Esquema de los cambios de coordinación de las especies de B durante la calcinación y rehidratación de la zeolita B-UTD-1 tras la eliminación de fosfato mediante lavado.....	162
Fig. 4.67. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Al-UTD-1 tratada a 700°C en H ₂ /N ₂ (a), tratada a 700°C en H ₂ /N ₂ y con NH ₄ Ac a 90°C (b), y tratada a 850°C en H ₂ /N ₂ (c).....	163
Fig. 4.68. Espectros de ²⁷ Al MAS-RMN (izquierda) y ³¹ P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-UTD-1 original (a), tratada a 700°C en H ₂ /N ₂ (b), tratada a 700°C en H ₂ /N ₂ y lavada con NH ₄ Ac (c) y tratada a 850°C en H ₂ /N ₂ (d).....	165
Fig. 4.69. Relación de la acidez Brönsted a 150°C (■), 250°C (●) y 350°C (▲) con el contenido en Al de la zeolita.....	169
Fig. 4.70. Espectros de ²⁷ Al MAS-RMN de las zeolitas Al-UTD-1cH800int (a), B-UTD-1cH800int (b) y Si-UTD-1cH800int (c).....	169
Fig. 4.71. Espectro de FTIR de las zeolitas Al-UTD-1cH700 (a), Al-UTD-1cH850 (b), Al-UTD-1cH850int (c), B-UTD-1cH800int (d) y Si-UTD-1cH800int (e).....	170
Fig. 5.1. Estructura de un catión tetraalquilfosfonio (a), una base de fosfaceno (b) y un catión aminofosfonio (c). (R es una cadena alquílica).....	181

Fig. 5.2. Síntesis de un catión aminofosfonio mediante la alquilación de la aminofosfina correspondiente. (R es una cadena alquílica).....	181
Fig. 5.3. Compuestos aminofosfonio monocatiónicos utilizados en este trabajo. Cationes tris(dimetilamino)metilfosfonio, ADE3 (a), tris(dimetilamino)etilfosfonio, ADE4 (b), tris(dimetilamino)isopropilfosfonio, ADE5 (c), tris(dimetilamino)sec-butilfosfonio, ADE6 (d).	183
Fig. 5.4. Compuestos aminofosfonio dicatiónicos utilizados en este trabajo. Cationes P,P-bis[tris(dimetilamino)-1,3-propildifosfonio], ADE7 (a), P,P-bis[tris(dimetilamino)-1,4-butildifosfonio], ADE8 (b), P,P-bis[tris(dimetilamino)1,5-pentildifosfonio], ADE9 (c), P,P-bis[tris(dimetilamino)-1,6-hexildifosfonio], ADE10 (d).	184
Fig. 5.5. Zeolitas obtenidas empleando aminofosfonios monocatiónicos como ADE.	185
Fig. 5.6. Zeolitas obtenidas empleando aminofosfonios dicatiónicos como ADE.	186
Fig. 5.7. Estructura de la zeolita RTH. (a) caja [4 ⁴ 5 ⁴], (b) cadenas formadas por las cajas [4 ⁴ 5 ⁴] a lo largo del eje [100], (c) láminas de cadenas a lo largo del eje [001], (d) proyección de la estructura de la zeolita RTH a lo largo del eje [001] y (e) caja [4 ⁶ 5 ⁸ 6 ⁴ 8 ⁴] formada por la intersección de los canales de 8 miembros.	188
Fig. 5.8. Proyecciones espaciales de la estructura de la zeolita RTH a lo largo del eje [001] (a), a lo largo del eje [100] (b) y a lo largo del eje [010] (c).	188
Fig. 5.9. Canales de 8 miembros de la zeolita RTH a lo largo de los ejes [001] (a) y [100] (b).	188
Fig. 5.10. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas obtenidas utilizando el ADE3. a) STF silicato, b) mezcla RTH/STF germanosilicato, c) RTH borosilicato, d) RTH aluminosilicato, e) RTH galosilicato. (* indican los picos característicos a la zeolita STF, el resto corresponden a la zeolita RTH).	190
Fig. 5.11. Diagramas de difracción de rayos X de las fases obtenidas utilizando el ADE5. a) RTH silicato, b) RTH germanosilicato, c) RTH borosilicato, (d) SSZ-36 aluminosilicato y (e) SSZ-36 galosilicato.	192
Fig. 5.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita RTH en forma borosilicato en medio básico obtenida utilizando el ADE3 (a) y el ADE5 (b).	193
Fig. 5.13. Espectros de ³¹ P RMN (izquierda) y ¹³ C RMN (derecha) del ADE3 en CD ₃ CN (a) y de la zeolita RTH original (b).	194
Fig. 5.14. Espectro de ³¹ P RMN del ADE3 en CD ₃ CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita RTH en D ₂ O (b).	195
Fig. 5.15. Espectros de ³¹ P RMN (izquierda) y ¹³ C RMN (derecha) del ADE5 en CD ₃ CN (a) y de la zeolita RTH original (b).	195
Fig. 5.16. Espectro de ³¹ P RMN del ADE5 en CD ₃ CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita RTH en D ₂ O (b).	196
Fig. 5.17. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Si-RTHca700 (a), Si-RTHca700lv (b), Si-RTHcH600 (c), Si-RTHcH700 (d) y Si-RTHcH800 (e).	197
Fig. 5.18. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de las zeolitas Si-RTHca700 (■), Si-RTHcH600 (★), Si-RTHcH700 (●) y Si-RTHcH800 (▲). (*Se ha representado el rango de adsorción entre 140-205 m ² /g para evidenciar las diferencias entre las muestras).	198
Fig. 5.19. Estructura de la zeolita ITE. (a) caja [4 ⁴ 5 ⁴], b) cadenas formadas por las cajas [4 ⁴ 5 ⁴] a lo largo del eje [100], (c) caja [4 ⁶ 5 ⁸ 6 ⁴ 8 ⁴] de la estructura RTH y (d) caja [4 ⁶ 5 ⁸ 6 ⁴ 8 ⁴] de la estructura ITE.	199
Fig. 5.20. Estructura de la zeolita ITE. (a) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura RTH, (b) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura ITE.	200
Fig. 5.21. Proyecciones espaciales de la estructura de la zeolita ITE a lo largo del eje [100] (a), a lo largo del eje [010] (b) y a lo largo del eje [001] (c).	200

Fig. 5.22. Canales de 8 miembros de la zeolita ITE a lo largo del eje [010] (a) y del eje [001] (b).....	200
Fig. 5.23. Simulación de los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas RTH, ITE y sus intercrecimientos mediante el programa DIFFaX y difractograma de rayos X de la zeolita ITE obtenida usando el ADE4.	202
Fig. 5.24. Diagramas de difracción de rayos X de las fases obtenidas utilizando el ADE4. a) ITE pura sílice, b) ITE germanosilicato, c) ITE borosilicato d) ITE aluminosilicato, e) ITE galosilicato.	203
Fig. 5.25. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITE en forma aluminosilicato obtenida con el ADE4.	204
Fig. 5.26. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE4 en D_2O (a) y de la zeolita ITE original (b).	205
Fig. 5.27. Espectro de ^{31}P RMN del ADE4 en agua deuterada (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITE en agua deuterada (b).	205
Fig. 5.28. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Al-ITEca700 (a) y Al-ITEch750 (b).	206
Fig. 5.29. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de la zeolita Al-ITEca700 (■) y Al- ITEch750 (●). (*Se ha representado el rango de adsorción entre $100\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ para evidenciar las diferencias entre las muestras).	207
Fig. 5.30. Simulación de los patrones de difracción de las zeolitas RTH, ITE y sus intercrecimientos mediante el programa DIFFaX.	208
Fig. 5.31. Estructura de la zeolita SSZ-36. (a) caja [4^45^4], (b) cadenas formadas por las cajas [4^45^4] a lo largo del eje [100], (c) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura RTH, (d) láminas de cadenas a lo largo del eje [001] de la estructura ITE y (e) representación de la conectividad de las láminas de RTH e ITE en el material intercrecido SSZ-36.....	209
Fig. 5.32. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas RTH pura sílice obtenida con el ADE5 (a), ITE pura sílice (80% ITE) obtenida con el ADE4 y SSZ-36 con contenidos crecientes de aluminio obtenidas con el ADE5(b-g).	210
Fig. 5.33. Diagramas de difracción de rayos X de los galosilicatos obtenidos utilizando el ADE5. (a) Si/Ga = 40 y (b) Si/Ga = 13.....	211
Fig. 5.34. Termogravimetría de las zeolitas SSZ-36, muestras b (Si/Al=76.9), c (Si/Al=39), e (Si/Al=28) y f (Si/Al=17.2).	213
Fig. 5.35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas SSZ-36 de relaciones (a) Si/Al=76.9 y (b) Si/Al=17.2.....	213
Fig. 5.36. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE5 en CD_3CN (a) y de la zeolita SSZ-36 original (b).	214
Fig. 5.37. Espectro de ^{31}P RMN del ADE5 en CD_3CN (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita SSZ-36 en D_2O (b).....	215
Fig. 5.38. Diagramas de difracción de la zeolita SSZ-36 obtenida con el ADE5 (a) y RTH cristalizada utilizando un catión tetraalquilamonio como ADE (b).	216
Fig. 5.39. Contenido en fósforo de las zeolitas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en presencia de una corriente de H_2/N_2	217
Fig. 5.40. Área BET (izquierda) y V_{mic} (derecha) de las zeolitas SSZ-36 con diferentes contenidos en fósforo.....	218
Fig. 5.41. Distribución de tamaño de microporo de la zeolita RTH cristalizada usando un catión tetraalquilamonio como ADE (izquierda) y de la zeolita SSZ-36 obtenida usando el ADE5 con un contenido en fósforo de 2.8% en peso (derecha).	219

Fig. 5.42. Espectros de ^{31}P MAS-RMN (izquierda) y ^{27}Al MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-SSZ-36 original (a), tratada a 700°C en aire (b), tratada a 700°C en aire y lavada con NH_4Ac (c) y tratada a 700°C en H_2/N_2 (d).	220
Fig. 5.43. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas Si-RTH calcinada a 700°C en aire (a), Si-RTH calcinada a 700°C en aire y lavada con NH_4Ac (b), zeolita Al-SSZ-36 calcinada a 700°C en aire (c) y calcinada a 700°C en aire y lavada con NH_4Ac (d).	221
Fig. 5.44. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de las zeolitas SSZ-36 tratada a 700°C en aire (■), 700°C en aire y lavado con NH_4Ac (▲) y 700°C en H_2/N_2 (●).	222
Fig. 5.45. Curvas de desorción termoprogramada de amoniaco de las zeolitas SSZ-36cH500 (a), SSZ-36cH600 (b), SSZ-36cH700 (c), SSZ-36cH750 (d), SSZ-36cH800 (e) y SSZ-36cH850 (f).	224
Fig. 5.46. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita SSZ-36cH700 (izquierda) y SSZ-36cH850 (derecha).	225
Fig. 5.47. Perfiles de TPD de amoniaco de las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en aire (a) Si/Al=44, (b) Si/Al=41, (c) Si/Al=36, (d) Si/Al=17, (e) Si/Al=12, (f) Si/Al=11 y tratadas a 700°C en H_2/N_2 (g) Si/Al=49, (h) Si/Al=39, (i) Si/Al=20, (j) Si/Al=15 y (k) Si/Al=12.	227
Fig. 5.48. Volumen de NH_3 adsorbido en las zeolitas SSZ-36 con diferente contenido en Al tratadas a 700°C en aire (●) y en una corriente de H_2/N_2 (○), respecto al número de átomos de Al por celda unidad (izquierda) y respecto a la relación P/Al del sólido (derecha).	228
Fig. 5.49. Conversión de metanol en la reacción MTO a 400°C.	230
Fig. 5.50. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 400°C a 135 min de reacción. Etano ($\text{C}_2=$), propano ($\text{C}_3=$), etano + propano (C_2+C_3), butenos ($\text{C}_4=$), butanos (C_4), compuestos de más de 5 carbonos ($>\text{C}_5$).	231
Fig. 5.51. Conversión de metanol en la reacción de MTO a 350, 400 y 450°C utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH como catalizadores.	232
Fig. 5.52. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 350, 400 y 450°C a 135 min de reacción utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cA y 11-SSZ-36cH como catalizador. Eteno ($\text{C}_2=$), propeno ($\text{C}_3=$), etano + propano (C_2+C_3), butenos ($\text{C}_4=$), butanos (C_4), compuestos de más de 5 carbonos ($>\text{C}_5$).	232
Fig. 5.53. Conversión de metanol en la reacción de MTO a 400 y 450°C utilizando las zeolitas 11-SSZ-36cH y 19-SSZ-36cH como catalizadores.	233
Fig. 5.54. Selectividad a los diferentes productos de MTO a 400 y 450°C a 135 min de reacción utilizando la zeolita 11-SSZ-36cH y 19-SSZ-36cH como catalizador. Eteno ($\text{C}_2=$), propeno ($\text{C}_3=$), etano + propano (C_2+C_3), butenos ($\text{C}_4=$), butanos (C_4), compuestos de más de 5 carbonos ($>\text{C}_5$).	234
Fig. 5.55. Estructura de la base de fosfaceno P1 protonada (ADE1) (a) y del catión tris-(dimetilamino)sec-butilfosfonio (ADE6) (b).	235
Fig. 5.56. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-47 cristalizada utilizando como agente director de estructura el ADE1 (a) y el ADE6 (b).	236
Fig. 5.57. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-47 obtenida utilizando como agente director de estructura el ADE1 (a) y el ADE6 (b).	237
Fig. 5.58. Estructura de las zeolitas STF/SFF. Unidad de 16 tetraedros (a), unión de las unidades de 16T en el eje c (b), unión de las unidades anteriores vista desde el eje b (c) y disposición de las láminas vista desde el eje c para dar lugar a la zeolita SFF (d).	239
Fig. 5.59. Unión de las láminas en la estructura de la zeolita STF (a) y de la zeolita SFF (b).	239

Fig. 5.60. Cavidad [4 ⁴ 5 ⁸ 6 ⁶ 10 ²] de la zeolita STF vista en el eje c y a (a), cavidad [4 ⁴ 5 ⁸ 6 ⁶ 10 ²] de la zeolita SFF vista en el eje c y a (b), canal de 10R de la zeolita STF a lo largo del c (c), canal de 10R de la zeolita SFF a lo largo del eje c.	240
Fig. 5.61. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 obtenidas en medio básico utilizando el ADE8 como silicato (a), germanosilicato (b) ,borosilicato (c) aluminosilicato (d), galosilicato (e) y (f) titanosilicato (f).	243
Fig. 5.62. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 obtenidas en medio fluoruro utilizando el ADE8 como silicato (a), borosilicato (b) y aluminosilicato (c).....	243
Fig. 5.63. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-46 en forma silicato obtenida en medio básico antes (a) y después (b) de calcinar y patrón de difracción simulado de la zeolita STF calcinada (c).	244
Fig. 5.64. Simulación de los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas STF, SFF y sus intercrecimientos y diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 calcinadas en forma silicato sintetizadas en medio básico (ITQ-46(OH)) y en medio fluoruro (ITQ-46(F))...	244
Fig. 5.65. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita ITQ-46 en forma silicato sintetizada en medio básico (a), silicato en medio fluoruro (b) y aluminosilicato en medio fluoruro (c).	246
Fig. 5.66. Espectros de ³¹ P RMN (izquierda) y ¹³ C RMN (derecha) del ADE8 en D ₂ O(a) y de la zeolita ITQ-46 original (b).	246
Fig. 5.67. Espectro de ³¹ P RMN del ADE8 en D ₂ O (a) y aguas de lavado de una síntesis de zeolita ITQ-46 en D ₂ O (b).....	247
Fig. 5.68. Isotermas de adsorción de N ₂ a -196°C de las zeolitas ITQ-46ca700 (♦), ITQ-46ca700lv (●), ITQ-46cH700 (▲) e ITQ-46cH700lv (★).	249
Fig. 5.69. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46ca700 (a), ITQ-46ca700lv (b), ITQ-46cH700 (c) e ITQ-46cH700lv (d).....	249
Fig. 5.70. Espectros de ²⁷ Al MAS-RMN (izquierda) y ³¹ P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas Al-ITQ-46 original (a), calcinada 700°C (b) y calcinada a 700°C y lavada con NH ₄ Ac (c).	252
Fig. 5.71. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 tratadas a 700°C en aire y lavadas a diferentes temperaturas durante 15 min con una disolución 3M de NH ₄ Ac.....	253
Fig. 5.72. Eliminación de P de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en aire mediante el lavado durante 15 minutos con una disolución de NH ₄ Ac 3M a diferentes temperaturas.	253
Fig. 5.73. Eliminación de P de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en aire mediante el lavado con una disolución de NH ₄ Ac a 90°C durante tiempos crecientes de tratamiento.	254
Fig. 5.74. Espectros de ²⁷ Al MAS RMN (izquierda) y ³¹ P MAS RMN (derecha) de la zeolita Al-ITQ-46 tratada a 700°C en aire (a) y lavadas con NH ₄ Ac durante 15 min a 25°C (b), 50°C (c), 70°C (d) y 90°C (e).	255
Fig. 5.75. Espectros de IR de las zeolitas ITQ-46 tratadas a 700°C en aire (a) y lavadas a 60°C durante 15 min (b), 90°C durante 7 min (c) y 90°C durante 15 min (d).	257
Fig. 5.76. Diagramas de difracción de las zeolitas ITQ-46clv25-15 (a), ITQ-46clv25-15vp (b), ITQ-46clv60-15 (c), ITQ-46clv60-15vp (d), ITQ-46clv90-15 (e) y ITQ-46clv90-15vp (f).	258
Fig. 5.77. Espectros de ²⁷ Al MAS-RMN de las zeolitas ITQ-46 tratada a 700°C en aire (a), lavada a 60°C 15 min (b) y lavada a 90°C 15 min (c), antes (línea gris) y después (línea negra) de ser sometidas a condiciones de steaming.	259
Fig. 5.78. Espectro de UV-visible de la zeolita ITQ-46 original (ITQ-46) y zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en presencia de una corriente de H ₂ /N ₂ (ITQ-46cH700).	260
Fig. 5.79. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-52 sintetizadas en medio básico (a) y en medio fluoruro (b).	262

Fig. 5.80. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas ITQ-52 sintetizadas en medio básico (a) y en medio fluoruro (b).	262
Fig. 5.81. Difractograma de rayos X de la zeolita B-ITQ-52 (a), zeolita Al-ITQ-52 con impurezas de zeolita ITQ-46 (b), zeolita Al-ITQ-46 (c) y zeolita B, Al-ITQ-52 (c). (*Indica las reflexiones de difracción de rayos X características de la zeolita ITQ-46).	263
Fig. 5.82. Termogravimetría (TG) de las zeolitas UTD-1 (14R) (a), ITQ-47 (10x12R) (b), ITQ-46 (10R) (c), RTH (8x8R) (d) e ITQ-52 (e).	264
Fig. 5.83. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-52.	265
Fig. 5.84. Refinamiento de Rietveld de la zeolita ITQ-52 calcinada. Se muestra el patrón de DRX observado (círculos) y calculado (línea) y la diferencia de ambos (abajo). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma corresponden a las reflexiones de Bragg.	266
Fig. 5.85. Estructura de las CBU's presentes en la zeolita ITQ-52.	268
Fig. 5.86. Construcción de la estructura de la zeolita ITQ-52. Conectividad de sus CBU's.	269
Fig. 5.87. Estructura de la zeolita ITQ-52 vista a lo largo del eje [100] (a), [010] (b) y [001] (c).	270
Fig. 5.88. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE8 en D_2O (a) y de la zeolita ITQ-52 original (b).	271
Fig. 5.89. Diagrama de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-52 calcinada a 700°C (a) y tratada a 650°C en presencia de H_2/N_2 (b).	272
Fig. 5.90. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C de la zeolita ITQ-52 tratada a 700°C en aire (★) y tratada a 600°C en H_2/N_2 (●).	273
Fig. 5.91. Espectros de ^{31}P MAS-RMN (izquierda) y ^{11}B MAS-RMN (derecha) de la zeolita ITQ-52 original (a), tratada a 700°C en aire (b) y tratada a 600°C en H_2/N_2 (c).	274
Fig. 5.92. Diagramas de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-46 (a), ITQ-52 con impurezas de ITQ-46 (b) e ITQ-52 (c). (*Indica las reflexiones de difracción de rayos X características de la zeolita ITQ-46).	275
Fig. 5.93. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN (a), ^{11}B MAS-RMN (b) y ^{31}P MAS-RMN (c) de la zeolita B,Al-ITQ-52. (* bandas de rotación).	277
Fig. 5.94. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-52 original (a), tratada a 600°C en H_2/N_2 (b) tratada a 600°C en H_2/N_2 y tratada con una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (c).	277
Fig. 5.95. Espectro de ^{27}Al MAS-RMN de la zeolita ITQ-52cHint.	279
Fig. 5.96. Diagramas de difracción de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C (a), 150°C (b) y 175°C (c).	281
Fig. 5.97. Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C (a), 150°C (b) y 175°C (c).	281
Fig. 5.98. Distribución del tamaño de poro de la zeolita ITQ-58 tratada a 600°C en H_2/N_2	283
Fig. 5.99. Termogravimetría (TG) de las zeolitas UTD-1 (14R) (a), ITQ-47 (10x12R) (b), ITQ-46 (10R) (c), ITQ-52 (8x10R) (d), RTH (8x8R) (e) e ITQ-58 (f).	284
Fig. 5.100. Diagramas de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-58 original (a), tratada a 600°C en H_2/N_2 (b) y lavada con NH_4Ac (c).	284
Fig. 5.101. Espectros de ^{31}P RMN (izquierda) y ^{13}C RMN (derecha) del ADE8 en D_2O (a) y de la zeolita ITQ-58 original (b).	285
Fig. 5.102. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN (izquierda) y ^{31}P MAS-RMN (derecha) de las zeolitas ITQ-58-28 (a), ITQ-58-37 (b) e ITQ-58-18 (c).	286

ANEXO 2: TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.	10
Tabla 1.2. Ejemplos de zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura nitrogenados.	30
Tabla 1.3. Ejemplos de zeolitas obtenidas utilizando agentes directores de estructura fosforados.	31
Tabla 3.1. Condiciones de adquisición de espectros de RMN aplicado a sólidos de pulso simple.	86
Tabla 4.1. Fases cristalinas obtenidas utilizando la base de fosfaceno P1 como ADE en síntesis llevadas a cabo a 135°C, 150°C y 160°C.	102
Tabla 4.2. Coordenadas atómicas, ocupación y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-47.	105
Tabla 4.3. Análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-47.	108
Tabla 4.4. Energía de estabilización $E_{Zeo-ADE}$ de la zeolita boggsita usando diferentes ADE.	111
Tabla 4.5. Tratamientos, análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-47.	113
Tabla 4.6. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-47 tratadas con una disolución acuosa de $Al(NO_3)_3$ a diferentes temperaturas y tiempos.	118
Tabla 4.7. Condiciones de los tratamientos de desilicación de las zeolitas Al-ITQ-47.	126
Tabla 4.8. Propiedades texturales de las zeolitas ITQ-47 intercambiada y desilicadas.	127
Tabla 4.9. Fases cristalinas obtenidas utilizando la base de fosfaceno P1 (ADE1) como ADE en las síntesis llevadas a cabo a 160°C.	129
Tabla 4.10. Coordenadas atómicas de la zeolita ITQ-45 ortorrómbica.	133
Tabla 4.11. Análisis químicos del ADE1 y de la zeolita ITQ-45.	136
Tabla 4.12. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-45 antes y después del tratamiento de intercambio.	138
Tabla 4.13. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-45.	139
Tabla 4.14. Multiplicidad y coordenadas atómicas de la zeolita UTD-1.	145
Tabla 4.15. Análisis químicos de las zeolitas Al-UTD-1 obtenidas utilizando diferentes precursores de aluminio.	150
Tabla 4.16. Análisis químicos de las zeolitas UTD-1.	151
Tabla 4.17. Análisis químicos del ADE2 y de la zeolita UTD-1.	154
Tabla 4.18. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas B-UTD-1.	156
Tabla 4.19. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas UTD-1 pura sílice, borosilicato y aluminosilicato tratadas a 700, 800 y 850°C en H_2/N_2	160
Tabla 4.20. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas Al-UTD-1.	164
Tabla 4.21. Tratamientos y análisis químicos de las zeolitas Al-UTD-1.	167
Tabla 4.22. Análisis químicos y propiedades ácidas de las zeolitas Al-UTD-1.	167
Tabla 5.1. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de Si de la zeolita RTH silicato.	189
Tabla 5.2. Fases cristalinas obtenidas utilizando los compuestos ADE3 y ADE5 como agentes directores de estructura.	189
Tabla 5.3. Análisis químicos de los sólidos obtenidos utilizando el ADE3.	191
Tabla 5.4. Análisis químicos de los sólidos obtenidos utilizando el ADE5.	192
Tabla 5.5. Análisis químicos del ADE3 y de la zeolita RTH.	194
Tabla 5.6. Análisis químicos del ADE5 y de la zeolita RTH.	196
Tabla 5.7. Condiciones de los tratamientos, análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas RTH silicato.	198

Tabla 5.8. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio de la zeolita ITE pura sílice.	201
Tabla 5.9. Análisis químicos de las zeolitas ITE obtenidas utilizando el ADE4.	203
Tabla 5.10. Análisis químicos del ADE4 puro y de la zeolita ITE.	205
Tabla 5.11. Condiciones de los tratamientos y propiedades texturales de las zeolitas ITE en forma aluminosilicato.	207
Tabla 5.12. Análisis químicos de las zeolitas RTH y SSZ-36 sintetizadas con el ADE5 (a-g) y de la zeolita ITE obtenida utilizando el ADE4.	211
Tabla 5.13. Análisis químicos del ADE5 y de la zeolita SSZ-36.....	214
Tabla 5.14. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas SSZ-36 sometidas a diferentes tratamientos térmicos.	217
Tabla 5.15. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas SSZ-36.	221
Tabla 5.16. Análisis químicos y propiedades texturales y de adsorción de NH ₃ a 100°C de las zeolitas SSZ-36 tratadas entre 500 y 850°C en presencia de H ₂ /N ₂	224
Tabla 5.17. Análisis químicos y propiedades de adsorción de NH ₃ a 100°C de las zeolitas SSZ-36 tratadas a 700°C en aire y en H ₂ /N ₂	226
Tabla 5.18. Análisis químicos de las zeolitas SSZ-36 utilizadas como catalizador en la reacción de metanol a olefinas.	229
Tabla 5.19. Energía de estabilización E _{Zeo-ADE} de la zeolita boggsita usando el ADE1 y el ADE6.....	235
Tabla 5.20. Fases cristalinas obtenidas utilizando el catión tris(dimetilamino)sec-butilfosfonio (ADE6) como ADE en síntesis llevadas a cabo a 160°C.	236
Tabla 5.21. Análisis químicos del ADE6 y de la zeolita ITQ-47.....	237
Tabla 5.22. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio independientes de la zeolita STF pura sílice.	241
Tabla 5.23. Multiplicidad y coordenadas atómicas de los átomos de silicio independientes de la zeolita SFF pura sílice.	241
Tabla 5.24. Fases cristalinas obtenidas utilizando los compuestos ADE8 y ADE9 como ADE.	242
Tabla 5.25. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-46 sintetizadas en medio básico utilizando el ADE8.....	245
Tabla 5.26. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-46.....	247
Tabla 5.27. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-46 en forma aluminosilicato.	248
Tabla 5.28. Análisis químicos de la zeolita ITQ-46 silicato original obtenida en medio fluoruro y de la zeolita ITQ-46 tratada a 700°C en H ₂ /N ₂	250
Tabla 5.29. Análisis químicos de las zeolitas Al-ITQ-46.	251
Tabla 5.30. Tratamientos y análisis químicos de algunas zeolitas Al-ITQ-46 representativas.	252
Tabla 5.31. Análisis químicos y propiedades ácidas de las zeolitas ITQ-46.....	256
Tabla 5.32. Tratamientos y análisis químicos de las zeolitas Al-ITQ-46.....	258
Tabla 5.33. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico y medio fluoruro.....	261
Tabla 5.34. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52 en forma borosilicato.....	262
Tabla 5.35. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52.	263
Tabla 5.36. Coordenadas atómicas, ocupación y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-52.	267
Tabla 5.37. Energías de estabilización del ADE8 y E _{Zeo-ADE} de las zeolitas STF, SFF e ITQ-52.....	270
Tabla 5.38. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-52.....	271

Tabla 5.39. Análisis químicos y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-52.	272
Tabla 5.40. Condiciones de síntesis y composición química de la zeolita B,Al-ITQ-52.	276
Tabla 5.41. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-52 original, tratada a 600°C en H ₂ /N ₂ y tratada con una disolución de Al(NO ₃) ₃	278
Tabla 5.42. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico y fluoruro.	280
Tabla 5.43. Análisis químicos de las zeolitas ITQ-58 en forma borosilicato sintetizadas en medio básico a 135°C, 150°C y 175°C.	281
Tabla 5.44. Fases cristalinas obtenidas utilizando el ADE8 a 150°C en medio básico con una relación H ₂ O/(Si+B+Al)=2.	282
Tabla 5.45. Composición de los geles y análisis químicos de las zeolitas ITQ-58.	282
Tabla 5.46. Análisis químicos del ADE8 y de la zeolita ITQ-58.	285
Tabla 5.47. Composición de los geles y análisis químicos de las zeolitas B,Al-ITQ-58.	286