



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química-Física Aplicada



Grupo de Tamices Moleculares (GTM)

INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

Control de la arquitectura microporosa y de las propiedades de materiales zeolíticos mediante su síntesis en presencia de mezclas de compuestos orgánicos como agentes directores de estructura

Director:

Prof. Joaquín Pérez Pariente

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Ana Belén Pinar Prieto

Madrid, 2010

Índice

Summary	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS	2
1.1.1. ZEOLITAS Y ZEOTIPOS	3
1.1.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	6
1.1.3. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE MATERIALES ZEOLÍTICOS	9
1.1.4. FUNCIONES DE LAS ESPECIES ORGÁNICAS EN LA SÍNTESIS ZEOLITAS	13
1.1.5. EMPLEO DE MEZCLAS DE ESPECIES ORGÁNICAS EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	18
1.1.6. DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS	23
1.2. REACCIONES CATALÍTICAS LLEVADAS A CABO EN ESTA TESIS	30
1.2.1. REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE META-XILENO	30
1.2.2. REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE N-BUTENO A ISOBUTENO	32
1.3. STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZEOLITES BY X-RAY POWDER DIFFRACTION	35
1.3.1. INDEXING THE UNIT CELL	35
1.3.2. RIETVELD REFINEMENT OF POWDER DIFFRACTION DATA	36
Bibliografía	41
2. OBJECTIVES AND DESIGN OF THE WORK SCHEME	48
References	52
3. EXPERIMENTAL PROCEDURE	53
3.1 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ORGANIC STRUCTURE DIRECTING AGENTS	54
3.2 SYNTHESIS OF THE ZEOLITES	56
3.3 CHARACTERIZATION OF THE ZEOLITE PRODUCTS	57
3.3.1 X-RAY DIFFRACTION (XRD)	58
3.3.2 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (ATG)	60
3.3.3 CHEMICAL ANALYSIS (CHN)	62
3.3.4 INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)	62
3.3.5 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)	63
3.3.6 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) SPECTROSCOPY	64
3.3.7 INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)	67
3.3.8 CHARACTERIZATION OF THE ACID SITES DISTRIBUTION BY PYRIDINE ADSORPTION/DESORPTION MONITORED BY INFRARED SPECTROSCOPY	67
3.3.9 NITROGEN ADSORPTION	69
3.4 POST-SYNTHESIS TREATMENTS	70
3.5 CATALYTIC MEASUREMENTS	71
3.5.1 M-XYLENE ISOMERIZATION	71

3.5.2 N-BUTENE SKELETAL ISOMERIZATION	71
References	72
4. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL CATIÓN 1-BENCIL-1-METILHEXAMETILENAMONIO JUNTO CON TETRAMETILAMONIO	73
4.1. INTRODUCCIÓN	74
4.2. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL CATIÓN 1-BENCIL-1-METILHEXAMETILENAMONIO COMO ÚNICO ADE	76
4.3. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE LOS CATIONES 1-BENCIL-1-METILHEXAMETILENAMONIO Y TETRAMETILAMONIO	81
4.3.1 VARIACIÓN DE LA PROPORCIÓN TMA/BMHMI	92
4.3.2 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN SI/AL	96
4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	99
Bibliografía	103
5 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL CATIÓN 1-BENCIL-1-METILPIRROLIDINIO COMBINADO CON TETRAMETILAMONIO	105
5.1 INTRODUCCIÓN	106
5.2 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE CATIONES BENCILMETILPIRROLIDINIO Y TMA	110
5.2.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA PROPORCIÓN TMA/BMP	120
5.2.2 EFECTO DE LA RELACIÓN SI/AL	127
Bibliografía	139
6. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE Y EN COMBINACIÓN CON TETRAMETILAMONIO, E INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SODIO EN EL GEL DE SÍNTESIS	141
6.1 INTRODUCCIÓN	142
6.2 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE EN MEDIO FLUORURO	144
6.3 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE PIRROLIDINA Y TETRAMETILAMONIO COMO ADES	153
6.4 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE A PH ELEVADO Y EN PRESENCIA DE Na+.	157
Bibliografía	159
7. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CENTROS ÁCIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL IR UTILIZANDO PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA	162
7.1. INTRODUCCIÓN	163
7.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ MEDIANTE ADSORCIÓN DE PIRIDINA	165
Bibliografía	172

8.	STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY MEANS OF RIETVELD REFINEMENT OF POWDER DIFFRACTION DATA OF SELECTED SAMPLES	173
	8.1 INTRODUCTION	173
	8.2 LOCATION OF THE ORGANIC SPECIES WITHIN THE FRAMEWORK OF FERRIERITE	174
	8.2.1 FERRIERITE SAMPLE PREPARED WITH PYRROLIDINE AS THE ONLY SDA	174
	8.2.2 FERRIERITE SAMPLE PREPARED WITH PYRROLIDINE AND TMA AS SDAS	177
	8.3. DISCUSSION OF THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION RESULTS	184
	Bibliografía	188
9.	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MUESTRAS DE INTERÉS: EFECTO DE LAS DIFERENCIAS EN DISTRIBUCIÓN DE CENTROS ÁCIDOS EN CADA MUESTRA.	190
	9.1 INTRODUCCIÓN	191
	9.2 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN/DESPROPORCIONACIÓN DE M-XILENO	193
	9.3 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE N-BUTENO	196
	Bibliografía	208
10.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	210
11.	CONCLUSIONS	218
	ANEXO I: PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS DOCTORAL	222
	ANEXO II: PUBLICACIONES DERIVADAS DE DIFERENTES TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN REALIZADOS DURANTE EL PERIODO DE TESIS DOCTORAL	226

SUMMARY

In this thesis it has been demonstrated that co-templating synthesis strategies are suitable for developing zeolite materials with new properties, in particular with a modified aluminum distribution compared to that of the zeolites obtained by conventional synthesis procedures.

Different combinations of two structure directing agents (SDAs) have been rationally selected to crystallize zeolites with open-frameworks built-up by different structural elements, such as cavities and channels.

By combining the bulky 1-benzyl-1-methyl-pyrrolidium (BMP) and the smaller tetramethylammonium (TMA) cations, zeolite ferrierite has been obtained. This zeolite possesses an interesting topology consisting on 10-ring channels and small cavities. According to the computational results, the bulky BMP cation is probably located in the 10-ring channel, while TMA is accommodated in the cavity. The small cation promotes the formation of the cavities, and the role of the bulkier one is related to the assembly of the cavities to build the ferrierite structure. Therefore, both cations play a cooperative structure-directing role, and are both required to crystallize ferrierite in these synthesis conditions, as it is not obtained in the absence of any of them.

The substitution of BMP cation by pyrrolidine, thus using the combination of SDAs formed by pyrrolidine and TMA, also yields ferrierite; and if TMA is also replaced by pyrrolidine, that is, pyrrolidine is used as the only SDA, ferrierite crystallizes as well.

However, co-templating synthesis strategy is not always successful. For example, attempts to obtain a larger-pore structure than ferrierite by substituting the bulky BMP cation by the bulkier one 1-benzyl-1-methylhexamethylenammonium (BMHMI) lead in some cases to the crystallization of MCM-22 as the result of the cooperative structure directing role of cations bmhmi and TMA, but always accompanied by nonasil or beta. The crystallization of nonasil takes place at long heating times or high heating temperatures and is probably favored by the hexamethyleneimine fragment coming from the decomposition of BMHMI cation. The crystallization of zeolite beta is promoted by BMHMI cation, which has such a strong tendency to direct the formation of this topology that no other zeolite formed by the cooperation of BMHMI and TMA is stable enough to crystallize.

The main conclusion of the synthesis work described in this thesis is that a delicate balance between both templates is required for their cooperation in directing the crystallization of a

dual-void zeolite framework in preference to the ones that are favored by each template separately. It is a key issue for the selection of both templates that they must not have a strong tendency to direct the crystallization of a particular zeolite. In this case, it is very difficult to find the experimental conditions in which a dual-void zeolite is more stable than the zeolite structure directed by one of the SDAs. Even if the cooperation of both SDAs in directing the crystallization of a zeolite is achieved, the structure favored by one of the SDAs will often co-crystallize as an impurity. Apart from finding the appropriate combination of SDAs, it is also necessary to adjust the synthesis conditions, especially the range of SDA-1/SDA-2 in which both templates can cooperate to direct the crystallization of a zeolite. Unbalance of this ratio usually leads to the crystallization of a zeolite favored by the SDA which is in excess.

Zeolite ferrierite having similar aluminum content has been obtained following the co-templating synthesis strategy from sodium-free gels in fluoride medium employing the above mentioned combinations of SDAs. The dual-void framework of ferrierite, composed by a 10-ring channel and a small cavity, introduces a high of complexity in the distribution of acid sites. Those located within the cavity are not accessible for bulky reagent molecules, because they cannot pass through the 8-ring which gives access to this cavity; instead, bulky reagents can reach the protons located in the main 10-ring channel. In this thesis it has been found that the distribution of bridging hydroxyl groups between the ferrierite cavity and the more accessible locations of the 10-ring channels varies according to the particular combination of templates employed in the synthesis. Considering also the ferrierite sample prepared following the conventional procedure (from a gel containing pyrrolidine and sodium cations) the accessibility of the bulky pyridine molecule to the Brønsted acid sites decreases in the following order: Na⁺-pyrrolidine > BMP-TMA > pyrrolidine-TMA > pyrrolidine.

The presence of sodium cations in the synthesis gel is sufficient to enormously increase the acid site accessibility, as was found by comparing the results corresponding to the sample obtained in the absence of sodium in fluoride medium with pyrrolidine as SDA with the results corresponding to the sample prepared with the same SDA but adding sodium to the synthesis gel. The small size of sodium cation allows it to occupy a variety of different positions within the void volume of the ferrierite framework, and it implies no selectivity for the sitting of the aluminum atoms whose associated negative charge is balanced by sodium. By contrast, due to their bulkiness, the organic SDAs would occupy more defined positions either within the ferrierite cavity or in the channel, making the aluminum sitting much more specific as well. For the samples prepared in the absence of sodium, the negative charge associated to the incorporation of aluminum atoms can only be neutralized by the bulky organic SDAs. Therefore, the differences in the accessibility of their acid sites are an indication that the specific

organic SDA employed in each case have a marked effect on the location pattern of aluminum atoms associated to these acid sites in the framework. The results presented in this thesis suggest that this effect would be dependent on the particular combination of template molecules used in the synthesis. Thus, the preference of aluminum to be sitting in T sites of the ferrierite cavity or in those of the channel would be influenced by the relative tendency of the organic SDAs located in the cavity and in the channel to attract aluminum atoms to the T positions in their vicinity. However, this is not just a geometrical question determined by the molecular size of the two SDAs, which allows them to be located in the small ferrierite cavity or not, because if both SDAs employed in a particular synthesis are able to occupy the cavity, their chemical nature would also affect the location of aluminum because it would determine the interaction between the organic SDAs and the negative charge concentrated in the oxygen atoms bonded to aluminum in the zeolitic framework.

A good correlation between acid sites accessibility and catalytic activity has been found for the *m*-xylene isomerization and 1-butene isomerization, the most active samples are those with higher percentages of bridging hydroxyl groups accessible to pyridine.

In the 1-butene isomerization reaction, the possibility of preparing ferrierite samples with a high proportion of non-accessible acid sites located in the cavity is particularly interesting because less acid sites are available to be located in the more accessible 10-ring channel, thus leading to a density of acid sites in the channel lower than that of the overall crystal. The beneficial effect of lowering the number of acid sites in the ferrierite channel on the selectivity to isobutene is well-known, because it decreases the non-selective dimerization/oligomerization bimolecular reactions, responsible for the formation of by-products which finally lead to coke deposits. For this reason, ferrierite zeolite often undergoes post-synthesis treatments, mainly dealumination, to decrease the concentration of acid sites in the channel, but the random distribution of aluminum of these samples makes severe dealumination necessary to decrease significantly the probability of finding two acid sites close enough as to catalyze a bimolecular oligomerization reaction. This drastic decrease of aluminum concentration leads to a decrease in the activity of the zeolite. Another alternative to obtain ferrierite with low density of acid sites in the channel is to synthesize it with a high Si/Al ratio, but again it yields catalysts with low activity. The advantage of the synthesis procedure developed in this thesis is that it makes it possible to obtain ferrierite crystals with “isolated” acid sites in the channel, thus suppressing non-selective bimolecular reactions, directly from synthesis, without the necessity of performing post-synthesis dealumination treatments, and besides, with a medium Si/Al ratio. Therefore, the co-templating synthesis strategy developed in this thesis allows the preparation of zeolite ferrierite

with higher selectivity to isobutene, the product of interest, and lower deactivation rates compared with the ferrierite sample obtained by the conventional synthesis procedure.

The results obtained in the catalytic 1-butene isomerization are an example that illustrates the advantages of the use of the innovative co-templating synthesis strategy, to influence the aluminum location, and it opens the perspectives for tailoring the distribution of acid sites for the specific target reaction. Furthermore, the relevance of the synthetic approach developed in this thesis lies on the fact that it is not a mere procedure to prepare ferrierite with improved catalytic properties, but a methodology extendable to other structures, provided suitable changes are made in the general strategy to meet the specific requirements of every single structure.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS

1.1.1. ZEOLITAS Y ZEOTIPOS

El término “zeolita” fue propuesto por el químico y mineralogo sueco Axel Fredrick Cronstedt en 1756 para denominar un mineral que tenía la propiedad de desprender agua cuando se calentaba a la llama, sin que esa liberación pareciera alterarlo. Al enfriar el mineral, se hidrataba de nuevo, y así podía someterse a ciclos sucesivos de hidratación/deshidratación. Cronstedt propuso denominar a este nuevo mineral “zeolita”, que deriva de las palabras griegas *zeos*, que significa “hervir”, y *lithos*, que significa “piedra”; así pues “zeolita” quiere decir “piedra que hierve”.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos del grupo de los tectosilicatos. Su fórmula general, referida a la celda unidad cristalográfica, se expresa como:



donde M es un catión de valencia n, x/y es la relación Si/Al, siendo $1 < x/y < \infty$; (x+y) es el número de tetraedros por celda unidad y z es el número de moléculas de agua adsorbidas en el interior de la red. La estructura de una zeolita consiste en una red tridimensional compuesta por tetraedros de TO₄, donde T puede ser silicio o aluminio, conectados entre sí por los átomos de oxígeno de los vértices, de manera que la relación O/T es dos. La disposición de estos tetraedros en las tres direcciones del espacio da lugar a un sistema de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Esta es una de las propiedades más interesantes a las zeolitas, pues les permite actuar como tamices a escala molecular discriminando las moléculas que pueden acceder o no a su interior en función de su tamaño. Los diferentes tipos de canales y cavidades se combinan para dar lugar a las geometrías específicas de cada estructura zeolítica.

La configuración concreta que adopta la red o malla tetraédrica de las zeolitas es específica para cada material, pero en esas distintas configuraciones pueden reconocerse muchos elementos comunes, que permiten agrupar las estructuras en unas pocas familias, atendiendo a la naturaleza del elemento o característica que comparten. El proceso de complejidad creciente que conduce desde un tetraedro TO₄ (T=Si, Al) aislado hasta la estructura final se representa en la Figura 1. 1. La unidad básica primaria para construir la estructura es siempre un tetraedro TO₄. La unión de un pequeño número de tetraedros genera unidades secundarias de construcción, como propuso Meier [1] en un intento de simplificar la descripción y sistematización de las diversas estructuras. Estas unidades secundarias de construcción pueden ser, por ejemplo, anillos formados por cuatro o seis tetraedros, dobles anillos o incluso estructuras poliédricas.

Las unidades secundarias de construcción se enlazan entre sí de distintas maneras para construir finalmente las estructuras zeolíticas. Así, se puede establecer una relación estructural entre distintas zeolitas en función del número de unidades secundarias de construcción que comparten.

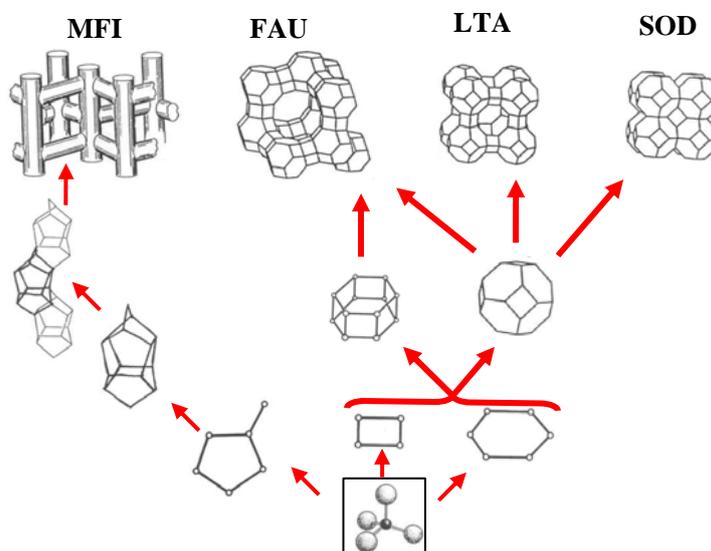


Figura 1. 1. Genética estructural de materiales zeolíticos, tomado de la referencia [2].

Algunas estructuras zeolíticas se pueden construir con una única unidad secundaria de construcción, como la ferrierita, mordenita y ZSM-5, cuya red tridimensional está formada por el ensamblaje de unidades [5¹]. Esta notación se utiliza habitualmente para describir cavidades zeolíticas; el subíndice indica cuántos polígonos de cada tipo componen la cavidad, y el número al que corresponde el subíndice indica cuántos lados tiene ese polígono. Por ejemplo, la cavidad [5⁸6⁶8²] de la ferrierita está formada por 8 pentágonos, 6 hexágonos y 2 octógonos. Algunas cavidades pequeñas que aparecen frecuentemente en las estructuras zeolíticas se suelen denominar de otra manera; por ejemplo las cavidades [4⁶] y [4⁶6²] se llaman dobles anillos de 4 y dobles anillos de 6, respectivamente (D4R y D6R, del inglés double-four rings y double-six rings).

El sistema de canales y cavidades que constituyen cada estructura zeolítica varía en tamaño, disposición y grado de interconexión. Para describirlo se hace referencia al número de átomos T (átomos en coordinación tetraédrica) que delimita cada canal y al diámetro del canal. En función del tamaño de sus poros, las zeolitas se clasifican en zeolitas de poro pequeño, medio, grande y ultragrande, según el número de tetraedros TO₄ del anillo de mayor tamaño que da acceso a las cavidades internas sea de 8, 10, 12 y > 12, respectivamente. Según sea la disposición de los canales en una, dos o las tres direcciones del espacio, las zeolitas pueden ser mono, di y

tridimensionales. Por último, para describir la estructura de una zeolita es importante también indicar si existen interconexiones entre los canales y cavidades.

La densidad estructural de las zeolitas puede definirse como el número de tetraedros TO_4 por cada 1000 \AA^3 , de tal manera que sólo se consideran de “tipo zeolítico” aquellas estructuras que tienen una densidad inferior a 21. Una manera habitual de referirse a estructuras de baja densidad de red, que se empleará también a lo largo de esta Memoria, es denominarlas “estructuras abiertas”. Estas estructuras son las de mayor interés para aplicaciones catalíticas porque facilitan la difusión de reaccionantes y productos a través de sus canales.

La estabilidad intrínseca de la red tetraédrica es menor cuanto mayor sea su volumen vacío (o menor su densidad de red); sin embargo hay que tener en cuenta las interacciones que se establecen entre la red zeolítica y las especies químicas que llenan las cavidades (cationes inorgánicos y/o orgánicos y agua), que contribuyen también a la estabilidad del conjunto. La cristalización de las zeolitas está sujeta al control cinético, por lo que el tiempo de cristalización es un factor clave en la obtención de una determinada fase. Según la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas [3], las fases zeolíticas se disuelven y recrystalizan fases más estables, que a su vez se disuelven hasta llegar a la fase termodinámicamente más estable en esas condiciones de síntesis.

Otra familia de tectosilicatos son los clatrasiles, que también tienen estructuras tridimensionales constituidas por tetraedros TO_4 , unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno de los vértices. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, los clatrasiles carecen de propiedades de intercambio entre las especies -orgánicas o inorgánicas- que se alojan en el interior de su estructura y especies del exterior, porque los anillos más grandes que dan acceso a sus cavidades están formados por sólo 6 átomos T [4].

Hasta la aparición de la nomenclatura sistemática de las zeolitas, se han utilizado diversas nomenclaturas. Las primeras zeolitas sintéticas obtenidas por Milton y Breck en la empresa Union Carbide se designaron mediante el alfabeto latino: A, X, Y y L. El empleo del alfabeto griego lo introdujeron Mobil Oil y Union Carbide con las denominaciones de Alfa, Beta y Omega. Otras zeolitas sintéticas que poseían una estructura análoga a la de zeolitas naturales se denominaron con el nombre del mineral, por ejemplo faujasita, mordenita, chabacita, erionita y ofretita. En 1978 la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) publicó la primera edición del *Atlas of Zeolite Framework Types*; la última reedición es del año 2007 [5]. En él se asigna un código de tres letras mayúsculas (que deben escribirse en negrita) a cada tipo estructural, es decir, el código define exclusivamente la red tridimensional formada por los tetraedros TO_4 , sin hacer referencia a su composición, distribución de dopantes,

dimensiones de la celda unidad o simetría. Por ejemplo, las zeolitas MCM-22 e ITQ-1 pertenecen al mismo tipo estructural (**MWW**), porque en ambos casos los tetraedros TO_4 están conectados de la misma manera, pero la composición es diferente, ya que la ITQ-1 es la forma puramente silíceas, mientras que la MCM-22 contiene silicio y aluminio como átomos T. En consecuencia, aunque pertenezcan al mismo tipo estructural, algunas de sus características son diferentes, como el diámetro de sus canales o el tamaño de la celda unidad.

El código estructural de tres letras suele hacer referencia a nombres de materiales que tienen esa estructura, ya sean minerales o materiales sintéticos. Por ejemplo los códigos **SAO** (por el material STA-1, **S**aint **A**ndrews-**o**ne) o **RUT** (por el material RUB-10, **R**uhr **U**niversität **B**ochem-**t**en).

Para que se asigne un nuevo código estructural los investigadores deben demostrar a la Comisión de Estructuras de la IZA que se trata de una nueva estructura, aportando su difractograma de rayos X y su resolución, es decir, las coordenadas xyz que definen la posición de cada átomo que la compone. En marzo de 2009 se aprobaron cinco nuevos tipos estructurales, y en enero de este año 2010 se aprobaron los tres últimos tipos estructurales hasta el momento, sumando un total de 194 tipos estructurales conocidos actualmente. En la página web de la IZA se mantiene actualizada una versión del Atlas de estructuras zeolíticas [6].

En sentido estricto, sólo deberían denominarse zeolitas aquellas estructuras que contienen Si y Al en su red. No obstante, esta denominación se ha extendido a las silicalitas, que son las que están compuestas exclusivamente por silicio; y también a aquellas que contienen otros átomos en las posiciones T, como galio, boro, titanio, etc. El término “zeotipo” engloba a zeolitas y aluminofosfatos, cuya estructura es análoga a la de las zeolitas pero los átomos en coordinación tetraédrica son aluminio y fósforo.

La relación Si/Al determina en gran medida las propiedades de una zeolita, y no puede ser menor que uno, puesto que según la regla de restricción de Lowenstein [7] no pueden existir enlaces Al-O-Al en estos materiales. La presencia de Al^{3+} en coordinación tetraédrica, en sustitución de un átomo de Si en una posición T de la estructura, genera una carga negativa en la red cristalina por cada átomo de aluminio. Para mantener la electroneutralidad, se incorporan cationes a la red, compensando esta carga negativa asociada a los tetraedros de aluminio. Estos cationes están presentes en el medio de síntesis, y pueden ser bien cationes de los grupos I y II de la tabla periódica, o bien un catión orgánico, que generalmente es un catión de amonio cuaternario que se emplea como agente director de estructura (ADE) o “plantilla” alrededor de la cual cristaliza la zeolita.

1.1.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

a) Principales propiedades de las zeolitas

Las principales propiedades de las zeolitas dependen de su estructura y composición química, y determinan las aplicaciones de estos materiales. En esta Tesis se emplean las zeolitas como catalizadores ácidos, por lo que el resto de aplicaciones sólo se describirán brevemente:

- Capacidad de intercambio iónico, debido a la presencia de cationes en el interior de los canales y cavidades que compensan la carga negativa de la estructura zeolítica. Estos cationes pueden ser intercambiados por otros que existan en el medio en el que está la zeolita. La capacidad de intercambio de las zeolitas aumenta con el contenido en aluminio, debido al aumento del número de cationes que compensan la carga negativa generada por la incorporación del aluminio.
- Elevada superficie específica y capacidad de adsorción. La red tridimensional de las zeolitas, formada por canales y cavidades de dimensiones moleculares, de tamaño uniforme, les confiere la propiedad de selectividad de forma, que es su capacidad para discriminar qué moléculas puede acceder y adsorberse en el interior de la estructura en función de su tamaño. Existen tres tipos de selectividad de forma: la selectividad de forma al reactivo, si el diámetro de los poros de la zeolita favorece el acceso de algunas moléculas de reactivo frente a otras; selectividad al estado de transición, si el tamaño y la forma de los canales y cavidades permite que se forme un estado de transición de todos los posibles, y selectividad a los productos, cuando la estructura zeolítica es tal que dificulta la difusión hacia el exterior de ciertos productos, provocando una mayor selectividad al producto que encuentre menos limitaciones difusionales. La composición química de la zeolita influye también en su capacidad de adsorción, ya que modifica la polaridad de la red; cuanto más rica en aluminio sea una zeolita, mayor su carácter hidrófilo. La presencia de grupos Si-OH contribuye a aumentar la hidrofilia, especialmente en zeolitas puramente silíceas o con elevada relación Si/Al.
- Propiedades ácidas, derivadas de la presencia de aluminio en la red. Cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial, que puede ser de dos tipos: de tipo Brønsted y de tipo Lewis. Un centro ácido Lewis es un centro aceptor de electrones, por ejemplo un átomo de aluminio en coordinación tres. Un centro ácido Brønsted es un centro con capacidad de donar un protón. La incorporación del aluminio a la red sustituyendo al silicio en algunas posiciones T, genera una carga negativa, que si está compensada por un protón, da lugar a un grupo hidroxilo puente Si-OH-Al capaz de ceder el protón. El método para generar centros ácidos depende de los cationes presentes en la estructura zeolítica para compensar la carga

negativa asociada a la incorporación de aluminio. Si se trata de cationes alcalinos, estos se intercambian generalmente por el catión NH_4^+ , poniendo la zeolita en contacto con una disolución que lo contenga, y calcinándola posteriormente para liberar el NH_3 y dejar así la zeolita en su forma protónica. La temperatura de descomposición del catión NH_4^+ es bastante crítica, ya que si es demasiado elevada, y dependiendo del tipo de zeolita, se producen procesos de deshidroxilación que pueden dar lugar a pérdidas de cristalinidad y desaluminización de la red. Si la carga negativa debida a la incorporación de aluminio a la red está compensada por una especie orgánica, la acidez se genera mediante eliminación de la especie orgánica por calcinación, generando protones que quedan como cationes compensadores de carga. Estas especies orgánicas se emplean habitualmente como agentes directores de estructura (ADE), como se detallará posteriormente. Si se ha llevado a cabo la síntesis añadiendo especies orgánicas a un gel que contiene además cationes alcalinos, la carga negativa de la red estará compensada tanto por los cationes alcalinos como por los cationes orgánicos. Por ello, para transformar la zeolita tal y como se obtiene de síntesis en su forma ácida, es preciso eliminar las especies orgánicas por calcinación, generando protones, y también intercambiar los cationes alcalinos por NH_4^+ y calcinar tal y como se ha detallado anteriormente. De esta manera, se consigue que todas las cargas negativas de la red estén neutralizadas por protones, que serán los centros ácidos del catalizador zeolítico.

b) Algunas aplicaciones catalíticas de las zeolitas

La mayoría de los procesos de refino de petróleo que operan hoy en día implican el uso de un catalizador ácido sólido, y la mayor parte de estos catalizadores pertenecen a la familia de las zeolitas. Desde su introducción hace más de 40 años, las zeolitas han contribuido a incrementar la eficiencia de muchos procesos de refino, mejorando los rendimientos y selectividades a los productos de interés. Su elevada superficie específica, su estabilidad térmica y química, la presencia de centros ácidos y la selectividad de forma, convierte a las zeolitas en catalizadores activos y selectivos en muchos procesos [8,9].

Entre ellos destacan los relacionados con el procesamiento de hidrocarburos, tanto en refino del petróleo para la producción de combustibles, lubricantes y productos básicos para la petroquímica a partir del crudo, como en la propia industria petroquímica. Los principales procesos catalíticos de refino en los que se emplean actualmente zeolitas incluyen craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), hidrocrqueo, isomerización de parafinas ligeras, aromatización de gasolina ligera y desaparafinado de destilados medios y de lubricantes [10]. El uso de zeolitas en los procesos de petroquímica está a menudo ligado a la producción de aromáticos, y aquí la selectividad de forma desempeña una función determinante en la

distribución de productos [11]. Las zeolitas se emplean en los procesos de isomerización de aromáticos, desproporciónación de tolueno y síntesis de etilbenceno y de cumeno, entre otros.

Las zeolitas se emplean también en procesos de conversión de gases, principalmente de olefinas ligeras, de LPG (gas licuado del petróleo) y de gas de síntesis. Entre los procesos de transformación de olefinas destacan los de oligomerización a lubricantes, y los de isomerización de olefinas lineales C_4 y C_5 a sus isómeros ramificados, que tienen más aplicaciones.

La producción de isobuteno mediante isomerización de esqueleto de butenos lineales ha recibido mucha atención en la última década, debido a que es un producto en el que las refinerías son deficitarias. La reacción ha atraído más interés por parte de la industria química debido al aumento de demanda de isobuteno para la producción de metiltercbutileter (MTBE), un aditivo de la gasolina que mejora sus propiedades. A pesar de que el uso del MTBE para mejorar el octanaje de la gasolina está disminuyendo, la demanda de isobuteno aún es alta, ya que este producto está encontrando nuevas aplicaciones como materia prima en la preparación de otros componentes de la gasolina que mejoran su número de octano [12]. El isobuteno se emplea también para procesos de alquilación y para la producción de poliisobuteno. Hay varios procesos comerciales que realizan la isomerización de buteno lineal a isobuteno: el ISOFIN de Mobil-BP-Kellogg's, que emplea una zeolita de poro medio modificada; mientras que el ISOTEX de Texaco y el Shell's butene isomerization, emplean ferrierita.

Se ha encontrado que las zeolitas de poro medio, que contienen canales con aperturas de 10 átomos T, son las más adecuadas para catalizar la isomerización de buteno lineal a isobuteno [13], y entre ellas la ferrierita es con la que se han obtenido mejores resultados.

De las zeolitas obtenidas en esta Tesis, la ferrierita es la que se decidió estudiar en catálisis, para comprobar cómo influyen en la actividad catalítica las diferencias en distribución de centros ácidos entre varias muestras, en función de los ADEs orgánicos con los que se han sintetizado; y también para estudiar si estas muestras presentan mejoras respecto de la ferrierita convencional. Con este fin, se ha evaluado la actividad catalítica de las diferentes muestras en una reacción de gran interés aplicado como es la isomerización de buteno lineal a isobuteno. Esta reacción se tratará en detalle en el apartado 1.2; en el Procedimiento Experimental se describirán las condiciones en las que se ha llevado a cabo en esta Tesis, y en el Capítulo 9 se presentan los resultados de actividad catalítica de las muestras de ferrierita que se han sintetizado.

1.1.3. SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE MATERIALES ZEOLÍTICOS

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza en entornos geológicos en los que las condiciones de presión y temperatura han favorecido su cristalización a lo largo de miles de años. Los primeros intentos de obtener zeolitas artificiales se remontan a 1862 e imitaban las condiciones que existían en los lugares en los que se encuentran las zeolitas naturales. Los materiales se sintetizaban con bajas relaciones Si/Al (inferiores a 5), haciendo cristalizar geles que contenían las fuentes de silicio y aluminio en presencia de hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. La síntesis de zeolitas tal y como se entiende hoy tuvo su origen en los trabajos de Barrer y Milton en los años 40 y 50 del siglo pasado [14,15]. Esta metodología consistía en preparar un gel con especies reactivas de silicio y aluminio, el hidróxido de un metal alcalino y agua, trabajando a pH mayores que 12 y temperaturas en torno a los 100 °C. [16,17]. Así se sintetizó la zeolita A, sin análogo natural, y la X, isoestructural con el mineral faujasita. En estas condiciones, las zeolitas sólo se podían sintetizar con bajas relaciones Si/Al, por lo que tenían baja estabilidad térmica e hidrotérmica. En 1961 se introdujo el empleo de moléculas orgánicas en los geles de síntesis, que hasta entonces contenían exclusivamente especies inorgánicas. La adición de aminas y cationes de amonio cuaternario tuvo un gran impacto en la síntesis de zeolitas, ya que permitió obtener estructuras con alta relación Si/Al. El primer catión de amonio cuaternario utilizado fue el tetrametilamonio, que permitió obtener las zeolitas como ZK-4 y α , ambas con estructura LTA pero con una relación sílice/ alúmina mucho mayor que la zeolita A obtenida en presencia de NaOH. Este nuevo concepto llevó a la obtención, a finales de los 60, de la primera zeolita altamente sílicea, la zeolita beta, en presencia del catión tetraetilamonio [18], y posteriormente ZSM-5 y ZSM-11 con los cationes tetrapropil y tetrabutilamonio.

En 1982, Wilson y colaboradores [19] ampliaron la familia de los tamices moleculares al sintetizar por primera vez aluminofosfatos microporosos cristalinos, AlPOs, cuya estructura es análoga a la de las zeolitas pero los átomos en coordinación tetraédrica son aluminio y fósforo. Se han obtenido aluminofosfatos con la misma estructura que muchas zeolitas, y también con estructuras microporosas no conocidas hasta entonces. Además, es posible introducir silicio en la estructura, dando lugar a los silicoaluminofosfatos (SAPOs) y también algunos metales, como cobalto, magnesio, zinc o vanadio, entre otros, dando lugar a los metaloaluminofosfatos (MeAPOs). En la misma época, Flanigen publicó la primera síntesis de un material puramente síliceo (la estructura MFI) [20] en medio fluoruro, empleando el anión F^- como mineralizante en lugar del OH^- . Los profesores Guth y Kessler extendieron esta estrategia a la síntesis de otras zeolitas [21,22]. La introducción de los aniones F^- supuso un gran avance en la síntesis de zeolitas, pues permitió obtener cristales con muy pocos defectos de red y de tamaño mucho mayor a los obtenidos en medio alcalino [23,24], como se comentará posteriormente. Unos

años después, investigadores del Instituto de Tecnología Química de Valencia (ITQ) emplearon una estrategia novedosa que consistía en llevar a cabo la síntesis con fluoruro y cationes orgánicos como ADEs, pero con geles muy concentrados comparados con los que se preparan habitualmente, disminuyendo la relación H_2O/SiO_2 en el gel de síntesis hasta 3 [25,26]. A partir de estos geles con muy bajo contenido en agua, se obtuvieron muchas estructuras zeolíticas nuevas, y se denominaron ITQ-n, donde n es un número diferente para cada estructura. Una buena parte de estas nuevas zeolitas se obtuvieron en su forma puramente silíceas, y son estructuras abiertas, de baja densidad de red [27]. Empleando este método de síntesis, conocido como “la ruta del fluoruro”, Zones y col. también pudieron obtener algunas zeolitas puramente silíceas con nuevas estructuras, como SSZ-33, -37, -50 y -55 [28]. En la Tabla 1. 1 se muestran algunas de las nuevas estructuras zeolíticas obtenidas en medio fluoruro a partir de geles muy concentrados, que demuestran el potencial de esta estrategia de síntesis para la obtención de zeolitas nuevas con baja densidad de red.

Tabla 1. 1. Algunas estructuras nuevas obtenidas en medio fluoruro a partir de geles con muy baja relación H_2O/SiO_2 .

Zeolita	Código estructural	Densidad de red (átomos T/1000 Å³)
ITQ-1	MWW	15,9
ITQ-7	ISV	15,0
ITQ-12	ITW	17,7
ITQ-13	ITH	17,4
ITQ-29	LTA	14,2
ITQ-32	IHW	18,5
SSZ-33	CON	15,7
SSZ-50	RTH	16,1
SSZ-55	ATS	16,1
EU-1	EUO	17,1
SSZ-37	NES	16,4

La síntesis hidrotérmal de zeolitas consiste básicamente en preparar una disolución homogénea de los diferentes componentes del gel de síntesis e introducirla en un autoclave (reactor en el que tiene lugar la cristalización, susceptible de soportar presiones relativamente elevadas) que se coloca en una estufa a la temperatura seleccionada y presión autógena (la que se genere en el autoclave). Transcurrido el tiempo establecido, se recupera el producto mediante filtración, seguido de lavado y secado.

Los componentes habituales de los geles de síntesis son:

- Fuente de silicio: se pueden utilizar alcóxidos como el tetraetilortosilicato, sílice coloidal, silicato sódico o sílice micronizada, entre otros.

- Fuente de aluminio: las más utilizadas son óxido de aluminio (pseudoboehmita), isopropóxido de aluminio y sulfato de aluminio.

- Agente mineralizante: su función es la de movilizar las especies de silicio y aluminio proporcionando los precursores para la formación de los enlaces Si-O-Al de la estructura zeolítica. En general las zeolitas se sintetizan en medio básico a pH superior a 10, con el anión OH⁻ como mineralizante. Los aniones hidroxilo se pueden sustituir por aniones F⁻, que forman compuestos solubles con el silicio. En este caso, el pH suele ser menor, variando de cercano a neutro a básico según las condiciones de síntesis. La mayor parte de las síntesis de esta tesis se han llevado a cabo en medio fluoruro, por lo que el efecto de los aniones fluoruro se describirá en más detalle en un apartado al final de esta sección.

- Agentes directores de estructura (ADEs): este término hace referencia tanto a los cationes inorgánicos, generalmente alcalinos o alcalinotérreos, como a especies orgánicas de diversos tipos, principalmente aminas y sales de amonio cuaternario. Ya en los trabajos de Barrer se observó que la estructura zeolítica obtenida a partir de un determinado gel de síntesis depende de la naturaleza de los cationes inorgánicos presentes en el gel [29]. Este mismo fenómeno se observó posteriormente cuando se comenzó a emplear especies orgánicas, y se denomina “efecto director de estructura” de los cationes, en referencia a que la adición al gel de estas especies estabiliza unas estructuras zeolíticas frente a otras. El efecto director de estructura de las especies orgánicas se comentará en el siguiente apartado.

Uno de los factores que influye en el efecto director de estructura de los cationes inorgánicos es su afinidad por situarse en determinados elementos estructurales con el tamaño adecuado para acomodar a estos cationes. Por ejemplo, el potasio tiende a dar estructuras que contengan anillos de 8 T, colocándose en el interior de estos anillos, mientras que el sodio “prefiere” los anillos de 6 T, cuyo diámetro libre se ajusta mejor al tamaño del ión Na⁺. Así, cuando se emplea TMA con potasio se obtiene chabacita, que contiene anillos de 8 T, mientras que el mismo catión orgánico combinado con sodio produce sodalita, zeolita A o faujasita, conteniendo todas ellas anillos de 6 T [30]. Los cationes alcalinos pueden además modificar otras características de la zeolita obtenida, aparte de la fase, tales como el tamaño y la forma de los cristales [31].

Estos cationes se añaden generalmente en forma de hidróxido, de manera que el pH se puede controlar a través de la concentración de catión. El ión hidróxido influye en las reacciones de disolución y depolimerización de las especies que se emplean como fuente de silicio y aluminio, quedando disponibles en el medio para formar los enlaces Si-O-Al de la estructura zeolítica. Se ha propuesto que la función como directores de estructura de los cationes inorgánicos tiene lugar a través del ordenamiento de moléculas de agua a su alrededor, que posteriormente serían reemplazadas por especies silicato y aluminato para formar regiones “ordenadas” a pequeña escala que darían lugar a los primeros núcleos cristalinos [32].

Existen otros muchos factores que influyen en la naturaleza de la fase zeolítica que finalmente se obtiene, tales como la composición del gel, pH, temperatura de calentamiento, reactivos utilizados, e incluso la velocidad de agitación o el orden en que se añaden los reactivos. Por tanto, la presencia de un determinado ADE en el gel de síntesis no lleva necesariamente a la cristalización de una única zeolita. De hecho, un mismo ADE suele dirigir la formación de diferentes estructuras en función de las condiciones de síntesis, lo que ilustra la complejidad característica de la química del gel.

Síntesis en medio fluoruro

Una de las principales diferencias que se han observado entre las zeolitas sintetizadas en medio básico (con iones hidroxilo como mineralizantes) y las preparadas en medio fluoruro es el mayor tamaño de los cristales de estas últimas [33]. Esto se ha atribuido a la menor solubilidad de los complejos que forma el silicio en disolución en medio F^- en comparación con los que forma en medio básico, que causa una menor sobresaturación y velocidades de nucleación inferiores [34]. Los aniones F^- pueden tener también una función de director de estructura, ya que se incorporan al interior de las mismas, quedando generalmente ocluidos en cajas pequeñas como los dobles anillos de 4 T (cajas $[4^6]$). Algunas estructuras no pudieron obtenerse hasta que se realizó la síntesis en medio fluoruro, como el octadecasil (**AST**) [35]. Otra diferencia importante entre las zeolitas obtenidas en medio fluoruro y las sintetizadas en medio básico es que estas últimas suelen poseer elevadas concentraciones de defectos de tipo $\equiv Si-O^-$ en la estructura. Esto ocurre sobre todo en las zeolitas con alta relación Si/Al, porque el escaso número de átomos de aluminio que se incorpora a la red zeolítica no genera carga negativa suficiente para neutralizar la carga positiva de los ADEs orgánicos, y el exceso de carga positiva probablemente se compensa mediante los defectos de conectividad $\equiv Si-O^-$. Por el contrario, en las zeolitas preparadas en medio fluoruro, el exceso de carga positiva puede neutralizarse por los iones F^- , y por ello suelen presentar una concentración muy baja de defectos de red. Por otra parte, la ausencia de defectos tipo $\equiv Si-O^-$ contribuye a desfavorecer la formación de otros defectos, los Si-OH, ya que no pueden darse las interacciones $Si-O^- \cdots HO-Si$. Un ejemplo es la síntesis del material puramente silíceo UTD-1 (**DON**), que es un material de poro ultragrande, con canales monodimensionales de aperturas formadas por 14 átomos T sintetizado en medio fluoruro, en el que no se detectan defectos estructurales [36,37].

1.1.4. FUNCIONES DE LAS ESPECIES ORGÁNICAS EN LA SÍNTESIS ZEOLITAS

a) Efecto estabilizador de las especies orgánicas

En 1970, Aiello y Barrer [38] publicaron estudios en los que empleaban tetrametilamonio (TMA) junto con bases inorgánicas (NaOH, KOH), para obtener las zeolitas erionita, sodalita, ofretita y omega. El catión TMA se encontró atrapado en las cavidades gmelinita de las estructuras ofretita y omega, y este catión es demasiado voluminoso para pasar a través de los anillos de 8 T que dan acceso a estas cavidades. Los autores concluyeron que “la afinidad observada entre el TMA y estas cavidades puede jugar un papel importante en su síntesis, a través de un efecto “plantilla” (de inglés *template*) que implica la asociación del TMA y las especies aluminosilicato precursoras de la cavidad gmelinita”. Estos autores demostraron la necesidad de que el proceso de construcción de la red zeolítica ocurra alrededor del catión que queda finalmente ocluido en el interior de la cavidad. Lok y col. en 1983 [39] definieron el concepto de “plantilla” o *template* como “el fenómeno que ocurre durante el proceso de nucleación, en el que las moléculas orgánicas organizan los tetraedros de Si y Al en una geometría particular a su alrededor y de esta manera generan los bloques iniciales de construcción para una estructura particular”.

El mecanismo a través del cual tiene lugar el efecto director de estructura de las especies orgánicas ha sido objeto de numerosas investigaciones; sin embargo no se conoce aún cómo sucede exactamente. Una de las principales funciones de los ADEs orgánicos durante el proceso de cristalización es la de estabilizar la red microporosa mediante el establecimiento de interacciones con ella. Estas interacciones contribuyen al ensamblaje de las moléculas orgánicas y las especies inorgánicas, para formar los primeros “bloques” a partir de los que cristaliza la zeolita. Las especies orgánicas quedan encapsuladas en el interior de la estructura zeolítica, de manera que las interacciones (de Van der Waals, electrostáticas y enlaces de hidrógeno) que establecen con ella contribuyen a la estabilidad final del sistema. Las interacciones de Van der Waals están relacionadas con la forma y tamaño de las especies orgánicas, comparadas con las de las cavidades y canales de las estructuras zeolíticas en las que están ocluidas. Estas interacciones suelen describirse como la suma de dos términos; uno atractivo, proporcional a $1/R^6$, donde R es la distancia entre las especies interaccionantes, y un término repulsivo proporcional a $1/R^{12}$. Esto significa que existe una distancia óptima entre los pares de átomos implicados tal que las interacciones de Van der Waals son máximas. De esta manera, cuanto mejor es el ajuste entre la especie orgánica y el volumen vacío de la zeolita en la que está ocluida, mayores serán las interacciones de Van der Waals, y en consecuencia, como estas

interacciones son responsables de la estabilización del sistema ADE-zeolita, más eficiente será la especie orgánica en la dirección de la cristalización del material microporoso.

Esto es especialmente importante en los casos en que las moléculas orgánicas se empaquetan colocándose muy cercanas unas de otras. El tamaño y la forma de la especie orgánica deben permitir un buen encaje de unas moléculas con otras, evitando solapamientos que disminuyen su eficiencia como ADEs. La tendencia de ciertas especies orgánicas, sobre todo las que contienen anillos aromáticos, de empaquetarse formando agregados supramoleculares gracias a las interacciones que se establecen entre ellas, se ha explotado en la síntesis de zeolitas, como se comentará más adelante.

Las interacciones electrostáticas también contribuyen al efecto director de estructura de las especies orgánicas. Estas interacciones se establecen entre la carga positiva de las especies orgánicas y la carga negativa de la red inorgánica, y son clave en las primeras etapas del proceso de cristalización, pues contribuyen a mantener juntas las especies orgánicas con las primeras unidades inorgánicas para que pueda comenzar la nucleación. Además, las interacciones electrostáticas entre las especies orgánicas ocluidas en la estructura zeolítica y la carga negativa de ésta proporcionan una estabilización adicional al sistema ADE-zeolita finalmente obtenido [40].

Dado que los ADEs orgánicos quedan ocluidos en el interior de las cavidades y canales de la zeolita, tanto su geometría como sus propiedades químicas influyen en la arquitectura microporosa de la zeolita resultante. Especies de pequeño tamaño, como el TMA, tienden a favorecer la formación de pequeñas cavidades zeolíticas. Si se utilizan moléculas lineales o ramificadas, cabe esperar en principio que se obtendrán estructuras con canales monodireccionales o con canales en dos o las tres direcciones del espacio, respectivamente. Por ejemplo, el 1,3-diaminopropano dirige la cristalización de ZSM-48, cuya estructura contiene un canal monodireccional de 10 T; y con tetrapropilamonio (TPA) se obtiene ZSM-5 [41], cuya estructura contiene dos canales de 10 T en cuya intersección se acomodaría el catión. Sin embargo, la forma y el tamaño de la molécula orgánica no siempre se ve reflejada tan directamente en la estructura zeolítica a la que da lugar. Por ejemplo, cuando se emplea tetraetilamonio (TEA) se obtiene zeolita beta [42], cuyos canales de 12 T tienen mayor diámetro que los canales de 10 T de la ZSM-5, que sin embargo cristaliza con una especie orgánica más voluminosa (TPA). Otro ejemplo sería el AIPO-5 (AFI), cuya estructura de poro grande está formada por canales rectos monodireccionales. Esta estructura se ha obtenido con una gran diversidad de especies orgánicas, desde moléculas globulares como la pirrolidina, a otras completamente diferentes en forma y tamaño, como la trietilamina, N-metilpiperidina o

bencildimetilamina. En ocasiones, no es la propia molécula orgánica la que funciona como agente director de estructura, sino que las interacciones entre las moléculas orgánicas dan lugar a la formación de agregados que son los verdaderos agentes directores de estructura. Un ejemplo de este comportamiento es la formación de dímeros de bencilpirrolidina, en los que dos moléculas se colocan paralelas de manera que se establecen interacciones de tipo π - π entre los dos anillos aromáticos, y son estos dímeros los que dirigen la formación de la estructura AFI, que consta de un canal unidireccional de 12 T [43,44].

b) Efecto director de estructura de los ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas de baja densidad de red

En el campo de investigación de la síntesis de zeolitas, una de las líneas en las que más se está trabajando es la síntesis de zeolitas de poro grande y estructura abierta (con canales bi o tridimensionales), con el objetivo de utilizarlas en reacciones catalíticas que involucren especies voluminosas, para minimizar los problemas de difusividad de reactivos y productos. Con este objetivo, se están empleando diferentes estrategias de síntesis, basadas en el uso de especies orgánicas de gran tamaño que favorezcan la cristalización de estructuras de baja densidad de red.

Una tendencia en el empleo de ADEs voluminosos, consiste en explotar la capacidad de ciertas especies orgánicas, mencionada anteriormente, de formar agregados supramoleculares. A. Corma y col. [45] emplearon un derivado de quinolina que era capaz de formar dímeros en el gel mediante el establecimiento de interacciones π - π entre sus anillos aromáticos. Estos dímeros son los auténticos directores de estructura, y no las moléculas por separado, y así se obtiene un ADE voluminoso que en este caso, gracias a su alta relación tamaño/carga, permitió sintetizar la estructura LTA puramente silícea, ya que el bajo número de cargas positivas disponibles para neutralizar la carga negativa del aluminio desfavorece su incorporación a la estructura. La ventaja de esta estrategia es que permite el uso de moléculas orgánicas relativamente simples, con las propiedades adecuadas, que se agregan formando estructuras supramoleculares voluminosas que podrían dirigir la cristalización de estructuras zeolíticas complejas y de tamaño de poro grande.

En esta línea del empleo de moléculas orgánicas voluminosas que no puedan acomodarse en zeolitas de poro pequeño o medio, y cuya forma no les permita acomodarse tampoco en estructuras monodimensionales, se ha logrado sintetizar estructuras de muy baja densidad de red. Por ejemplo, empleando como ADE cationes diquinuclidinio lineales se ha podido obtener el aluminofosfato STA-1 dopado con Mg^{2+} (tipo estructural SAO), que posee dos sistemas de

canales rectos de 12 tetraedros interconectados, de sección aproximadamente circular, con diámetro efectivo de 7 Å [46]. Esta estructura tiene una de las menores densidades de red entre los zeotipos conocidos, de sólo 13,4 T / 1000 Å³, lo que la hace potencialmente interesante para aplicaciones catalíticas que involucren molécula voluminosas. Sin embargo, desde la publicación de su síntesis en 1997, este material apenas ha sido objeto de atención, probablemente debido a su inestabilidad cuando se calcina en aire para eliminar el ADE orgánico, que es un paso imprescindible para poder emplear el material en catálisis. Otro ejemplo del uso de moléculas voluminosas como ADE sería la síntesis de la zeolita de poro grande SSZ-31 [47] con derivados de norbornano.

Sin embargo, las especies orgánicas voluminosas no siempre se emplean con éxito en la síntesis de zeolitas, sino que llevan en muchas ocasiones a la obtención de productos amorfos. Los intentos de sintetizar el polimorfo A de la zeolita beta ilustran esta tendencia. La zeolita beta se ha obtenido con dibencildimetilamonio y con tetraetilamonio, entre otros cationes [48,49]. Como se detallará en el apartado 1.1.6, esta zeolita está formada por intercrecimientos de al menos dos polimorfos, A y B. El polimorfo A es quiral, lo cual podría ser muy interesante para aplicaciones en catálisis enantioselectiva, por lo que la síntesis de uno de sus enantiomorfos ha sido un objetivo muy perseguido en los últimos años. Para ello se han realizado experimentos con numerosos cationes, todos ellos muy voluminosos, que se han diseñado de manera que mantienen rasgos de las estructuras de los cationes con los que ya se ha obtenido beta, pero con ciertas modificaciones que les aportan rigidez o que introducen quiralidad. En muchas de estas síntesis el producto obtenido fue amorfo.

Este caso refleja los inconvenientes del empleo de cationes orgánicos voluminosos en la búsqueda de estructuras abiertas de poro grande. El gran tamaño de la especie orgánica, probablemente impone la necesidad de que sea un número elevado de tetraedros TO₄ los que comiencen a ensamblarse a su alrededor en las primeras etapas de la cristalización. En estas condiciones, se podría decir coloquialmente que el sistema tiene pocas alternativas: si el ensamblaje de tantos tetraedros TO₄ alrededor del ADE no es energéticamente favorable, no habría ninguna estructura zeolítica que sea más estable que el material amorfo, que sería el producto obtenido finalmente. Otra posibilidad sería que, al avanzar el tiempo que el autoclave permanece en la estufa sin que cristalice ninguna zeolita, el ADE puede empezar a degradarse, y serían sus fragmentos, de menor tamaño, los que dirigirían la cristalización de alguna estructura. Dado que estos fragmentos suelen ser pequeños, es habitual que en estos casos se obtengan zeolitas de poro pequeño, sin interés catalítico, y además mezclas de fases debido a que los distintos fragmentos orgánicos del ADE pueden favorecer la formación de distintas estructuras.

El primer objetivo del trabajo de síntesis descrito en esta Tesis, se centra precisamente en tratar de evitar los inconvenientes del empleo de moléculas voluminosas como ADEs. La estrategia que hemos diseñado consiste básicamente en la adición al gel de síntesis de especies orgánicas de menor tamaño, que podrían favorecer el proceso de cristalización, organizando a su alrededor los tetraedros TO_4 para formar los primeros bloques o piezas, que se ensamblarían para construir la zeolita. El objetivo es básicamente ofrecer más posibles vías de condensación al sistema, y así evitar la obtención de productos amorfos y favorecer la cristalización de estructuras zeolíticas complejas, pero esto se detallará en el apartado de Objetivos.

En el apartado 1.1.5 se describen los antecedentes del uso de combinaciones de dos especies orgánicas como ADEs, que se ya se ha explorado anteriormente, pero nunca de manera sistemática ni con el objetivo de que los dos ADEs ejerzan un efecto cooperativo en la cristalización de la zeolita obtenida finalmente.

c) Otras funciones de los agentes directores de estructura orgánicos

Aparte de su papel como agentes directores de estructura, las especies orgánicas desempeñan otras funciones durante el proceso de cristalización de las zeolitas. Una de ellas consiste en la regulación del pH del gel, que, al igual que sucedía para los cationes inorgánicos, se puede llevar a cabo simplemente modificando la concentración de los hidróxidos de los cationes de amonio cuaternario o de las aminas que se empleen como ADE en cada caso, o incluso empleando una sal del catión diferente al hidróxido, generalmente un haluro.

Otro factor importante en el empleo de los ADEs orgánicos es el mecanismo mediante el que se compensa su carga positiva. Muchos de los ADEs son cationes de amonio cuaternario, cargados positivamente. Para que el sistema sea neutro, la carga positiva ha de ser compensada por la estructura inorgánica, y existen diferentes maneras. Como se comentó anteriormente, en zeolitas con elevada relación Si/Al, el escaso número de átomos de Si que son sustituidos por Al hace que la carga negativa generada de este modo no sea suficiente para compensar la carga positiva de los ADEs, por lo que aparecen defectos de red de tipo $\equiv Si-O^-$ que neutralizan el exceso de carga positiva. En las zeolitas sintetizadas en medio fluoruro, este anión también puede neutralizar la carga positiva de los ADE. En zeolitas con menor relación Si/Al la manera más habitual en que se compensa la carga positiva es precisamente la incorporación de aluminio en la red, de manera que un Al^{3+} sustituye a un Si^{4+} , generando una carga negativa. La presencia de dos cargas de signo opuesto hace que se produzca una interacción electrostática intensa entre ellas, es decir, entre el centro de carga positiva de la especie orgánica y la carga negativa de la red, que recae en los átomos de oxígeno. Se ha demostrado que el fragmento que concentra la carga positiva en la especie orgánica tiende a situarse próximo a los centros de carga negativa de

la red zeolítica, es decir, a los átomos de oxígeno enlazados a los átomos de aluminio, para maximizar las interacciones electrostáticas [50,51].

Basándonos en estas observaciones, el segundo objetivo de esta Tesis es tratar de modificar la distribución espacial de los átomos de aluminio en la red zeolítica mediante el empleo de diferentes combinaciones de dos especies orgánicas, de manera que se acomoden en diferentes elementos estructurales en el interior de la zeolita y cada una de ellas tenga una diferente tendencia a “atraer” al aluminio, como se detallará en los Objetivos.

1.1.5. EMPLEO DE MEZCLAS DE ESPECIES ORGÁNICAS EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

En este apartado se presenta un resumen de la revisión bibliográfica que hemos llevado a cabo sobre el empleo de mezclas de especies orgánicas como agentes directores de estructura. Una descripción más exhaustiva del trabajo experimental publicado hasta ahora se puede encontrar en la referencia [52]. En este apartado, se expondrá el análisis y discusión que realizamos de cada caso, que nos llevó a diseñar la estrategia de síntesis empleada en esta Tesis y detallada en el Capítulo de Objetivos.

Los primeros trabajos en los que se emplearon mezclas de compuestos orgánicos como ADEs en la síntesis de zeolitas fueron probablemente los publicados por investigadores de Mobil en 1980 [53], en los que presentan la obtención de ZSM-39 y ZSM-48 a partir de geles que contienen cationes tetrametilamonio (TMA) y propilamina. La estructura del clatrasil ZSM-39 (tipo estructural **MTN**) [54] está formada por dos tipos de cavidades de diferente tamaño, que se comunican a través de anillos de 5 átomos T. La cavidad más pequeña contiene sólo anillos de 5 átomos T, y la de mayor tamaño contiene también anillos de 6 T. Este material se sintetizó posteriormente con una mezcla de piridina y propilamina, [55], y los estudios estructurales mediante difracción de rayos X revelaron que se produce una ocupación selectiva de las dos cavidades por las dos especies orgánicas en función de su tamaño molecular: la piridina, más voluminosa, ocupa la cavidad más grande; mientras que la propilamina, de menor tamaño, se acomoda en la cavidad más pequeña. Parece por tanto que en la cristalización de este material, en estas condiciones de síntesis, cada una de las especies orgánicas estabiliza la cavidad que mejor se adapta a su tamaño.

Una estructura que se obtiene frecuentemente empleando una combinación de cationes orgánicos como ADEs es la MCM-22 (código estructural **MWW**). La estructura de esta zeolita está formada por dos sistemas de canales independientes accesibles a través de ventanas de

anillos de 10 T; uno de ellos consiste en cavidades muy voluminosas (denominadas supercavidades) y el otro por canales sinusoidales perpendiculares a la dimensión mayor de las cavidades. Los materiales de esta familia se describirán con más detalle en el apartado 1.1.6. Cambor y col. sintetizaron ITQ-1 (el análogo puramente silíceo de MCM-22) empleando *N,N,N*-trimetil-1-adamantanamonio (TMAda⁺) como único ADE [56]. La síntesis era poco reproducible, y estos autores encontraron que la adición de una segunda especie orgánica de menor tamaño al gel, como hexametilamina o dipropilamina, aceleraba la síntesis y mejoraba su reproducibilidad. Esto se debe, probablemente, a que las dos moléculas son capaces de estabilizar el canal sinusoidal de 10 T de la estructura, pues el catión TMAda⁺ es demasiado voluminoso para situarse en este canal, y se encuentra probablemente en la supercavidad. Esta puede ser la razón por la que, cuando se emplea TMAda⁺ como único ADE, la síntesis sea poco reproducible, ya que el canal de 10 T ha de ser estabilizado por otras especies que haya en el gel, que podrían ser por ejemplo los fragmentos de la degradación de TMAda⁺, pero que no siempre están disponibles para ocupar el canal. De hecho, si se sustituye la hexametilamina o la isobutilamina por otra especie más voluminosa, que no pueda alojarse en el canal de 10 T, como la diisobutilamina, no cristaliza ITQ-1.

La SSZ-25, cuya estructura está relacionada con la familia **MWW**, se ha obtenido también a partir de un gel que contiene el catión de amonio cuaternario TMAda⁺ combinado con diferentes aminas. Zones y col. [57] exploraron la cristalización de SSZ-25 sustituyendo el TMAda⁺ por otras especies voluminosas, en particular cationes de hidrocarburos policíclicos, combinándolos con aminas de menor tamaño, como piperidina o isobutilamina. Se obtuvo SSZ-25 con varias de estas combinaciones, y la explicación es probablemente la misma que en el caso de la ITQ-1, pues se podría pensar que la amina estabiliza el canal de 10 T, mientras que la especie voluminosa ocuparía la supercavidad.

La zeolita ferrierita (tipo estructural **FER**), que co-cristaliza en muchas ocasiones con zeolitas de la familia **MWW**, se ha obtenido también en presencia de dos ADEs orgánicos. Como se detallará en el apartado 1.1.6, se distinguen dos elementos estructurales en su red tridimensional: el canal principal, de anillos de 10 átomos T, y una cavidad conocida como cavidad ferrierita, accesible a través de ventanas de 8 átomos T. En 1981 se obtuvo FU-9 [58], una ferrierita sintética, con TMA combinado con diferentes aminas terciarias, como trimetilamina, tributilamina o trietanolamina. Sin embargo, no se estudió si ambas especies orgánicas se incorporan al interior de la estructura zeolítica. Sólo para la muestra obtenida con TMA y trimetilamina se calculó la relación C/N, igual a 3,6, e intermedia entre las correspondientes a los dos ADEs, lo cual sugiere que ambos quedan ocluidos en el interior de la zeolita.

Años más tarde, se sintetizó la zeolita ferrierita con piridina y propilamina como ADEs, en medio fluoruro. Los resultados de difracción de rayos X de monocristal [55] revelaron que la piridina se encontraba tanto en el canal principal de 10 T como en la cavidad ferrierita, mientras que la pequeña cantidad de propilamina que se incorpora se encuentra exclusivamente en el canal. Este sería un ejemplo en el que las dos especies orgánicas ocupan de manera no selectiva los diferentes elementos estructurales, en lugar de que cada una de ellas estabilice el canal o la cavidad. Cuando se lleva a cabo la síntesis en las mismas condiciones pero eliminando la propilamina, se obtiene ZSM-39 (código estructural **MTN**), lo que demuestra el papel clave de esta amina en la cristalización de ferrierita en estas condiciones de síntesis. Si de nuevo se emplea piridina y propilamina, pero a mayor temperatura, también cristaliza ZSM-39, acomodándose la piridina en la cavidad de mayor tamaño de esta estructura y la propilamina en la más pequeña.

Más recientemente, un equipo de investigación de la compañía UOP sintetizó dos materiales de estructura abierta con $\text{Si/Al} < 10$, las zeolitas UZM-4 y UZM-5 [59], con una mezcla de TMA y tetraetilamonio (TEA) como ADEs. La UZM-4 (código estructural **BHP**) es una zeolita de poro grande que contiene un canal con aperturas de 12 átomos T que se cruza con otro canal de 8 T, y se había obtenido previamente [60]. La estructura de la zeolita UZM-5 no se había obtenido hasta aquel momento, y está relacionada con la de la zeolita A. El gel a partir del que cristaliza UZM-4 contiene también litio, y en ambos casos se incorporan los dos cationes al interior de las estructuras, con una relación TEA/TMA mayor en la de UZM-5.

Una aplicación interesante del empleo de combinaciones de moléculas orgánicas como ADEs, consiste tratar de minimizar la cantidad de especies orgánicas de elevado coste necesarias para cristalizar una determinada estructura [61]. Zones y Hwang propusieron [62] la idea de utilizar una pequeña cantidad de la especie que dirige selectivamente la cristalización de una determinada estructura, junto con una cantidad mayor de una molécula más barata, de menor tamaño y menos específica, que sea capaz de “llenar” los poros de la zeolita y proporcionar la basicidad necesaria al gel a medida que va creciendo el cristal. De esta manera, se han podido obtener varias zeolitas, cuya velocidad de cristalización aumenta con la adición de la segunda especie orgánica, y además se han obtenido estructuras zeolíticas no conocidas hasta entonces. Por ejemplo, se puede obtener zeolita SSZ-25 empleando una pequeña cantidad de *N,N,N*-trimetiladamantilamonio, que es necesaria para la cristalización de esta zeolita, y una cantidad mayor de isobutilamina, que ocuparía el volumen vacío no ocupado por la especie más voluminosa. Por otra parte, se ha podido cristalizar un nuevo material intercrecido (SSZ-47), relacionado con la familia de las estructuras **NES**, **EUO** y **NON**, utilizando una pequeña cantidad de varios cationes orgánicos que contienen ciclos en su estructura [63], como *N,N*-

dimetil-3-azoniabicyclo [4.2.1] nonano (Figura 1.X), junto con una cantidad mayor de isobutilamina, lo que demuestra el potencial de esta estrategia en la búsqueda de nuevas estructuras zeolíticas.

El uso de mezclas de cationes orgánicos como ADEs se ha aplicado también en la síntesis de aluminofosfatos. Uno de los primeros ejemplos fue el silicoaluminofosfato SAPO-37, a partir de un gel que contenía hidróxidos de TMA y tetrapropilamonio (TPA) [64,65]. El SAPO-37 posee la estructura faujasita (**FAU**), y parece razonable pensar que el catión TMA probablemente se aloje en las pequeñas cavidades sodalita, mientras que el TPA, más voluminoso, ocuparía las supercavidades. Este material cristaliza en un rango relativamente estrecho de relaciones TPA/TMA en el gel de síntesis. Fuera de este rango, se obtiene SAPO-20 (tipo estructural **SOD**, estructura formada exclusivamente por las pequeñas cavidades sodalita), si hay exceso de TMA; mientras que un exceso de TPA provoca la cristalización de SAPO-5 (tipo estructural **AFI**, de poro grande formado anillos de 12 T y sin cavidades).

Este ejemplo es una muestra de algo que sucede habitualmente en las síntesis con combinaciones de ADEs: es preciso encontrar la proporción adecuada entre ambas especies orgánicas para que co-dirijan la cristalización de una estructura zeolítica, en lugar de las estructuras que se obtendrían con cada uno por separado.

En muchas ocasiones el uso de una combinación de especies orgánicas como ADEs no tiene éxito, y algunos de estos experimentos fallidos se han publicado [66]. Zones y col. estudiaron el efecto director de estructura de varios cationes de amonio dicuaternario largos y simétricos, de longitud de cadena variable, añadiendo un segundo catión orgánico, el TMA, y variando las condiciones de síntesis. En todos los casos se obtuvo clatrasiles, cuya cristalización estaba probablemente favorecida por el TMA, suficientemente pequeño como para acomodarse en el interior de las cavidades de estas estructuras.

Este caso ilustra la dificultad de conseguir que cristalice una zeolita como resultado del efecto director de estructura cooperativo de dos especies orgánicas, como también se verá a lo largo de esta Tesis, en particular en el Capítulo 4.

Otras especies que actúan como co-directores de estructura

En los ejemplos descritos hasta ahora, la combinación de dos ADEs ha estado formada por dos especies orgánicas. Sin embargo, existen otras especies que también pueden considerarse agentes co-directores de estructura, como los aniones fluoruro o el agua.

Los aniones fluoruro se han encontrado en muchos casos ocluidos en el interior de las estructuras zeolíticas, preferentemente en las cavidades muy pequeñas, como los dobles anillos de 4 T. En estos casos, los aniones fluoruro realizan una función de estabilización adicional a la desempeñada por las especies orgánicas. Sin embargo, en esta sección nos referimos a una situación diferente, en la que los aniones F^- interactúan con las especies orgánicas, dando lugar a la entidad química que en realidad ejerce la función de director de estructura. Este efecto cooperativo en la dirección de la cristalización de estructuras se ha observado experimentalmente en la cristalización, en medio fluoruro, de la estructura **EUO** pura sílice empleando como ADE una molécula que contiene flúor, *o*-fluorobencil-bencil-dimetilamonio [67]. Esta estructura contiene canales monodimensionales de 10 T con cavidades laterales. Los resultados obtenidos mediante técnicas de difracción de rayos X, complementadas por simulación molecular, revelan la existencia de una interacción fuerte entre los iones fluoruro ocluidos en la estructura y las moléculas orgánicas que contienen flúor.

Otro componente de los geles de síntesis que puede realizar una función cooperativa en la dirección de la estructura que cristaliza son las moléculas de agua. Estudios recientes han demostrado que el agua, aparte de actuar como disolvente, puede influir en la cristalización de una u otra estructura [68,69]. En los casos en los que no existe una interacción muy fuerte entre el ADE orgánico y la red microporosa, el agua puede competir por ocupar el volumen vacío de la estructura, estableciendo enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la red, que contribuyen a la estabilización de la estructura zeolítica. Un ejemplo de este efecto director de estructura cooperativo del agua y la molécula orgánica es la síntesis de AIPO-5 con trietilamina [70], en la que se observó que las moléculas de agua forman cadenas unidas mediante enlaces de hidrógeno alrededor de la molécula de trietilamina, colocándose cerca de las paredes del canal de 12 T del AIPO-5 y estableciendo enlaces de hidrógeno con los oxígenos de la red inorgánica.

Como conclusión, se ha podido comprobar que existen numerosos ejemplos del empleo de mezclas de especies orgánicas como ADEs en la síntesis de zeolitas. Del análisis del trabajo experimental realizado por diferentes investigadores, se deduce que la presencia en el gel de síntesis de dos especies orgánicas no implica necesariamente que la zeolita que cristalice lo haga incorporando estas dos especies. Para que esto ocurra, probablemente es preciso que cada elemento estructural de la zeolita, es decir, cada canal o cavidad, sea estabilizado por las especies orgánicas; bien selectivamente, incorporándose cada una a un canal o cavidad específica, o bien de manera no selectiva, ocupando ambas especies orgánicas los diferentes canales y cavidades de la estructura. Sin embargo, no se ha llevado a cabo una exploración sistemática para tratar de comprender la función de cada una de las especies orgánicas en el

proceso de cristalización. Ese es el primero objetivo que nos planteamos en esta Tesis, con el fin de que este estudio sistemático nos proporcione las herramientas que nos permitan realizar una selección racional de las dos especies orgánicas adecuada para obtener estructuras zeolíticas con las características deseadas.

1.1.6. DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS OBTENIDAS

En este apartado se describen las estructuras de las zeolitas obtenidas en las síntesis que se han incluido en la memoria de la Tesis.

a) Beta

La zeolita beta (tipo estructural **BEA**) es una zeolita de poro grande cuya estructura está compuesta por un sistema tridimensional de canales interconectados con aperturas de 12 átomos T. Fue sintetizada por primera vez por Wadlinger y col. [18]. Su homólogo natural es el mineral Tschernichita, que contiene cationes Ca^{2+} y Na^+ , y una relación Si/Al comprendida entre 3 y 3,6 [71,72]. La estructura **BEA** se ha descrito como un intercrecimiento desordenado de al menos dos polimorfos, A y B, que poseen un sistema tridimensional de canales de 12 T; dos de ellos son rectos (paralelos a los ejes *a* y *b*) y el tercero (paralelo al eje *c*) es más tortuoso [73,74]. En las zonas del cristal por las que discurren los límites de los dominios de cada polimorfo no se producen bloqueos de los canales ni cambia prácticamente su tamaño; el cambio de un polimorfo a otro sólo afecta a la tortuosidad del canal que discurre a lo largo del eje *c*.

La proporción de polimorfos A y B en una muestra de zeolita beta se calcula generalmente comparando el difractograma de la muestra con difractogramas simulados de zeolita beta que contienen diferentes proporciones polimorfo A/ polimorfo B.

Existe un tercer polimorfo, el C, que se puede construir a partir de la misma lámina bidimensional de simetría tetragonal que da lugar a los polimorfos A o B según cual sea la secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección normal al plano. Se ha sugerido la existencia de otros dos polimorfos, muy relacionados con la estructura del C [75], lo que hace un total de cinco polimorfos conocidos, por lo que las posibles secuencias de intercrecimientos de varios de ellos en un cristal de zeolita beta son muy numerosas.

El polimorfo A posee un eje helicoidal de orden 4 a lo largo del eje *c*, de modo que este polimorfo es quiral y presenta dos enantiomorfos, según el eje de giro se oriente hacia la derecha ($P4_122$) o hacia la izquierda ($P4_322$). Obtener el polimorfo A puro, sin intercrecimientos con el B, es un objetivo muy perseguido, por su potencial interés como catalizador quiral, que se utilizaría para tratar de obtener selectivamente uno de los dos

enantiómeros producidos en una determinada reacción. El polimorfo C de la zeolita beta (código estructural **BEC**) se sintetizó por primera vez como germanato [76] y silicogermanato [77], y se ha obtenido en composición pura sílice con el catión 4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.2.0]undec-8-eno como ADE [78]. Se ha demostrado que cuando se sintetiza la zeolita beta con este catión, la cristalización tiene lugar mediante un proceso de sucesivas transformaciones en el que primero se forma zeolita beta enriquecida en el polimorfo B (polimorfo A/polimorfo B = 35:65), que posteriormente se transforma en el polimorfo C. Optimizando las condiciones de síntesis para desfavorecer este último proceso, de manera que solo se detecten trazas del polimorfo C, se ha conseguido obtener zeolita beta altamente enriquecida en polimorfo B y se ha podido determinar su estructura mediante cristalografía de electrones [79].

b) Ferrierita

La zeolita ferrierita (código estructural **FER**) es un aluminosilicato natural que se puede sintetizar tanto en su forma puramente silíceo como en su forma aluminosilicato. Se trata de una zeolita de poro medio cuya estructura está formada por dos canales perpendiculares que se cruzan: el canal de 8 T ($3,4 \times 4,8$ Å de diámetro) paralelo al eje *b* y el canal principal, de 10 T, paralelo al eje *c* ($4,3 \times 5,5$ Å de diámetro) (Figura 1. 2). Existe también un canal de 6 T, paralelo al de 10 T, cuya intersección con el canal de 8 T da lugar a una cavidad [$8^2 6^6 5^8$], que para simplificar se denominará “cavidad ferrierita” en el resto de esta Memoria. La ventana más grande que da acceso a la cavidad son los dos anillos de 8 T que comparte con el canal de 8 T. Así, a lo largo del canal de 8 T se alternan las cavidades ferrierita con las intersecciones con el canal principal de 10 T. La celda unidad de la ferrierita está formada por 36 átomos en coordinación tetraédrica y contiene dos cavidades. Una curiosidad sobre la estructura de ferrierita es que se puede construir simplemente ensamblando las cavidades, sin necesidad de ningún otro elemento estructural adicional que las conecte.

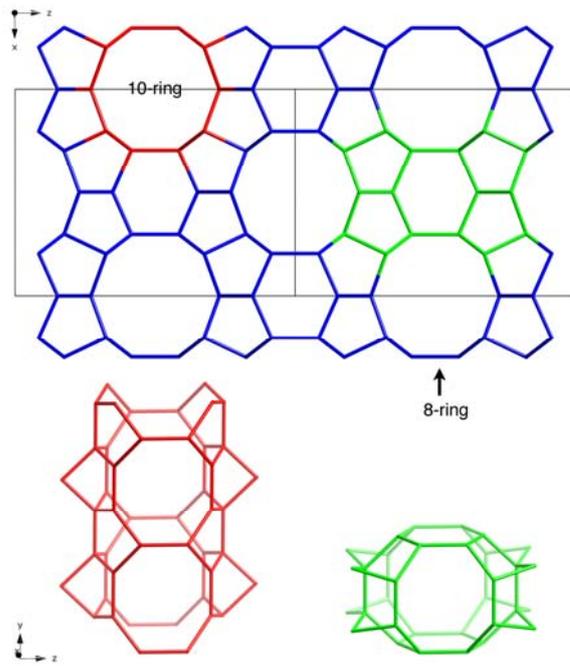


Figura 1. 2. Estructura de la ferrierita vista desde la dirección [010]. Vistas laterales del canal principal de 10 T (izquierda) y la cavidad (derecha).

La estructura ferrierita del aluminosilicato natural se resolvió en el grupo espacial ortorrómbico *Immm* a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal [80], y este grupo espacial, que es de de mayor simetría posible para el tipo estructural FER, se utilizó también en otros estudios [81,82]. Sin embargo, Yokomori y col. encontraron que la estructura de su muestra de ferrierita se describía mejor en el grupo *I222* [83], y se han descrito otros subgrupos para diferentes muestras. Por ejemplo, la forma puramente silícea, obtenida por primera vez por Kuperman y col. [84], requirió una reducción de simetría al *Pnmm*. [85,86,87] Morris y col. [88,89] estudiaron la estructura de una muestra de ferrierita puramente silícea combinando espectroscopía de ^{29}Si MAS RMN y difracción de rayos X de monocristal, y encontraron que existe una transición de fase a aproximadamente 127 °C de la forma de menor simetría (*Pnmm*) a la de mayor simetría (*Immm*). Esta misma transición de fase se ha observado también en ferrierita en forma aluminosilicato [90]. En este caso, la temperatura a la que se produce la transición de menor a mayor simetría disminuye a medida que aumenta el contenido en aluminio, como se ha observado también para ZSM-5 y ZSM-11 [91,92,93]. En el caso de ferrierita, se ha encontrado que para una muestra con relación Si/Al = 21, la temperatura de la transición de fase es de sólo 27 °C, lo que llevó a los autores a concluir que para cristales de ferrierita con mayor contenido en aluminio, el grupo espacial que mejor describe la simetría de la estructura es el *Immm*.

Hace más de cuarenta años, Barrer y Marshall [94] sintetizaron un material de tipo ferrierita en ausencia de especies orgánicas. Eran necesarios diez días de tratamiento hidrotermal a una temperatura muy elevada (340 °C) para obtenerla. El primer catión de amonio cuaternario utilizado para la síntesis de esta zeolita fue el tetrametilamonio [95]. Desde entonces, se han empleado diversos compuestos, incluso moléculas sin nitrógeno [96]. Entre las aminas cíclicas utilizadas están la pirrolidina [97,98] la piperidina [99], tanto en medio alcalino como en medio fluoruro. También se han empleado aminas alifáticas como ADEs de ferrierita, como dietanolamina [100], 1,3-diaminopropano [101] y etilendiamina [102], todas ellas en disolución acuosa alcalina en presencia de cationes inorgánicos, generalmente sodio.

Existen muy pocas referencias en la bibliografía de la síntesis de ferrierita en medio alcalino en ausencia de cationes inorgánicos. Kim y col.[103] describieron la síntesis de ferrierita en presencia de etilendiamina y de pirrolidina, respectivamente, y en ambos casos en ausencia de cationes Na^+ . Sin embargo, sólo podían obtener ferrierita en un rango muy estrecho de condiciones de síntesis, fuera del cual cristalizaban impurezas de ZSM-5.

También se ha preparado ferrierita en medio fluoruro empleando una mezcla de dos especies orgánicas como ADEs, como la mezcla de piridina y propilamina [104]. Una descripción más detallada de la obtención de zeolitas en presencia de dos especies orgánicas se realizó el apartado 1.1.5.

c) MCM-22 y materiales de la familia MWW

La compleja topología **MWW** se resolvió después de que se hubieran descrito en la bibliografía varios procedimientos de síntesis [105]. La cristalización inicial da lugar a un precursor laminar, que se suele denominar MCM-22(P), en el que los enlaces T-O-T que conectan las láminas aún no se han formado. Estos se forman tras someter al material a tratamientos a elevada temperatura (es decir, calcinándolo) [106], generando una estructura con cavidades grandes, que se denominarán supercavidades en adelante, accesibles a través de anillos de 10 T, y un sistema de canal sinusoidales de anillos de 10 T independiente de la supercavidad, perpendicular a la dirección en la que las supercavidades tienen su dimensión mayor (18 Å). Los canales de 10 T (diámetros de $4,1 \times 5,1$ Å) también forman una cavidad en su intersección ($6,4 \times 6,9$ Å). Como se aprecia en la Figura 1. 3, la supercavidad tiene forma alargada, con extremos formados por dobles anillos de 6 T, seguidos de un ensanchamiento en los dos laterales, delimitados por anillos de 5 y 6 T que desembocan en la zona central de la supercavidad, la de mayor diámetro interno ($\sim 14,2$ Å), delimitada por anillos de 10 T ($4 \times 5,5$ Å) cuya unión da lugar a dos anillos de 12 T corrugados que darían acceso a cada una de las copas de la supercavidad en la estructura no condensada. Teniendo en cuenta que los dos extremos

formados por los dobles anillos de 6 T son demasiado pequeños para poder acomodar un compuesto orgánico, la longitud “útil” de la supercavidad es de aproximadamente 13 Å.

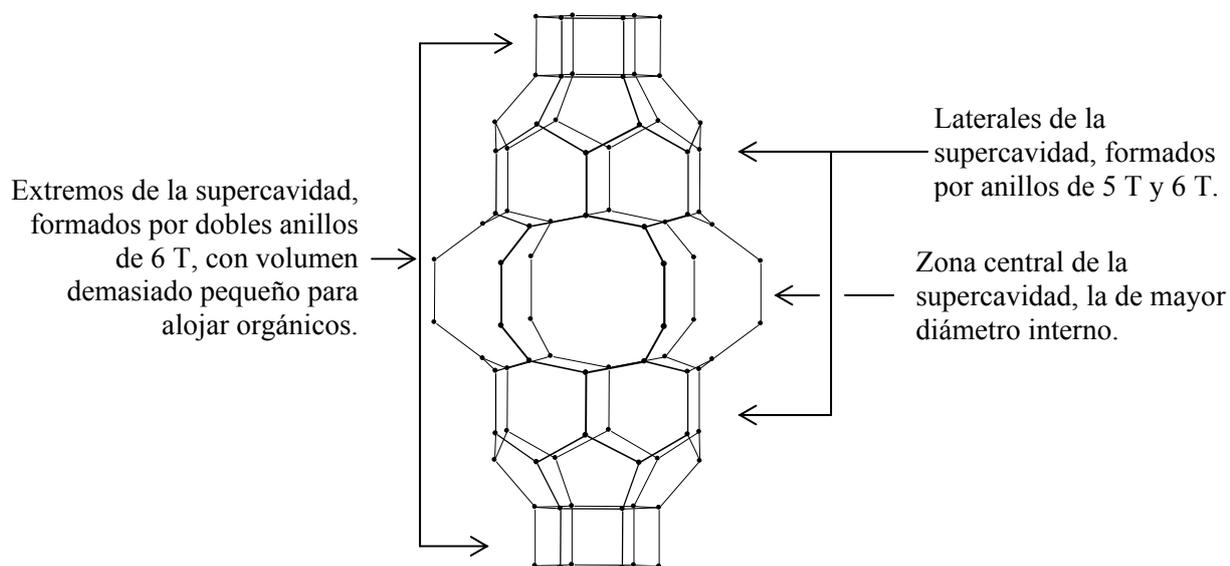


Figura 1. 3. Supercavidad de MCM-22. Los átomos de oxígeno se han omitido para mayor claridad.

La SSZ-25 fue el primer material con estructura **MWW** sintetizado con una sal de amonio cuaternario como ADE [107]. Otros materiales con estructura **MWW** son PSH-3 [108] y MCM-22(P) [109], sintetizados con hexametilenoimina, y el borosilicato ERB-1, sintetizado con piperidina [110].

Cuando se calcina el precursor laminar MCM-22(P), las láminas **MWW**, apiladas en la dirección del eje *c*, se aproximan unas a otras, formándose los enlaces T-O-T que las unen. En consecuencia, los picos del difractograma de rayos X cuyo índice de Miller *ele* no es cero, se desplazan a valores de ángulo 2theta mayores al calcinar, debido a la disminución de la distancia entre las láminas **MWW**. El desplazamiento del pico (002) se utiliza para calcular el Δc , que coincide con el Δd o espaciado interlaminar del precursor laminar no condensado. Es posible obtener un material con la estructura del material condensado MCM-22 directamente de la síntesis, sin necesidad de calcinar. El difractograma de esta zeolita, MCM-49, tiene el pico (002) a mayor ángulo 2theta comparado con el de MCM-22(P), aproximadamente en 7°, debido a que sus capas **MWW** están ya enlazadas entre sí, de manera que la distancia interlaminar es cero. Sin embargo, se ha observado una ligera disminución (0,27 Å) del parámetro *c* de MCM-49 al calcinar [106], y cuando se compara la posición del pico (002) del mismo material a temperatura ambiente, secado a 120 °C y calcinado se observa un desplazamiento que sugiere que la estructura tridimensional no está en realidad conectada en el material original.

Se han hecho numerosos estudios para tratar de averiguar cuáles son los enlaces que se forman al condensar las láminas **MWW**, es decir, si son las “copas” formadas por los anillos de 12 T las que se encuentran en la superficie de las láminas, o si son los canales de 10 T los que quedan en la superficie. Se ha estudiado mediante microcalorimetría el material laminar ITQ-2, formado por deslaminación de MCM-22(P) mediante hinchamiento del precursor no condensado con un surfactante, y posterior separación de las láminas **MWW** en un baño de ultrasonidos, calcinando después para eliminar el orgánico [111]. Se ha encontrado que las isothermas de adsorción de diferentes moléculas en ITQ-2 sólo constan de la parte asociada a la adsorción en los canales de 10 T y en las copas, pero no en las supercavidades. Además, se ha comprobado mediante TPD-MS (desorción a temperatura controlada-espectrometría de masas) que en el precursor no condensado MCM-22(P) la desorción de hexametilenoimina (el ADE empleado en esta síntesis) se produce en dos etapas, atribuidas a la descomposición de la amina ocluida en las supercavidades y en los canales de 10 T, mientras que en el caso de ITQ-2 la desorción se produce en un solo paso, cuya temperatura coincide con la atribuida a la descomposición de la hexametilenoimina ocluida en los canales de 10 T en MCM-22(P) [112]. Se llegó a la conclusión de que los anillos de 10 T se conservan durante el proceso de deslaminación, y son las supercavidades de anillos de 12 T las que quedan en la superficie cuando se separan las láminas **MWW**.

Gracias a sus características estructurales y a su elevada microporosidad, la MCM-22 tiene gran variedad de aplicaciones en catálisis [113,114,115].

d) Nonasil

La fase nonasil (tipo estructural **NON**) es un clatrasil. A diferencia de las zeolitas, estos tectosilicatos carecen de propiedades de intercambio entre las especies-orgánicas o inorgánicas que se alojan en el interior de su estructura y especies del exterior. El máximo diámetro de las “ventanas” de las cajas es de 2,9 Å, demasiado pequeño para permitir el paso de moléculas orgánicas [116].

La estructura de nonasil consiste en anillos de 4 tetraedros, 5 tetraedros y 6 tetraedros que forman tres tipos de cajas: la caja $[5^4 6^4]$, la caja $[4^1 5^8]$ y la caja $[5^8 6^{12}]$. Las cajas $[5^4 6^4]$ son poliedros que están delimitados por cuatro anillos de 5 T y cuatro anillos de 6 T; las cajas $[4^1 5^8]$ son poliedros contruidos con un anillo de 4 T y ocho anillos de 5 T. Estas dos cajas son demasiado pequeñas para alojar moléculas orgánicas; las cajas $[5^8 6^{12}]$, sí pueden contener especies orgánicas. Por ejemplo H. Gies y B. Marler [117] localizaron, mediante refinamiento Rietveld, la pirrolidina en el interior de esta caja en nonasil sintetizado con pirrolidina como

ADE. En nonasil obtenido en medio fluoruro en presencia de $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)^{2+}$, este catión se ha localizado también en la caja $[5^86^{12}]$ [118].

e) Octadecasil

El octadecasil (tipo estructural **AST**) es un clatrasil cuya estructura está formada por cavidades $[4^66^{12}]$ conectadas entre sí por cajas $[4^6]$ hexaédricas, que suelen denominarse anillos dobles de 4 (D4R, double four-rings). Existen dos cavidades de cada tipo por celda unidad de octadecasil. Sólo las cavidades $[4^66^{12}]$ son suficientemente grandes como para acomodar especies orgánicas, y hay cuatro por celda unidad de octadecasil. La ventana de mayor tamaño que da acceso a esta cavidad contiene solo 6 átomos T, lo que dificulta la difusión de las especies orgánicas hacia el exterior; de ahí el escaso interés aplicado de los clatrasiles y la dificultad para calcinarlos y eliminar los ADEs orgánicos. El AIPO-16 es un aluminofosfato isoestructural con octadecasil [119]. Esta estructura se suele obtener con ADEs orgánicos de pequeño tamaño que se puedan acomodar en el interior de sus cavidades, como el tetrametilamonio, la quinuclidina [21] y el tert-butiltrimetilamonio [120, 121]. Mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal de octadecasil obtenido con quinuclidina se ha localizado el anión F^- ocluido en la cavidad $[4^6]$ [21], y la comparación de la señal de RMN de ^{19}F de esta muestra con otras cuyas estructuras no han podido resolverse ha permitido concluir que en ellas el F^- se encuentra también en estas cavidades. Las especies orgánicas, debido a su mayor volumen, deben de acomodarse en la cavidad $[4^66^{12}]$, lo cual se ha podido demostrar en algunos casos mediante estudios de difracción de rayos X, como en el caso de la quinuclidina [21] y el del TMA [122].

f) RUB-10

La estructura de RUB-10 (tipo estructural **RUT**) está formada exclusivamente por cavidades de dos tipos: las cavidades $[4^45^46^2]$ y las cavidades $[4^45^66^58^1]$, de mayor tamaño, capaces de acomodar especies orgánicas. Existen cuatro cavidades $[4^45^66^58^1]$ por celda unidad de RUB-10, y cada dos cavidades vecinas comparten el anillo de 8 T y forman así la cavidad doble característica de esta estructura, con forma de cacahuete. Por ello este anillo de 8 T simplemente comunica dos cavidades entre sí, pero no es una apertura hacia el exterior, de manera que la apertura más grande por la que podría salir una especie orgánica que se encontrase en estas cavidades es un anillo de 6 T.

Esta estructura se obtuvo por primera vez como borosilicato en presencia de TMA [123], pero no pudo resolverse hasta 1995 [124]. También se conoce la estructura análoga en composición aluminosilicato, obtenida con TMA como ADE [125]. Gies y col. [126] obtuvieron por primera vez RUB-10 empleando un agente director de estructura diferente del TMA, en este caso pirrolidina en medio fluoruro. Mediante refinamiento Rietveld de los datos de difracción de

rayos X de polvo, la pirrolidina se pudo localizar en el interior de las cavidades [4⁴5⁶6⁵8¹], cada una de las cuales contiene una molécula de pirrolidina.

1.2. REACCIONES CATALÍTICAS LLEVADAS A CABO EN ESTA TESIS

En este apartado se describen los ensayos catalíticos realizados en esta Tesis, en las condiciones experimentales se detallan en el apartado 3.6. Los ensayos catalíticos se realizaron con muestras seleccionadas de los experimentos en los que se obtuvo zeolita ferrierita, en ausencia de cationes alcalinos en el gel de síntesis, empleando diferentes combinaciones de agentes directores de estructura. Como se detallará en el Capítulo 9, el objetivo de estos ensayos catalíticos era estudiar cómo afectan las diferencias en distribución de centros ácidos que se habían observado entre las diferentes muestras de ferrierita a la actividad catalítica de los materiales. Con fines comparativos, se ha ensayado también una muestra de ferrierita sintetizada en presencia de sodio según el procedimiento convencional. Las muestras se ensayaron primero en la reacción de isomerización de meta-xileno, y posteriormente en la reacción de isomerización de buteno lineal a isobuteno, en la que se emplea ferrierita a escala industrial.

1.2.1. REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE META-XILENO

La reacción de isomerización de *m*-xileno es una reacción de catálisis ácida que tiene lugar a través de la formación de carbocationes. Aparte de su interés tecnológico, se utiliza habitualmente como reacción test para evaluar la actividad y selectividad de forma de catalizadores ácidos sólidos [127, 128].

En esta reacción, el *m*-xileno isomeriza a *orto*-xileno y *para*-xileno, y además pueden tener lugar reacciones de desproporciónación (Esquema 1.1) en las que se producen tolueno y trimetilbencenos.

La reacción de isomerización transcurre principalmente mediante un mecanismo monomolecular. La reacción de desproporciónación tiene lugar a través de un mecanismo bimolecular, y por tanto son necesarias cavidades grandes para poder acomodar los voluminosos estados de transición. Por ello, apenas tiene lugar en zeolitas con poros de 10 T, aunque sí en las que tienen poros de 12 T.

La selectividad a los isómeros *orto*- y *para*-xileno depende de la facilidad con la que puedan difundir los productos de reacción a través de los poros de la zeolita una vez formados. En zeolitas cuya estructura esté compuesta por canales de 10 T, la difusión del isómero *para* (diámetro cinético 6,7 Å) a está favorecida frente a la del *orto* (diámetro cinético 7,4 Å), cuyo mayor volumen dificulta su transporte hacia el exterior de los canales. En las estructuras zeolíticas compuestas por canales de 12 T los dos isómeros pueden, generalmente, difundir sin impedimentos estéricos, por lo que no suele existir esta selectividad de forma al producto. En algunas zeolitas con canales de 12 T no rectilíneos el isómero más voluminoso sí puede ver dificultada su difusión hacia el exterior de la estructura, por lo que estas zeolitas presentan cierta selectividad al isómero *para*.

Así, la selectividad a los isómeros *para* y *orto*-xileno, y las velocidades relativas de isomerización y desproporcionación, dan información sobre la topología de la zeolita que se esté empleando como catalizador. En la Figura 1. 4 se muestran las relaciones p/o encontradas para algunas zeolitas de canales de 10 T y de canales de 12 T.

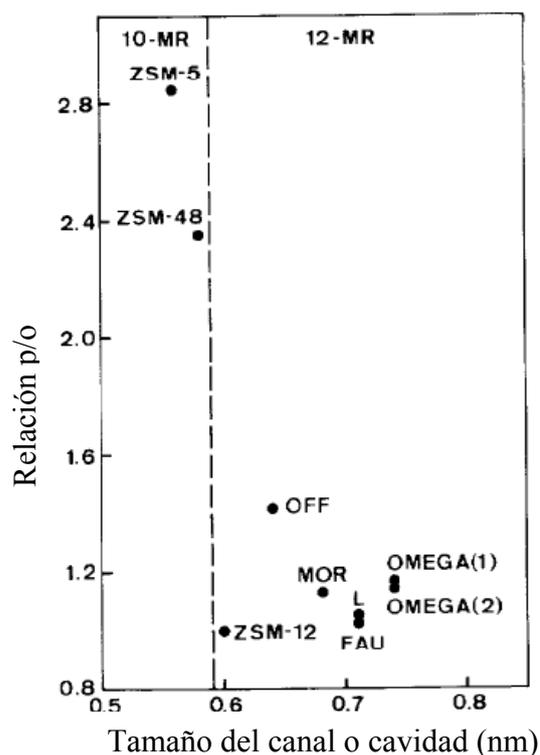


Figura 1. 4. Relaciones p/o en la isomerización de m-xileno para algunas zeolitas en función de su tamaño de poro o del tamaño de la ventana más grande que da acceso a sus cavidades. Reproducido con permiso de la ref. [128].

1.2.2. REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE N-BUTENO A ISOBUTENO

Como se ha comentado en el apartado 1.1.2, la reacción de isomerización de buteno lineal se emplea a escala industrial para obtener isobuteno, que se utiliza como materia prima en diversos procesos, entre los que destacan los procesos de alquilación y la producción de metiltercbutileter y de poliisobuteno.

Los primeros catalizadores que se utilizaron en la reacción de isomerización de n-buteno fueron haluros metálicos, alúminas, alúminas impregnadas con silicio, fosfatos de boro en soportes de alúmina y alúminas fluoradas.

Estos materiales son amorfos, y pueden darse en ellos muchas reacciones secundarias que los hacen poco selectivos al producto de interés (el isobuteno). Para evitar estos inconvenientes empezaron a utilizarse materiales microporosos, cuya estructura cristalina, formada por canales y cavidades de dimensiones moleculares, les permite discriminar qué moléculas de reaccionantes o de productos pueden difundir a través de sus canales o qué estados de transición pueden formarse en función de su tamaño. Esto contribuye a desfavorecer las reacciones no selectivas de dimerización/oligomerización, que implican intermedios de reacción voluminosos, y obtener así selectividades a isobuteno mayores.

Entre las zeolitas con diferentes tamaños de poro que se han empleado, las zeolitas con canales de 12 T no poseen la selectividad de forma que suprimiría las reacciones secundarias de oligomerización, ya que estos canales son suficientemente grandes como para que se formen en su interior los intermedios voluminosos de estas reacciones secundarias. En el otro extremo, los canales de 8 T son demasiado pequeños para permitir la formación de isobuteno. Así, las mayores selectividades al producto de interés se han obtenido con las zeolitas de poro medio con canales de 10 átomos T [129], porque el tamaño de estos canales permite la formación de isobuteno en su interior, y además impone limitaciones estéricas que desfavorecen, en mayor o menor medida según la estructura particular que se emplee, las reacciones de dimerización/oligomerización en las que se forman los subproductos.

Entre las zeolitas que poseen canales 10 T en su estructura, la ferrierita es el catalizador con el que se han conseguido mejores resultados, lo cual está relacionado, en parte, con su topología. Por ejemplo en ZSM-5, cuya estructura contiene dos canales de 10 T perpendiculares, se han obtenido selectividades a isobuteno muy inferiores [129], lo que se ha atribuido a las reacciones

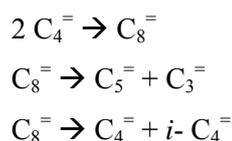
no selectivas de dimerización/oligomerización de n-buteno que se producen en las intersecciones de los canales, en las que existe una cavidad de tamaño grande. Estas reacciones estarían más impedidas en los canales de 10 T de la ferrierita.

Aparte de la ferrierita, otras zeolitas con canales de 10 T que también son muy activas en la reacción de isomerización de butenos lineales son ZSM-22 [130,131] y MCM-22 [132].

En cuanto a la naturaleza de los centros activos que catalizan la isomerización de n-buteno a isobuteno, en un principio se pensó que en las alúminas eran los centros Brønsted los responsables de la reacción, aunque también se ha propuesto que la actividad se debe a una combinación de los centros Brønsted y Lewis [Nielsen 1986]. En publicaciones más recientes, parece que hay acuerdo en cuanto a que los centros activos en esta reacción son los centros Brønsted [133,134].

Se han propuesto tres principales mecanismos para la isomerización de n-buteno a isobuteno: el monomolecular [135,136,137,138,139], el pseudomonomolecular [140,141] y el bimolecular [142,143,144,145,146]. La vía monomolecular implica sólo una molécula de n-buteno y la convierte exclusivamente en isobuteno.

Las propuestas de mecanismo bimolecular se pueden dividir en dos: el mecanismo bimolecular “clásico” y el de codimerización. En el primero, el n-buteno dimeriza a 3,4-dimetilhexeno, que tras isomerización a a 2,4-dimetilhexeno y craqueo produce una molécula de isobuteno y una de n-buteno:



El C8 formado también podría fragmentarse en C3 y C5. En algunos casos se ha observado que la concentración de propeno y pentenos no es igual, como correspondería a este mecanismo, sino que se obtiene una cantidad muy inferior de propeno. Se ha propuesto que el motivo es la dimerización de propeno a hexeno, lo cual también explica la formación de elevadas cantidades de este producto. Al aumentar el tiempo de reacción se produciría también la oligomerización para formar especies C12 que se descompondrían formando pentenos, hexenos y heptenos. Así iría aumentando el grado de oligomerización con el tiempo de reacción [129].

En la ruta de codimerización, un buteno lineal y uno ramificado reaccionan para formar 3,4,4-trimetil-1-penteno, que tras isomerizar a 2,4,4-trimetil-1-penteno, que craquea en dos moléculas de isobuteno, por lo que esta ruta, también conocida como “autocatalítica” es potencialmente la más selectiva de las dos.

Se ha sugerido un mecanismo pseudomonomolecular, por Andy y col. [140] y Guisnet y col. [141], para tratar de explicar el cambio aparente de mecanismo al aumentar el tiempo de reacción que se ha observado en muchos estudios. Según estos autores, la molécula de n-buteno reacciona con un carbanión terciario, anclado en los depósitos carbonosos de la superficie, en lugar de reaccionar con el isobuteno de la fase gaseosa.

A pesar de los numerosos estudios que se han llevado a cabo para tratar de dilucidar cuál es el mecanismo de reacción de isomerización de n-buteno a isobuteno, no existe aún acuerdo sobre ello. Se ha propuesto que el mecanismo de reacción cambia con el grado de desactivación del catalizador y con la temperatura, y que la vía por la que se forma el isobuteno es diferente a la que da lugar a los subproductos. Como el objetivo de esta Tesis no es estudiar el mecanismo de esta reacción, se expondrá a continuación un breve resumen de algunas de las conclusiones publicadas en la bibliografía.

En los experimentos que se han llevado a cabo con n-buteno que contiene un átomo de ^{13}C [147,148] se han observado notables diferencias en la composición del isobuteno formado con ferrierita “fresca” y el obtenido con ferrierita desactivada. En el primer caso, el 25 % de las moléculas no tenían ningún átomo de ^{13}C , el 25 % tenían dos átomos de ^{13}C , y el 50 % tenían un átomo de ^{13}C . En el caso de la ferrierita desactivada, más del 90 % de las moléculas de isobuteno contenían un átomo de ^{13}C . La distribución observada para la ferrierita fresca es la esperada para un mecanismo bimolecular, en el que los intermedios de octeno que craquean para dar isobuteno tendrían probablemente una distribución al azar de átomos ^{13}C [147]. Por otra parte, la distribución de isótopos ^{13}C en el isobuteno obtenido sobre el catalizador desactivado refleja una elevada selectividad a isobuteno, que estaría de acuerdo con el mecanismo monomolecular. Basándose en estos resultados, el aumento de selectividad con el tiempo de reacción que habitualmente se observa en ferrierita, se ha explicado por el cambio del mecanismo de reacción predominante según avanza el tiempo de reacción. La baja selectividad observada a tiempos cortos se debería a la coexistencia del mecanismo monomolecular y el bimolecular no selectivo, y éste último se desactivaría a tiempos largos por la presencia de coque, de manera que el predominio del mecanismo monomolecular explicaría el aumento de selectividad a isobuteno al prolongarse el tiempo de reacción.

Se ha propuesto también que la isomerización de n-buteno a isobuteno y la formación de subproductos ocurren por mecanismos diferentes. En la zeolita H-[Fe]ZSM-5 se ha observado un aumento de la selectividad a isobuteno al aumentar la temperatura. Como las reacciones bimoleculares de oligomerización de butenos están desfavorecidas al aumentar la temperatura, [149] se ha sugerido que el mecanismo bimolecular no contribuiría significativamente a la

formación de isobuteno, que ocurriría mayoritariamente por el mecanismo monomolecular, mientras que los subproductos sí se formarían por el mecanismo bimolecular. A esta misma conclusión se ha llegado en otros trabajos [150,151]. Por otra parte, se ha estudiado también el efecto de la presión parcial de n-buteno en la alimentación. Si la formación de isobuteno tuviera lugar principalmente por el mecanismo bimolecular, como el aumento de presión parcial de buteno en la alimentación favorece la dimerización a octenos (que serían los principales intermedios de reacción), un aumento de presión parcial de buteno debería reflejarse en un mayor rendimiento a isobuteno. Sin embargo, se ha observado que al aumentar la presión parcial de buteno, aumenta la conversión y la concentración de subproductos (propeno y pentenos), mientras que disminuye el rendimiento a isobuteno. Basándose en estas observaciones, se ha sugerido que el mecanismo bimolecular tiene una escasa contribución en la producción de isobuteno, y es el responsable de la formación de los subproductos [133]. Se han obtenido resultados similares con la zeolita MCM-22.

1.3. STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZEOLITES BY X-RAY POWDER DIFFRACTION

1.3.1. INDEXING THE UNIT CELL

The first step in the structural characterization of a zeolite from diffraction data is to obtain the unit cell. The positions of Bragg peaks are defined by the dimensions of the unit cell for a given material; therefore the unit cell parameters can be calculated if the Miller indices corresponding to a particular reflection are known. The general equation which relates d_{hkl} with the h , k , l indices and a , b and c parameters is quite complex, though it is simplified for each crystal system. For example, the equation for the orthorhombic system is:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [1.1]$$

For single crystal X-ray diffraction obtaining the unit cell is usually relatively straightforward. For powder diffraction it can be much more challenging. Peak overlap in the powder pattern makes it difficult to measure the reflection positions accurately. One way to improve the chances of success is to collect data at a synchrotron source, where the very high instrumental resolution reduces the problem of peak overlap.

There are several pieces of software that have been written to index powder diffraction patterns. These include ITO [152], TREOR [153] and DICVOL [154]. They are all essentially clever

trial-and-error algorithms, and to be successful, one needs very accurate positions for the first 20-25 reflections in the pattern. These algorithms have included in several diffractometer manufacturers' software or into suites like CMPR [155], which is the program used in this thesis for indexing the powder pattern of selected ferrierite samples. Accurate peak positions are best found by fitting individual peaks or groups of peaks using fitting programs. The results from an indexing program need to be analyzed very carefully, as it is often difficult to distinguish between the correct unit cell and closely related (but incorrect) ones.

Once the unit cell has been determined accurately, Miller indices (hkl) can be assigned to all the reflections, and the systematic absences can be examined to determine the symmetry and likely space groups of the material, although this often only narrows down the choice of space group rather than unambiguously identifying the symmetry. This often means that the structure refinement may have to be attempted in a number of different space groups.

1.3.2. RIETVELD REFINEMENT OF POWDER DIFFRACTION DATA

A powder diffraction pattern contains information about the unit cell dimensions as well as the positions of the atoms of the crystalline material. A key concept in crystallography is the structure factor $\mathbf{F}(hkl)$, which contains information about the location (xyz) and the scattering power (f) of the N atoms in the unit cell:

$$\mathbf{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad [1.2]$$

For a given atom j at position x_j, y_j, z_j , its scattering factor is f_j . This is essentially a measure of how much a particular atom, with a particular number of electrons, scatters X-rays. This f_j includes a term to take account of atomic displacement due to vibration. The values h, k, l are the Miller indices for one particular reflection and this equation shows how the structure factor $\mathbf{F}(hkl)$ for the hkl reflection relates to the crystal structure with N atoms. This equation tells us that the structure factor for the hkl reflection depends on the number of electrons in the unit cell and where those electrons are located.

This structure factor is a vector quantity made up of a structure factor amplitude $|F(hkl)|$ and a phase $\phi(hkl)$:

$$\mathbf{F}(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)} \quad [1.3]$$

In mathematical terms, the structure factor is the Fourier transform of the electron density. The inverse Fourier transform of the diffraction pattern is the crystal structure expressed in terms of electron density which is represented by Eqn. [1.4]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad [1.4]$$

where xyz are the coordinates in the electron density map, so the peaks of electron density correspond to the atomic positions. The inclusion of the term $1/V$, where V is the volume of the unit cell, is necessary to produce the correct units for electron density (electrons per \AA^3). The sum is taken over all the possible hkl values. This is really the key equation; if the structure factor amplitudes $|F(hkl)|$ and the phases ($\exp[-2\pi i(hx+ky+lz)]$) for all the hkl reflections could be measured, the electron density at every point (x,y,z) in the unit cell could be determined. Therefore, to determine the electron density at each point, it is necessary to get the structure factors for all the reflections.

In single crystal diffraction, the incident beam of X-rays is scattered by the crystal into a pattern of spots or reflections, well separated in space and whose individual intensity can be measured easily. The intensity of each reflection hkl (I_{hkl}) is proportional to the square of the corresponding structure factor amplitude:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 \quad [1.5]$$

However, the phase cannot be calculated from the experimentally measured intensity. This is the “phase problem” in crystallography. To obtain the atomic positions from the data, the phases of the structure factors are also required. The objective of all structure determination algorithms is to reconstruct these missing phases in some way, because if the amplitude and phases of the structure factors are known, an electron density map $\rho(xyz)$ can be calculated using the equation [1.4]. A number of methods have been developed by crystallographers to address the phase problem for single-crystal data. However, these algorithms assume that the reflection intensities are reliable, because relationships between sets of reflections and their intensities are used to estimate the phases.

In powder X-ray diffraction, an accurate measurement of the intensities of the individual reflections is more difficult to get. An “ideal” polycrystalline sample contains millions of tiny crystals arranged in all possible orientations. In an X-ray diffraction experiment, each of these crystallites generates its own single-crystal diffraction pattern, and the resulting pattern is simply a superposition of millions of differently oriented single-crystal diffraction patterns [156, 157, 158]. As a result, reflections with similar d -spacings overlap in space, and only the sum of their intensities can be measured. In principle, a powder diffraction pattern contains all the information present in a single-crystal diffraction pattern, but because of this overlap, some of that information is obscured. If the degree of overlap is high, there is usually too much ambiguity in the reflection intensities to allow standard crystallographic methods to function

properly. A variety of approaches of structure determination that take this intensity ambiguity into consideration have been developed over the years [159,160].

For the *refinement* of a structure, the problem of reflection overlap in a powder diffraction pattern can be circumvented by using the Rietveld refinement method [161,162]. In this method, a reasonable starting structural model is required to calculate a reasonable accurate set of starting phases, and this structural model can be refined against powder diffraction data. The key to this method is that the intensities of the reflections are additive, and given a good model, one can calculate the individual reflection intensities and then just add them together to get the overall intensity.

The (initial) calculated pattern is then compared to the observed pattern and modified by least squares in order to minimize the differences between observed and calculated. Rietveld refinement procedure is conceptually close to the single crystal structure refinement, with a fundamental difference: the intensities of the observed and calculated patterns are compared on a point by point rather than a reflection by reflection basis, so the intensities of the individual reflections under a single peak of the diffraction pattern do not have to be known explicitly. The intensity y_{io} at each point i in the powder pattern may have contributions from more than one reflection.

The structural model can then be used to yield the calculated intensity y_{ic} of point i . The model is refined by minimizing the residual S , by a least-squares process where y_{io} , y_{ic} and w_i are the observed and calculated intensities, and a suitable weight, respectively, at the i th step. The summation is over the N measured datapoints in the 2θ region included in the refinement:

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i [(y_{io} - y_{ic})^2] \quad [1.6]$$

The Rietveld method is a whole pattern fitting technique; where all categories of observables (line position, line intensity, line profile and background) are considered together in order to build the model which is then used to generate a full powder diffraction pattern. Therefore, the other important difference between single crystal and Rietveld powder refinement is the need to refine parameters that describe the powder X-ray diffraction profile. These include the diffractometer zero point, background and peak shape. The peak shape is defined by several parameters, which allow modeling of the way in which the width and shape of the reflections vary with diffraction angle. For X-rays, the peak shape is most often modeled using a pseudo-Voigt function (a combination of Lorentzian and Gaussian functions). The peak shape function may also include terms to take into account sample effects such as low-angle peak asymmetry.

By comparing the observed and calculated intensities, it is possible to calculate a electron density difference Fourier map. Any atom in the structural model that are correct, will not show up in this difference map, but any atom that has not been taken into account in the model will show up as large peaks of electron density. Atoms that have been wrongly assigned to have too much or too little electron density will also appear as negative or positive peaks in the difference map, allowing to correct the input model structure and improve it for the next cycle of Fourier calculations. Therefore, once a good description of the framework atoms has been achieved, the atoms belonging to the extraframework species are mainly the ones which appear as positive peaks of electron density in the difference map. A careful interpretation of successive difference electron density maps may eventually allow the location of organic SDAs within the zeolite framework, if they are ordered. After the model is as close as possible, the atomic positions, thermal parameters and sometimes site occupancies can be then refined.

The output from each successful Rietveld cycle should be an improved model structure. This calculation is repeated a number of times until insignificant changes in the parameters are observed. Once this stage is over, and there are no more changes to parameters in the refinement, and the difference electron density map indicates that the model accounts for all the electron density in the structure, the refinement is effectively complete.

Least-squares refinement is monitored by several values, *R*-factors. The profile R_p and weighted profile R_{wp} are normally monitored during the course of a refinement to assess the progress:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad [1.7]$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad [1.8]$$

The more meaningful of these two is the weighted function R_{wp} , but is heavily dependent on the treatment of the background. Therefore, it is not an ideal measure of comparing refinements between different samples.

A measure of the quality of the data, R_{exp} , is expressed by the following equation, where N and P are the number of profile points and refined parameters, respectively:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad [1.9]$$

In theory, the refined R_{wp} value should approach that of R_{exp} .

Monitoring these parameters alone can often be misleading while performing a refinement experiment. It is often helpful to look at a plot of the observed and calculated profiles and their difference. Careful examination of these plots (by an experienced eye) may spot problems associated with profile fitting.

Bibliografía

- [1] Meier, W.M. en *Molecular Sieves, Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites* (Londres), ed. por R.M. Barrer, *Soc. Chem. Ind.*, Londres, 1968, 10.
- [2] *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Joaquín Pérez Pariente y Javier García Martínez (eds.), publicaciones de la Universidad de Alicante, 2002.
- [3] W.Z. Ostwald, *Phys. Chem.* 22 (1879) 289.
- [4] F. Liebau, *Zeolites* 3 (1983) 91. leer, lo he visto en *Journal of inclusion phenomena* 4 (1986) 339.
- [5]
- [6] <http://www.iza-structure.org/>.
- [7] W. Lowenstein, *Amer. Mineral*, 92 (1942) 39.
- [8] J. Lázaro, *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, J. García y J. Pérez-Pariente (Eds.), Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (2002), Cap. VII.
- [9] M. Kangas, N. Kumar, E. Harlin, R. Salmi, D.Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5402.
- [10] T.F. Degnan, *Applications of zeolites in petroleum refining*, *Top. Catal.* 13 (2000) 349.
- [11] C.R. Marcillo, *Top. Catal.* 13 (2000) 357.
- [12] J. Aittamaa, J. Jakkula, P. Lindqvist, M. Koskinen, J. Linnekoski, O. Krause, M. Sourander, J. Ignatius, A Pyhälähti, *Process for producing a fuel component*, Patente EEUU 6613108 (2003), asignada a Fortum Oil and Gas.
- [13] J. Houzvicka, S. Hansildaar, V. Ponec, *J. Catal.* 167 (1997) 273. S.H. Lee, C.H. Shin, S.B. Hong, *J. Catal.* 223 (2004) 200.
- [14] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, (1948), 127
- [15] R. M. Barrer, L. Hinds y E. A. White, *J. Chem. Soc.*, (1953), 1466
- [16] R. M. Milton, Patente de EEUU 2882243, (1959)
- [17] R. M. Milton, Patente de EEUU, 2882244, (1959)
- [18] Wadlinger, R.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J. US Patent 3,308,069, 1967.
- [19] Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Flanigen, E.M. US Patent 4,310,440, 1982.
- [20] Flanigen, E.M.; Patton, B.L. US Patent 4,073865, 1978.
- [21] P. Caultet, J.L. Guth, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345.
- [22] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daricq, in *Advanced Zeolite Science and Applications*, C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp, (Eds.), Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 75.

-
- [23] Guth, J.L.; Kessler, P.; Caullet, J.; Hazm, A.; Merrouche, J.; Patarin, en : R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.J.J. Treacy (Eds.) Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Butterworth-Heinemann, Londres, 1993, 215.
- [24] Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Daric, C.; Advanced Zeolite Science and Applications, in J.C. Cansen, M. Stoecker, H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds), Elsevier, Ámsterdam, 1994, 75.
- [25] M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* 9 (1999) 59.
- [26] A. Corma, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 25. 50.
- [27] L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, *Recent. Res. Devel. Chem.* 1 (2003) 93.
- [28] S.I. Zones, H. Lee, M.E. Davis, J. Casci, A.W. Burton, in *Molecular Sieves, from Basic Research to Industrial Applications*, J. Cejka, N. Zilková, P. Nachtigall (Eds.), Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 1.
- [29] R.M. Barrer, *Zeolites* 12 (1981) 130.
- [30] R.M. Barrer, *Hidrotermal Chemistry of Zeolites*, Academia Press, New Cork, 1982.
- [31] M.A. Cambor, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 11 (1988) 2002.
- [32] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 3.
- [33] L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, *Recent. Res. Devel. Chem.* 1 (2003) 93.
- [34] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 121.
- [35] P. Caullet, J.L. Guth, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345.
- [36] T. Wessels, C. Baerlocher, L.B. McCusker, E.J. Creyton, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 6242.
- [37] 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.
- [38] R. Aiello, R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1470. R. Aiello, R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1470.
- [39] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282.
- [40] J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, *Zeolites: from model materials to industrial catalysts*, J. Cejka, J. Pérez-Pariente, W.J. Roth (Eds.) Transworld Research Network, Kerala (India), 2008.
- [41] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J.C. Jansen, *Acta Cryst.* B43 (1987) 127.
- [42] Wadlinger, R.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J. US Patent 3,308,069, 1967.
- [43] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corá, C.R.A. Catlow, T. Blasco, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21539.
- [44] L. Gómez-Hortigüela, F. Corá, C.R.A. Catlow, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12097.
- [45] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature* 431 (2004) 287.

-
- [46] G.W. Noble, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.E. Morris, K.J. Hudson, A. Kvick, H. Graafsma; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 36 (1997) 81.
- [47] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, I.Y. Chang, C.Y. Chen, S.I. Zones, M.E. Davis, J. *Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3732.
- [48] R.L. Wadkinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, *Patente EEUU*, 3308069, 1967.
- [49] J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, A. Arranz, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3209.
- [50] D. Shantz, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* 10 (1998) 4015.
- [51] C. Fild, H. Eckert, H. Koller, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12590.
- [52] J. Pérez-Pariente, R. García, L. Gómez-Hortigüela, A.B. Pinar, Co-templates in the synthesis of zeolites, en J. Cejka, A. Corma, S.I. Zones, (Eds.), *Zeolites and catalysis: Synthesis, reactions and applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (Alemania), 2010, capítulo 14, pp. 107-129.
- [53] B.P. Pelrine, *Patente EEUU* 4259306 (1981). F.G. Dwyer, E.E. Jenkins, *Patente EEUU* 4287166 (1981).
- [54] J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.E. Jenkins, W.J. Rohrbaugh, G.T. Kokotailo, *Nature* 294 (1981) 340.
- [55] S.J. Weigel, J.C. Gabriel, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge-Bravo, N.J. Henson, L.M. Bull, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2427.
- [56] M.A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J.M. González-Calbet, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415. 32cotempl
- [57] S.I. Zones, S.J. Hwang, M.E. Davis, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1990. 25.
- [58] D. Seddon, T.V. Whittam, *EPA* 55529 (1981). 20cotemp.
- [59] C.S. Blackwell y col. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1737. 34cotemp.
- [60] D.W. Breck, N.A. Acara, *Patente EEUU* 2991151 (1961).
- [61] S.I. Zones, S.J. Hwang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 313. G.S. Lee, Y. Nakagawa, S.I. Zones, *Patente EEUU* 6156290 (2000). 48,49.
- [62] S.I. Zones, S.J. Hwang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 313. 48.
- [63] G.S. Lee, Y. Nakagawa, S.I. Zones, *Patente EEUU* 6156290 (2000). 49.
- [64] P.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *patente EEUU* 4440871 (1984).
- [65] G.C. Edwards, P.J. Wilson, V. McDaniel, *patente EEUU* 4681864 (1987). L.S. de Saldarriaga, C. Saldarriaga, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2686.36-38.
- [66] A. Jackowski, S.I. Zones, S.J. Hwang, A. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1092. 35.
- [67] M. Arranz, J. Pérez-Pariente, P.A. Wright, A.M.Z. Slawin, T. Blasco, L. Gómez-Hortigüela, F. Corá, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4374.
- [68] H. Lee, S.I. Zones, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 88 (2006) 266.

-
- [69] M. Arranz, R. García, J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 257.
- [70] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corá, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 1478.
- [71] J.V. Smith, J.J. Pluth, R.C. Bogas, D.G. Howard, *J. Chem. Soc. Chem. Común.* 1991, 363.
- [72] S. Bigi, E. Galli, S. Quartieri, A. Rossi, G. Vezzalini, A. Alberti, *Proc. 16th IMA General Meeting, Pisa, 1994*, 44.
- [73] J.M. Newsan, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. London A*, 420, (1988) 375.
- [74] J.B. Higgins, R.B. La Pierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446.
- [75] J.B. Higgins, R.B. La Pierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Word, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446.
- [76] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 41, 183 – 191.
- [77] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2277.
- [78] A. Cantín, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 8013.
- [79] A. Corma, M. Moliner, Á. Cantín, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmöller, X. Zou, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3218.
- [84] Kuperman, A.; Nadimi, S.; Oliver, S.; Ozin, G.A.; Garces, J.M.; Olken, M.M. *Nature*, **1993**, 365, 239.
- [90] R.J. Darton, R.E. Morris, *Solid State Sciences* 8 (2006) 342.
- [91] C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, G.T. Kokotailo, J.R. Lyerla, W.W. Fleming, *Chem. Commun.* (1985) 740.
- [92] C.A. Fyfe, H. Strobl, G.T. Kokotailo, G.J. Kennedy, G.E. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1998) 3373.
- [93] D.G. Hay, H. Jaeger, G.W. West, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1070.
- [94] R.M. Barrer, D.J. Marshall, *J. Chem. Soc.* (1964) 2296.
- [95] C.L. Kibby, A.J. Perrotta, F.E. Massoth, *J. Catal.* 35 (1974) 256.
- [96] W.Z. Zhou, D.C. Lin, J. Guo, Y.C. Long, *Acta Chimica Sinica* 61 (2003) 230.
- [97] H. Jongkind, K.P. Datema, S. Nabuurs, A. Seive, W.H.J. Stork, *Microporous Mater.* 10 (1997) 149.
- [98] W.Q. Xu, Y.G. Yin, S.L. Suib, J.C. Edwards, C.L. O'Young, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9443.
- [99] J.M. Nanne, M.F.M. Post, W.H.J. Stork, *Patente europea* 012473, 1980.
- [100] N. Forbes, L.V.C. Rees, *Zeolites*, 15 (1995) 444.

-
- [101] E.W.Valyocsik, L.D. Rollmann, *Zeolites* 5 (1985) 123.
- [102] P.A.Jacobs, J.A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 33 (1987) 8.
- [103] T.J. Kim, W.S. Ahn, S.B. Hong, *Microporous Mater.* 7 (1996) 35.
- [104] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garces, M.M Olken, *Nature* 365 (1993) 239.
- [105] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- [106] S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin,, H.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788.
- [107] S.I. Zones, *Patente europea* 231860, 1987.
- [108] L. Puppe, J. Weisser, *patente alemana* 3117135, 1982.
- [109] M.K. Rubin, P. Chu, *Patente EEUU* 1 494325, 1990.
- [110] R. Millini, G. Perego, W.O. Parker, G. Bellusi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* 4 (1995) 221.
- [111] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, Th.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Microporous Mesoporous Materials* 38 (2000) 301.
- [112] A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, Th.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998) 353.
- [113] A. Corma, V. González-Alfaro, A.V. Orchilles, *Appl. Catal. A* 129 (1995) 203
- [114] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A* 115 (1994) 121.
- [115] ., R.A. Innes, D.L. Holtermann, *Patente EEUU* 5149894, 1992.
- [116] B. Marler, N. Dehnostel, H.H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *Journal of Inclusion Phenomena* 4 (1986) 339.
- [117] H. Gies y B. Marler, *Zeolites* 15 (1995) 517.
- [118] G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 311.
- [119] J.M. Bennett, R.M. Kirchner, *Zeolites* 11 (1991) 502.
- [120] Luis A. Villaescusa, Philip A. Barrett, and Miguel A. Camblor, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3966.
- [121] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, L.A. Villaescusa, A. Bonilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 47 (2008) 7913.
- [122] X. Yang, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 54.
- [123] U. Oberhagemann, B. Marler, I. Topalovic, H. Gies, *Stud. Surf. Sci.Catal.* 84 (1994) 435.
- [124] H. Gies, J. Rius, *Z. Kristallogr.* 210 (1995) 475.
- [125] R.W. Broach, N.K. McGuire, C. Chao, R. Kirchner, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 1363.

-
- [126] B. Marler, U. Werthmann, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 329.
- [127] J. Dewing, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 25.
- [128] J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, A. Corma, E. Sastre, P.A. Jacobs, *Appl. Catal.* 45 (1988) 85.
- [129] O. Klepel, A. Loubentsov, W. Bölmann, H. Papp, *Appl. Catal. A : Gen.* 222 (2003) 349.
- [130] R. Byggningsbacka, N. Kumar, L.E. Lindfors, *J. Catal.* 178 (1998) 611.
- [131] S. van Donk, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 97
- [132] H.J. Jung, S.S. Park, C.H. Shin, Y.K. Park, S.B. Hong, *J. Catal.* 245 (2007) 65.
- [133] J Houvicka, Tesis Doctoral, Universidad de Leiden, 1998.
- [134] B. Wichterlová, N. Zilkova, E. Uvarova, J. Cejka, P. Sarv, C. Paganini, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A Gen.* 182 (1999) 297.
- [135] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 197 (2001) 68.
- [136] J. Houzvicka, S. Hansildaar, V. Ponec, *J. Catal.* 167 (1997) 273.
- [137] J. Houzvicka, S. Hansildaar, J. Nienhuis, V. Ponec, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 83.
- [138] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, N.H. Le, G. Szabo, *J. Catal.* 169 (1997) 397.
- [139] P. Mériaudeau, C. Naccache, H.N. Le, A.V. Tuan, G. Szabo, *J. Mol. Catal. A* 123 (1997) 1.
- [140] P. Andy, N.S. Gnep, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.* 173 (1998) 322.
- [141] M. Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep, C. Travers, E. Benazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16 (1995) 1685.
- [142] H.H. Mooiweer, K.P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W.H.J. Store, B.C.H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 2327.
- [143] M Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep, E. Benazzi, E. Travers, *J. Catal.* 158 (1996) 551.
- [144] B. de Ménorval, P. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Catal. Lett.* 98 (2004) 211.
- [145] P. de Ménorval, B. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* 230 (2005) 38.
- [146] P. de Ménorval, P. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 1.
- [147] P. Meriaudeau, R. Bacaud, L. Ngoc Hung, A.T. Vu, *J. Mol. Catal. A* 110 (1996) 177.
- [148] J. Cejka, B. Wichterlová, P. Sarv, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 217.
- [149] D. Rutenbeck, H. Papp, D. Freude, W. Schwieger, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 57.
- [150] R. Byggningsbacka, N. Kumar, L.E. Lindfors, *J. Catal.* 178 (1998) 611.
- [151] M. Kangas, N. Kumar, E. Harlin, R. Salmi, D.Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5402.
- [152] J.M. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 89.
- [153] P.E. Werner, Treor90, Departement of Structural Chemistry, University of Stockholm, Stockholm, Sweden, 1990.
- [154] A. Boultif, D.J. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987.

-
- [155] CMPR, Brian Toby.
- [156] L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, R. Grosse-Kunstleve, S. Brenner, T. Wessels, *Chimia* 55 (2001) 497.
- [157] R.E. Morris, P.S. Wheatley, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 168 (2007) 375.
- [158] G. Cruciani, notes from the IUCr School of Basic Crystallography, Siena (Italy) 2006.
- [159] W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, eds., 2002 *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford University Press.
- [160] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, eds., *Z. Kristallogr.* 219 (2004) 782.
- [161] H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65.
- [162] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Science Publications, New York, 1996.

The general objective of this thesis is to carry out a systematic study on the influence that the use of combinations of two different organic structure directing agents (SDAs) has on the nature and physico-chemical properties of the obtained zeolite.

Several synthesis strategies have been employed in recent years with the aim of discovering new interesting zeolitic structures. However, all of them involve the use of just one type of organic template molecule as structure directing agent. Besides, bulky organic molecules are preferentially used in an attempt to obtain large-pore structures; however, this probably imposes the necessity of assembling a relatively large number of TO_4 units around the SDA during the nucleation step, what explains the long induction period often observed. In these conditions, the crystallization process may not be energetically favorable, leading to the formation of amorphous materials or, eventually and very often, to mixtures of phases.

In this context, the presence of small organic species in the synthesis gel could assist the crystallization process by promoting the formation of small building units which could be more easily assembled by the bulkier organic SDA. We could imagine this synthesis gel as being a “chemical soup” rich in organic compounds, which could contain eventually inorganic cations as well, from which the zeolite nuclei absorb whatever element that serves them in their continuous growth. In these conditions, a variety of SDA molecules, and therefore a variety of organo-inorganic building units, would be offered to the system, and the most energetically stable zeolite among the possible structures that could be build-up in the presence of these templates would crystallize. The underlying strategy is basically to increase the viable condensation pathways of the silica or aluminosilicate oligomers present in the synthesis medium.

Close examination of the most open zeolite frameworks reveals that many of them are composed by a combination of small cages and larger cavities and/or channels, like FAU, LTA, CHA or PAU topologies, or the more recent SSZ-35 [1], to name a few. However, only small SDA molecules can be accommodated within the small cages, while the usual bulky SDA molecules preferred for the synthesis of large pore materials cannot fit in such small cages.

All these observations lead us to believe that a variety of microporous structures could be obtained by combining bulky SDA and small molecules. It is worth mentioning here that some clathrate hydrates, containing cages of different sizes, also require a combination of small and large molecules to form [2] and, in the field of zeolite synthesis, the structure directing role of fluoride anions [3] and more recently even the role of water entrapped in very small cages has been discussed [4,5].

The specific objective of this thesis is to apply our rationally designed synthesis strategy based on the use of a combination of small molecules with bulkier SDAs with the aim that each one of them plays a specific role in the building-up process of crystal structures: the small cation would promote the formation of cavities while the bulkier one would assemble these cavities to form the structure finally obtained. We will explore the crystallization field of zeolites obtained from synthesis gels with varying Si/Al ratios, as well as the ratios SDA1/SDA2 relative concentration of each of the SDA species), and the total molar concentration of organic species will be kept constant. In order to study the effect of the size of the bulky organic SDA on the zeolite phase that crystallizes, two different bulky SDAs have been employed, having similar molecular structure and different molecular size.

Although the use of a combination of two organic species can be dated back to the earliest times of the discovery of high-silica zeolites or aluminophosphate materials, it has scarcely been applied in the exploration of the synthesis of new zeolite topologies. We thought that this co-templating synthesis strategy could be eventually suitable for obtaining either zeolite materials with complex - and eventually new - structures built-up by the assembly of different channels and cavities, or zeolites with known structure but new properties.

A critical issue for the success of this synthesis strategy is to achieve a delicate balance between both templates, since both molecules cooperate to stabilize the dual-void structures in preference to the ones favored by each template separately.

If any interesting zeolite can be crystallized with the co-structure directing role of two different templates, being each one of them located in different topological elements, we will explore further this synthesis strategy, as it opens new perspectives for influencing and eventually controlling the location of heteroatoms, such as aluminum, in the framework. It would imply the control of the distribution of Brönsted acid sites, as they consist of the protons which balance the negative charge due to the incorporation of aluminum. This is a long-sought objective in zeolite synthesis research, because it would allow zeolite catalysts with an acid-site distribution appropriate for a specific reaction to be designed. The assumption is that each template would affect the location of the aluminum atoms in its vicinity in a nearly independent way; hence, the aluminum sitting could be modified by using different combinations of template molecules. As long as different templates would be occluded in different cavities or channels, this strategy would result in crystals where the aluminum would also be unevenly distributed among the cavities and channels of the zeolite framework.

A key aspect in this synthesis strategy is that the only positive charge available in the synthesis gel to balance the negative charge due to the incorporation of aluminum should come from the organic templates. These are relatively bulky species that cannot fit in certain small void spaces within the framework, and therefore it would in principle restrict the T positions that can be occupied by the aluminum atoms associated to these templates. By contrast, the small size of the inorganic cations frequently added to the synthesis gels allows them to be accommodated almost anywhere within the zeolitic structure, which would imply that the aluminum atoms associated with inorganic cations would have no restrictions in the T sites where they can be sitting, and this would lead to a random distribution of aluminum in the framework.

Because of this, in our attempt to synthesize zeolite crystals with unevenly distributed aluminum among the different cavities of channels, we will carry out the syntheses in the absence of inorganic cations.

To test our hypothesis about the possibility of controlling the acid-site distribution by a wise choice of organic structure directing agents, we designed a scheme for the experimental work which comprises several consecutive steps:

- 1) By employing the co-templating synthesis strategy, look for different combinations of organic templates which are able to crystallize the same zeolite with a complex pore architecture built-up by different structural elements. All the syntheses must be performed under the same experimental conditions, in the absence of inorganic cations, and all the zeolite samples must possess a similar Si/Al ratio (see Chapters 4, 5, 6).
- 2) To study the distribution of aluminum in the framework of the samples obtained with the different combinations of templates to check if they influence the location of this dopant atom. Protons associated with the oxygen atoms bonded to aluminum, which bear the negative charge due to the incorporation of aluminum to the framework, are the responsible for the acidity of zeolites; therefore in this thesis the distribution of these protons will be studied to characterize the acidity of the different samples (Chapter 7).
- 3) If differences in acid-site distribution as a function of the combination of templates employed in each case are observed, we will study if they have an impact on the catalytic behavior of the zeolitic samples (Chapter 9).

- 4) Try to understand which the chemical reasons are for the differences in acid-site distribution, if they exist. As the initial hypothesis is that the distribution of aluminum is presumably determined by the different ability of each organic template to affect the aluminum sitting atoms in its vicinity, we will try to find out which is the location of the organic structure directing agents. X-ray diffraction techniques are very powerful for this purpose, and therefore they will be employed to study selected samples (Chapter 8). The aim here is to try to rationalize the differences in acid-sites distribution based on the location and the chemical nature of the organic templates employed in each case.

References

-
- [1] 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.
- [2] C.A. Koh, Chem. Soc. Rev. 31 (2002) 157.
- [3] L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, Recent Res. Dev. Chem. Sci. 1 (2003) 93.
- [4] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, F. Corá, Chem. Eur. J. 15 (2009) 1478.
- [5] A. Fernandes, M.F. Ribeiro, C. Borges, J.P. Lourenço, J. Rocha, Z. Gabelica, Microporous Mesoporous Mater. 90 (2006) 112.

3. *EXPERIMENTAL PROCEDURE*

3.1 SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ORGANIC STRUCTURE DIRECTING AGENTS

The synthesis of the organic structure directing agents (SDAs) was carried out in two steps. First, the tertiary amine is obtained by alkylation of the corresponding secondary amine with benzyl chloride, and then the quaternary ammonium cation is synthesized by alkylation of the tertiary amine with methyl iodide. The details of the synthesis and purification and characterization of the organic SDAs will be described in this section.

Ua) Synthesis of the tertiary amines

The synthesis of monobenzyl amines (benzylpyrrolidine, bp; and benzylhexamethyleneamine, bhmi) was carried out by alkylation of the corresponding secondary amine (pyrrolidine and hexamethyleneimine, respectively) with benzyl chloride. Benzyl chloride (Sigma-Aldrich, 99 wt.%) was carefully added, drop by drop, to a solution of the secondary amine (50 % molar excess: pyrrolidine, Sigma-Aldrich, 99 wt.%; or hexamethyleneimine, Sigma-Aldrich, 99 wt.%) in ethanol in the presence of potassium carbonate, heating the reaction mixture at 90 °C for 48 h (Figure 3. 1). The molar composition of the reaction mixture was: 1.5 pyrrolidine/hexamethyleneamine : 1,0 benzyl chloride : 1.5 potassium carbonate. After completion of the reaction (monitored by the release of CO₂), the reaction mixture containing the tertiary amine was filtered to remove the inorganic solid residues, and the solid residue was washed with ethanol. The solvent was then removed under vacuum at 60 °C and benzylpyrrolidine or benzylhexamethyleneimine was purified by vacuum distillation (110 °C at a pressure of 17 mmHg, 135-140 °C at a pressure of 17 mmHg, respectively). The purity of the tertiary amine was assessed by thin layer chromatography (hexane/ethyl acetate as solvent) and chemical analysis (in wt%. for benzylpyrrolidine: theoretical values: C: 82.0; N: 8.7; H: 9.3; found: C: 81.5; N: 8.7; H: 9.9; for benzylhexamethyleneimine: theoretical values: C: 81.7; N: 7.4; H: 10.5; found: C: 82.5; N: 7.4; H: 10.1).

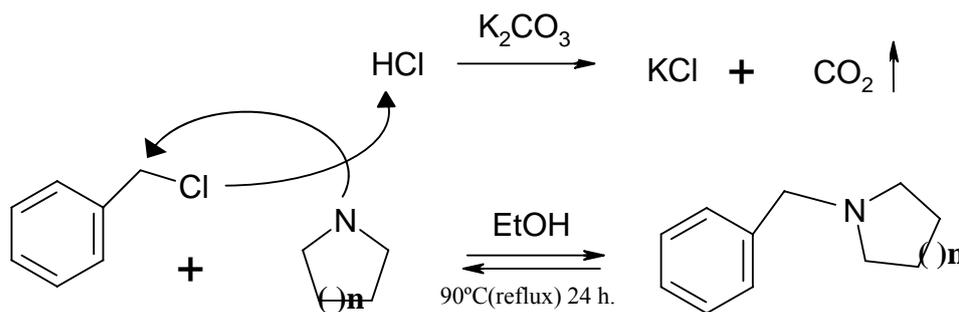


Figure 3. 1. Synthesis of tertiary amines: alkylation of the secondary amine with benzyl chloride in ethanol; (n = 0 for benzylpyrrolidine, n = 2 for benzylhexamethyleneimine).

A detailed example of the synthesis of 73 g of benzylpyrrolidine is described here: 78.2 g of benzyl chloride is added dropwise to a solution of 65.9 g of pyrrolidine (50 % molar excess) in ethanol (200 mL) in a round-bottomed flask. Then, 128.1 g of K₂CO₃ are added and the resulting solution is maintained under magnetic stirring for 48 h at reflux. The tertiary amine was filtered to remove K₂CO₃, and washed with ethanol. Ethanol was then removed under vacuum at 60 °C and 1-benzylpyrrolidine was purified by vacuum distillation (110 °C at 17 mm Hg, 74 % yield).

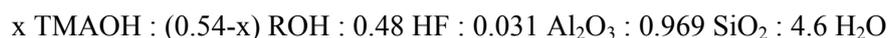
b) Synthesis of the quaternary ammonium cations

The iodide salt of 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium or 1-benzyl-1-methylhexamethylenammonium cation was obtained by methylation of the corresponding tertiary amine with methyl iodide (50% molar excess, Fluka) in ethanol. The reaction mixture was kept in an ice bath for the first 30 min and kept stirring for 5 days at room temperature. Ethanol was then removed under vacuum at 60 °C, and the resulting iodide salt was exhaustively washed with diethyl ether until the resulting liquid was colorless. The molecular structure of the collected honey-colored solid (~ 70 % yield) was determined by chemical analysis (in wt%.: for 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium, theoretical values C: 47.5; N: 4.6; H: 5.9; found: C: 47.3; N: 4.7; H: 5.8; for 1-benzyl-1-methylhexamethylenammonium, theoretical values: C: 51.0; N: 6.4; H: 4.3; found: C: 50.8; N: 6.7; H: 4.2) and ¹³C CP MAS-NMR (the spectra will be shown in Chapters 4 and 5), confirming the identity of the 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium cation (bmp) and 1-benzyl-1-methylhexamethylenammonium cation (bmhmi), respectively. The iodide salt was then converted into the corresponding hydroxide salt (bmpOH or bmhmiOH) by ion exchange through an Amberlyst IRN78 resin (exch. Cap.: 4 meq/g, Supelco), using an excess of resin of four times the stoichiometric quantity. The obtained solution was filtered to remove the resin and titrated with 0.05M HCl (Panreac) using phenolphthalein (Aldrich) as an indicator to signal the completion of the acid-base reaction.

The detailed procedure to obtain 99.4 g of 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium iodide (bmpI) is the following: a solution of 92.9 g of CH₃I (50 % molar excess) in 200 mL of ethanol is prepared in a round-bottomed flask. Then 73.0 g of benzylpyrrolidine is added to the stirred solution and placed in an ice-water bath for ca. 30 min. Then, the reaction mixture is stirred for 5 days at room temperature. The round-bottomed flask is kept protected against light to avoid photodegradation of the resulting quaternary ammonium salt. Ethanol is then removed under vacuum at 60 °C, and the orange solid product obtained is thoroughly washed with diethyl ether until the filtered solvent is colorless. The solid is dried at room temperature (to evaporate ether). BmpI is obtained as a yellow solid (72 % yield). The iodide was converted to the corresponding hydroxide by ion exchange. A 2 M solution of solid bmpI (99.4 g) in water is placed in a PP bottle and 328 g of ion exchange resin is added (four times the stoichiometric quantity). After 3 days stirring at room temperature, the resulting solution was filtered and titrated with 0.05M HCl (Panreac) using phenolphthalein (Aldrich) as indicator. The amount of bmpOH obtained in aqueous solution is 50.7 g (80 % yield). This solution was concentrated by evaporating a part of the water under vacuum at moderate temperature (lower than 55 °C) to prevent bmpOH from degradation. By following this procedure, a 65 wt.% aqueous solution of bmpOH was obtained.

3.2 SYNTHESIS OF THE ZEOLITES

Zeolite products synthesized in fluoride medium were obtained from synthesis gels in which the molar ratio organic/T atoms was kept constant. The molar composition of the synthesis gels for the samples prepared with bmp or bmhmi and TMA was:



where ROH stands for the corresponding hydroxide salt of the bulky SDA cation (bmpOH or bmhmiOH) and x was varied between 0 and 0.54. The molar composition of SiO₂ and Al₂O₃ was varied to yield Si/Al ratios of 15.7, 35, 23 and 11. The molar composition of HF was adjusted in each case to keep the charge balance. For the samples prepared with pyrrolidine and TMA as SDAs, the same molar composition was employed, but substituting bmp or bmhmi cations by pyrrolidine. For the samples prepared in the presence of pyrrolidine as the only SDA the same molar composition was used but with molar ratio pyr:(Si+Al) = 0.54. The sample synthesized in alkaline medium following the conventional procedure, FER1, crystallized from a gel with the following molar composition:



The reagents used were: tetraethylorthosilicate (TEOS, Merck, 98 wt%), aluminum isopropoxide (Fluka, 97 wt%), tetramethylammonium hydroxide (TMAOH Aldrich, 25 wt%

aqueous solution), 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium hydroxide (bmpOH, 65 wt.% solution in water), 1-benzyl-1-methylhexamethylenammonium hydroxide (bmhmiOH, 50 wt.% solution in water) and hydrofluoric acid (HF, Panreac, 48 wt%). The reagents were used without further purification.

The detailed procedure to prepare 58.7 g of gel with bmp and TMA as SDAs, and $x = 0.06$, is the following: 48.0 g of TEOS and 3.0 g of aluminum isopropoxide are added to a solution containing 33.1 g of bmpOH and 5.2 g of TMAOH in a polypropylene flask. The solution is stirred until ethanol and excess water are evaporated (the excess of water is due to the dilution of the bmpOH, which has a lower concentration than that required by the gel composition). Subsequently, 4.7 g of HF are added dropwise. The resulting thick gel was homogenized manually with a spatula (pH ca. 10) and introduced into 20-mL Teflon-lined stainless steel autoclaves which were heated without stirring at 150 °C and autogenous pressure for selected periods of time. The solid products were recovered by filtration, washed first with water, next with ethanol and finally with water again, and dried at room temperature overnight.

3.3 CHARACTERIZATION OF THE ZEOLITE PRODUCTS

The obtained microporous materials were characterized using different physico-chemical techniques: X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, chemical analysis CHN, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, scanning electron microscopy (energy-dispersive X-ray analysis), solid state nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy and nitrogen adsorption. Structural characterization of selected zeolite products was performed by Rietveld refinement of powder X-ray and synchrotron diffraction data.

3.3.1 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

The use of the diffraction of radiation whose wavelength is of the same order of magnitude as the distances between the atoms in zeolite structures (around 1-2 Å) is the most powerful method of studying the long-range order of a particular structure. X-rays are by far the most widely used radiation for this type of work, but neutrons and electrons can also be applied, and each type of radiation has its own particular advantages. For zeolites, the information that can be provided by diffraction techniques range from the relatively simple identification of a known phase from its powder X-ray diffraction “fingerprint” to more advanced refinement and solution techniques to obtain good structural model for a zeolite, or even to solve the structure of a

completely unknown material. This might include the framework and extraframework species, either inorganic cations or organic molecules. Zeolites are often obtained as a crystalline powder composed of tiny crystals, so only powder diffraction techniques will be covered here.

Diffraction from crystals is an interference process that occurs when radiation of wavelength λ interacts with a regular array of points whose interpoint spacing is of the same order of magnitude as λ . For zeolites, the unit cell edge lengths range from $\sim 5 \text{ \AA}$ up to more than 50 \AA . Lattice points can be thought as forming planes, such as those seen in Figure 3. 2. The naming of the planes comes from how many times the unit cell is intersected by any set of planes. For example, for the (110) set of planes, the a unit cell edge axis is intersected once by the planes, as is the b edge. The planes are parallel to the c unit cell edge (perpendicular to the page) and do not intersect it. For the (310) set of planes, the a and b unit cell edges are intersected three times and once, respectively, and the planes are again parallel to c .

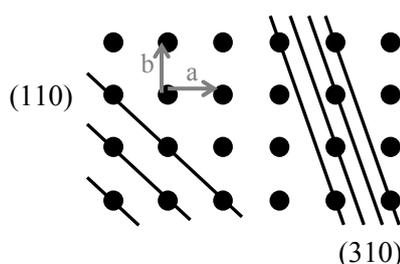


Figure 3. 2. The (110) and (310) sets of lattice planes. The c -direction is perpendicular to the page.

The integers, h , k and l , used to describe these planes, are called Miller indices, and will be used in this thesis, mainly in Chapter 4, to describe the planes of zeolite MCM-22. Each set of planes (hkl) leads to one possible diffraction maximum at a diffraction angle θ (theta), defined by Bragg's law, which relates the angle (θ) of the incident beam, its wavelength (λ) and the distance (d) between lattice planes with Miller indices hkl .

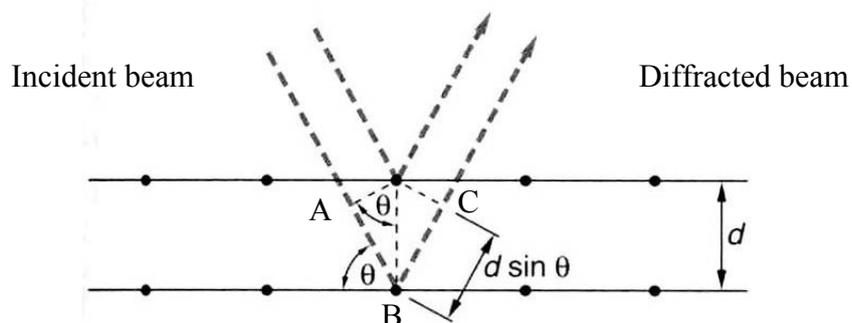


Figure 3. 3. Reflection of radiation from two lattice planes. The perpendicular distance between the two planes is d , and the angle between the incident radiation and the lattice planes is θ .

The lower beam in Figure 3. 3 has to travel an extra distance which is equal to AB + BC, known as the path difference. This extra distance can be rewritten in terms of θ using trigonometry; $AB + BC = 2d \sin \theta$. If the path difference is equal to an integer multiple of the radiation wavelength, lattice planes will reflect the incident beam producing constructive interference (all diffracted beams in phase) as equation 3.1 is satisfied.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta \quad [3.1]$$

where n is an integer number, and the rest of symbols have been defined in the text.

Therefore, when Bragg's law is satisfied, a diffraction maxima occurs, which appears as a peak in the diffraction pattern, at a 2θ angle which depends on the distance between the lattice planes and the wavelength of the radiation employed in the experiment. In a powder diffraction pattern, the intensity of each diffraction peak is represented as a function of the 2θ angles. The position of the diffraction peaks depend on the size and shape of the unit cell. Every crystalline structure has its characteristic diffraction pattern, which is therefore used to identify the zeolitic phase obtained in a synthesis, and also to determine if more than one phase is present in the sample. The XRD patterns of known structure types of zeolites and other microporous materials are compiled in the *Collection of Simulated XRD patterns for Zeolites* [1], as well as in the online database of the International Zeolite Association (IZA) [2].

For large crystals or crystalline morphology that favors a preferred orientation, it has to be assured that all the individual crystals are randomly oriented when analyzed, which can be achieved by careful sample grinding.

The nature of the crystalline phases of the samples synthesized in this thesis has been determined from their X-ray diffraction patterns, recorded in a PANalytical X'Pert PRO-MPD diffractometer (*Unidad de Apoyo a la Investigación (ICP-CSIC)*), using the $K\alpha_{12}$ radiation of copper ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The 2θ range analyzed was 4-40°, with a step size of 0.02° and a counting time of 50 s/step. An automatic divergence slit was used.

For structure analysis, powder diffraction data were collected on the Materials Science Beamline at the Swiss Light Source (SLS) synchrotron facility in Villigen, Switzerland, for sample pirr-TMA-10a [3] and with a laboratory diffractometer in the ETH-Zürich (Stoe STADI P, $CuK\alpha_1$ radiation) for sample pirr-10a. The samples were previously ground in agate mortar and placed in 0.5 and 0.3 mm glass capillaries, respectively, which were spun for better powder averaging. Data collection details are given in Table 3. 1. The Rietveld refinement was performed using the program package XRS-82 [4], and the structure drawings were produced using the program CrystalMaker [5].

Table 3. 1. X-ray data collection parameters for ferrierite samples pyrr-TMA-10a and pyrr-10a.

<i>pyrr-TMA-10a</i>	
Synchrotron facility	SLS
Beamline	Material Science
Diffraction geometry	Debye-Scherrer
Detector	Mythen II Si microstrip
Monochromator	Si 111
Wavelength	1.000 Å
Sample	rotating 0.5 mm capillary
Nominal step size	0.004°2θ
Detector positions	5
Time per pattern	10 s
2θ range	4.5-70°2θ
 <i>pyrr-10a</i>	
Diffractometer	Stoe STADI P
Radiation	CuKα ₁
Sample	rotating 0.3 mm capillary
Step size	0.01°2θ
2θ range	3.0-90°2θ
Counting time	
3-27.6°2θ	1s/step
27.6-50°2θ	5s/step
50-90°2θ	10s/step

3.3.2 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (ATG)

Thermogravimetric analysis consists on the measurement of the weight loss of a material when increasing the temperature. These analyses provide information about of adsorbed species within solid materials, as well as the decomposition and desorption processes of these species. In the case of microporous materials, the species adsorbed within their channels and cavities are mainly water and organic molecules or cations, and also fluoride ions if the synthesis are performed in fluoride medium. Besides, thermogravimetric analysis of calcined zeolite samples allows checking if all the organic species occluded within the zeolitic structure have been completely removed in the calcinations process. The packing values of the organic molecules or cations (SDA/uc, i.e., the number of organic molecules occluded in each unit cell of the zeolite) were calculated with the following expression:

$$SDA/uc = \frac{wt.\%organic / MwSDA}{wt.\%solid / Mwuc} \quad [3.2]$$

where the weight percentage of organic was obtain from the thermogravimetric analysis (weight loss at temperatures between 200 and 900 °C). “Mw SDA” refers to the molecular weight of the

organic molecule or cation employed as SDA, and “Mw u.c.” is the molecular weight of a unit cell of the particular zeolite structure analyzed in each case. For example, for a ferrierite sample, whose unit cell can be expressed as $\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$, the molecular weight would be 2160 g/mol. The molecular weight of the unit cell of the different zeolites obtained in this thesis is summarized in Table 3. 2. The presence of aluminum in the zeolitic framework has not been taken into account to calculate the molecular weight of the unit cell, as the weights of silicon and aluminum are very similar, and the samples have a Si/Al atomic ratio of 15 at least.

Table 3. 2. Molecular weight of the unit cells of each of the zeolitic phases obtained in this thesis.

Zeolite	u.c. composition	Mw
ferrierite	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	2160
beta	$\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$	3840
octadecasil	$\text{Si}_{20}\text{O}_{40}$	1200
RUB-10	$\text{Si}_{36}\text{O}_{72}$	2160
nonasil	$\text{Si}_{88}\text{O}_{176}$	5280

Combinations of two SDA species have been employed in most of the syntheses described in this thesis, and in those cases it is not possible to calculate the packing value of the two species because the thermogravimetric analysis does not allow distinguishing the weight loss which corresponds to each of the SDAs. In these cases, the organic content per unit cell has been calculated as the number of nitrogen atoms per unit cell, which reflects the number of organic molecules or cations, as each one of them contains one atom of nitrogen. The weight percentage of nitrogen obtained from the chemical analysis has been employed for these calculations.

Thermogravimetric analyses have been performed in our laboratory using a Perkin-Elmer TGA7 instrument. Approximately 5 mg of sample was placed in a very small crucible of circular shape, made of platinum, which is kept in the furnace during the analysis. The weight loss is recorded while the sample is heated from 30 to 900 °C, with a heating rate of 20 °C/min, and air flow of 30 mL/min.

3.3.3 CHEMICAL ANALYSIS (CHN)

The organic molecules employed as SDAs are composed mainly of carbon, nitrogen and hydrogen. These elements can be detected and quantified by complete oxidation of the sample, in a flash-combustion, which transforms the organic material into their oxidation products (CO_2 , H_2O , N_2 and SO_2 if sulphur is present). These products are carried in a helium stream to individual infrared sensors, selective to CO_2 , H_2O and SO_2 . Then, these gases are removed to

analyze the nitrogen by differential thermal conductivity. From these measurements, the weight percentages of C, N, S and H can be calculated.

In this thesis, chemical analysis has been employed to characterize the organic molecules synthesized in the laboratory to be used as SDAs, by comparing the obtained wt. % of each element with the theoretical ones. The integrity of the organic species within the zeolitic structures and their resistance to the hydrothermal treatment has also been checked by chemical analysis, by comparing the C/N ratio calculated from the results of the analysis with the theoretical values of the SDA molecules:

$$\frac{C}{N} = \frac{\text{wt. \% C}/12}{\text{wt. \% N}/14} \quad [3.3]$$

It must be taken into account that zeolitic structures with very small windows, specially clathrasils, which possesses windows of only 6 T atoms, can limit the amount of organic able to desorb through these small openings, leading to percentages of C, N and H lower than the actual ones.

These measurements were carried out in the *Servicio Interdepartamental de Investigación (Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid)*, in a LECO CHNS-932 instrument, provided with an AD-4 Perkin-Elmer scale, with a resolution of 0.1 µg.

3.3.4 INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (ICP-AES)

Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) is a multielement analysis technique which permits the determination and quantification of low concentration (up to µg/mL or ppm) of most of the elements. ICP-AES uses the inductively coupled plasma to produce excited atoms or ions that emit electromagnetic radiation at wavelengths characteristic of each particular element. A peristaltic pump delivers an aqueous solution of the sample, previously disaggregated, into a nebulizer, where atomization takes place, and the resulting finely divided droplets are carried into the plasma. The sample immediately collides with the plasma electrons and cations. The emission of the resulting excited atoms is separated into its component wavelengths in an optic system based on a polychromator with an Echelle grating combined with SCD detectors, thus obtaining the emission spectra for the selected lines in each element.

The chemical analysis results shown in this thesis were obtained in a ICP Winlab Optima 3300 DV Perkin-Elmer spectrometer, in the *Unidad de Apoyo a la Investigación (ICP-CSIC)*. The samples were dried at 110 °C. Then they were decomposed by alkaline fusion, in an automatic fusion equipment Claisse model Fluxy-30, using a 50:50 mixture of lithium metaborate and lithium tetraborate. The resulting fused material is dissolved in a 10% nitric acid solution, and it is finally analyzed in the atomic emission spectrometer.

3.3.5 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

Electron microscopy allows to determine the morphology and the size of the zeolite crystals, and also to detect impurities from other phases or amorphous material. Compared to optical microscopy, it offers advantages including high magnification and resolution.

An electron beam generated from an electron gun is focalized through a system of magnetic lenses. When this beam interacts with the sample, different types of radiations are produced, Auger electrons, secondary electrons, backscattered electrons, X-rays, etc. Secondary and backscattered electrons allow visualizing a direct image of the crystals.

The microscope can be equipped with a system for energy-dispersive analysis of X-rays (EDX) which allows performing chemical analyses of determined regions of the crystals up to several microns of diameter. The intensity of backscattered electrons generated by the sample after electron bombardment can be correlated to the atomic number of the elements of the sample. The characteristic X-rays emitted from the sample serve as fingerprints and give elemental information of the samples, including semi-quantitative analysis and spatial distribution of elements.

The sample preparation for SEM consists on the dispersion of a very small amount of sample on a double-faced carbon adhesive paper stuck on the sample holder, and subsequent metallization of the surface with a thin layer of gold, for the characterization of the morphology, or carbon for microanalysis EDX. It is very important to carefully disperse the powder sample before metallization to avoid the formation of aggregates that appears as very brilliant spots in the images, whose shape and size is difficult to determine.

I made the SEM and EDX measurements in a JEOL JSM 6400 Philips XL30 electron microscope, operating at 20 kV, located in the *Centro de Microscopía Luis Brú (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid)*.

3.3.6 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) SPECTROSCOPY

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is based on the measurement of the absorption of electromagnetic radiation in the radio-frequency region of roughly 4 to 900 MHz. In contrast to ultraviolet, visible and infrared absorption, nuclei of atoms rather than outer electrons are involved in the absorption process. This characterization technique studies the interaction of magnetic moment (μ_n) of the atoms with spin quantum number different from zero when they are exposed to an intense magnetic field (B_0). When the nuclei are brought into an external magnetic field B_0 , its magnetic moments become oriented in one of two directions with respect to the field, and the energy difference of a nucleus in these two orientations, or quantum states, is given by $\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$. Transition between energy states can be brought about by absorption or emission of electromagnetic radiation of a frequency ν_0 that corresponds in energy to ΔE . Thus, the frequency of the radiation required to bring about the transition (Larmor frequency, or resonance frequency) is: $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, where B_0 is the intensity of the external magnetic field and γ is the gyromagnetic constant of the nucleus under study. The chemical shift (δ) is the variation in the resonance frequency characteristic of an atom in a determined chemical environment due to the small magnetic fields that are generated by the electrons as they circulate around nuclei. The chemical shift is measured in ppm with respect to a reference compound.

The intensity, shape and position of the signals in the NMR spectrum of the absorbing nuclei are closely related to the molecular structure of the compound under study. Each nucleus is affected by the applied magnetic field, and also by the field created by the surrounding nuclei. In the NMR spectra of liquids, the interactions are averaged because of the continuous and quick movement of the molecules, and therefore sharp and well defined signals are obtained. By contrast, in solid state the mobility is more restricted, and broad signals are observed.

The interactions which are responsible for the line broadening are dipolar couplings (homo and heteronuclear), quadrupolar coupling and anisotropy of the chemical shift. Some techniques have been developed to obtain high resolution NMR spectra of solids, while keeping the information of these interactions, *magic angle spinning (MAS)* and *cross polarization (CP)* among them. The line broadening caused by chemical shift anisotropy results from changes in the chemical shift as a function of the orientation of the molecule, or part of the molecule, with respect to an external magnetic field. Experimentally, line broadening due to chemical shift anisotropy is eliminated by MAS, which involves rotating solid samples rapidly at a frequency greater than 2 kHz in a special sample holder that is maintained at an angle of 57.4 deg with

respect to the applied field. In effect, the solid then acts like a liquid being rotated in the field. Magic angle spinning will be applied in all the NMR spectra showed in this thesis. In the MAS-NMR spectra, side bands appear (spinning side bands) at both higher and lower chemical shift of the signal. These bands will be marked with an asterisk (*) in the spectra shown in this work.

Other further limitation in ^{13}C NMR spectroscopy is the long spin-lattice relaxation time for excited ^{13}C nuclei. The rate at which the sample can be pulsed is dependent upon the relaxation rate. That is, after each excitation pulse, enough time must elapse for the nuclei to return to the equilibrium ground state. Spin-lattice relaxation times for ^{13}C nuclei in solids are often several minutes; thus signal averaging sufficient to give a good spectrum would often require several hours or even days. This problem is overcome by *cross polarization*, a complicated pulsed technique that causes the Larmor frequencies of proton nuclei and ^{13}C nuclei to become identical. Under these conditions, the magnetic fields of the precessing proton nuclei interact with the fields of the ^{13}C nuclei, and the effect is an increase of the intensity of the signals of ^{13}C . Cross polarization was applied in all the ^{13}C NMR spectra shown in this work.

The MAS-NMR spectra were recorded with a Bruker AV 400 WB spectrometer of the *Instituto de Tecnología Química (ITQ, CSIC)*, using a BL7 probe for ^{29}Si and ^{13}C , a BL4 probe for ^{27}Al and a BL2.5 probe for ^{19}F . In the ^{29}Si spectra, pulses of 3.3 μs were used to flip the magnetization, with $3\pi/12$ rad, and delays of 240 s between two consecutive pulses. The CP ^1H to ^{13}C spectra were recorded using pulses of $\pi/2$ rad of 4.5 μs for ^1H , a contact time of 5 ms and delays of 3 s. The ^{29}Si and ^{13}C spectra were recorded while spinning the samples at the magic angle at *ca.* 5.5 kHz. In the ^{27}Al spectra, pulses of $\pi/12$ rad of 1.1 μs and delays of 1 s between two consecutive pulsed were used. These spectra were recorded while spinning the samples at the magic angle at *ca.* 11 kHz. Finally, in the ^{19}F spectra, pulses of $\pi/2$ rad of 4.5 μs and delays of 80 s between two consecutive pulsed were used, while spinning the sample at 20 kHz.

- ^{13}C CP MAS NMR

^{13}C CP MAS NMR spectroscopy will be used to study if the organic species employed as SDAs keep their integrity within the void volume of the zeolite, checking in this way the resistance to the hydrothermal treatment of these organic compounds.

- ^{27}Al MAS NMR

The NMR study of aluminum nuclei will allow identifying the presence of aluminum in different coordination states in the zeolite, as the chemical shifts of tetra-, penta- or hexacoordinated aluminum are significantly different.

- ²⁹Si MAS NMR

²⁹Si MAS NMR spectroscopy will be applied to study the different chemical environments of silicon atoms in the zeolite structure. The chemical shift of the signals of ²⁹Si NMR spectra depend on the T-O-T angle of each particular silicon atom, which makes it possible to identify crystallographically non-equivalent silicon atoms in the framework. In zeolites which contain aluminum replacing silicon atoms in some tetrahedral positions, five silicon chemical environments are possible: Si(OAl)₄, Si(OAl)₃(OSi), Si(OAl)₂(OSi)₂, Si(OAl)(SiO)₃ and Si(OSi)₄. Lippmaa and Engelhardt [6] showed that the signals corresponding to these chemical environments of silicon appear at characteristic ranges, with a shift of ~ 5 ppm between each two consecutive signals.

It is possible to calculate the Si/Al ratio in the zeolite framework from the data resulting from a deconvolution of the ²⁹Si BD MAS NMR spectrum using the following equation:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si(OAl)}_n}}{\sum_{n=0}^4 0.25n I_{\text{Si(OAl)}_n}} \quad [3.4]$$

- ¹⁹F MAS NMR

¹⁹F spectroscopy is a very powerful technique to study the chemical environment of fluoride ions within zeolite frameworks. Characteristic chemical shifts have been found for fluoride occluded in different zeolite cavities [7], and this will be used to try to identify the location of fluoride in some of the zeolite samples synthesized in this work.

3.3.7 INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR)

Infrared spectroscopy is a characterization technique widely employed to identify chemical species, based on the determination of the frequency at which the different functional groups present absorption bands in the infrared spectrum.

In this thesis, infrared spectroscopy has been used to check if the organic SDA molecules are occluded within the zeolite sample and also to characterize the distribution of acid sites of selected samples.

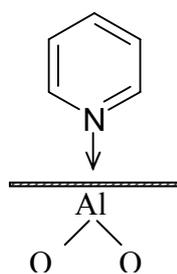
In order to analyze the organic content of as-made samples, transmission FTIR spectra were recorded in our laboratory using a Nicolet 5ZDX FTIR spectrometer provided with an MCT detector. The samples were pressed into 13 mm diameter disks containing ~ 5 mg of as-made

sample and ~ 200 mg of KBr. The spectra were recorded in the 400-4000 cm^{-1} range, at 4 cm^{-1} resolution.

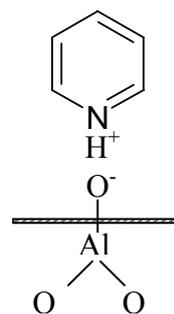
3.3.8 CHARACTERIZATION OF THE ACID SITES DISTRIBUTION BY PYRIDINE ADSORPTION/DESORPTION MONITORED BY INFRARED SPECTROSCOPY

For an understanding of the performance of zeolites as acid catalysts, the determination of the nature and concentration of the acid sites represents a basic set of information. For this purpose, characteristic vibrations of OH groups and adsorbed probe molecules of different basicity, e.g. pyridine, ammonia, acetonitrile, carbon monoxide and paraffins, are generally employed. Among these molecules, pyridine is often applied, as it is able to interact with Brønsted acid sites, which protonate pyridine to form pyridinium ions, and it can also coordinate with Lewis acid sites through its nitrogen atom.

The interaction of pyridine molecules with each one of these acid sites is reflected in the appearance of different bands in the FTIR spectrum, in the region 1400-1650 cm^{-1} , corresponding to different vibration modes of the pyridine ring. These vibration modes possess characteristic vibration frequencies, which depend on the nature of the acid sites interacting with pyridine, and this allows the simultaneous analysis, qualitative and quantitative, of all of them. A schematic representation of the interaction of pyridine with Brønsted and Lewis acid sites is shown in Figure 3. 4, together with the wavenumbers at which their characteristic bands appear in the infrared spectrum.



Pyridine adsorbed on a Lewis acid site.
Characteristic bands: 1625, 1490-1500, 1455 cm^{-1} .



Pyridine adsorbed on a Brønsted acid site.
Characteristic bands: 1635-1640, 1545, 1490 cm^{-1} .

Figure 3. 4. Interaction of pyridine with different acid sites on the zeolite surface.

Apart from the characterization of the nature and concentration of acid sites in a zeolite sample, it is also important to study their distribution in the zeolite framework. In this thesis, we will

study the influence that organic SDA species employed in the synthesis have on the location of aluminum, and consequently, on the distribution of acid sites. We will focus on zeolite ferrierite, whose structure basically consists on 10-ring channels and cavities which are accessible through 8-rings. It has been shown that, under the experimental conditions of our adsorption measurements, pyridine is unable to interact with the acid sites located within the ferrierite cavity, due to the geometric constraints imposed by the 8-ring window which gives access to the cavity. This is an important advantage for the characterization of the acid sites distribution in the ferrierite framework, as it allows to distinguish between the non-accessible acid sites located within the ferrierite cavity, and the more accessible sites located in the 10-ring channel. Therefore, the different ability of pyridine to interact with Brønsted sites depending on their location in the ferrierite framework is the other reason why pyridine was chosen as probe molecule in this thesis, as it will be explained in more detail in Chapter 7.

Transmission FTIR spectra of the samples were recorded in the 400-4000 cm^{-1} range, at 4 cm^{-1} resolution, using a Nicolet 5ZDX FTIR spectrometer, located in our laboratory, provided with an MCT detector. The samples were pressed into self-supporting wafers (ca. 6 mg/cm^2 thickness), placed in a glass cell with CaF_2 windows, and activated in vacuum at 400°C for 8 h. Pyridine adsorption was carried out on activated samples kept at 150°C, and followed in dependence of time. The sample wafer was put in contact with pyridine vapor (8 Torr) at 150°C for a given period of time, subsequently degassed at the same temperature for 30 min, and then the FTIR spectrum was recorded. Pyridine was again dosed into the cell to allow further adsorption of pyridine on the wafer, and the cell was evacuated for 30 min prior to recording the FTIR spectrum. This adsorption procedure was repeated several times in order to obtain a series of FTIR spectra at increasing total contact time of the sample wafer with pyridine. The spectra recorded after pre-treatment and after every pyridine adsorption step were normalized to a sample thickness of 6 mg/cm^2 .

3.3.9 NITROGEN ADSORPTION

The textural properties of the zeolites obtained in the syntheses described in this thesis have been studied by nitrogen adsorption. The adsorption isotherms of relatively inert gases, such as nitrogen or argon, are usually measured at the condensation temperature of the inert gas. They are classified into six groups, according to the IUPAC [8], and the characteristic isotherms of microporous materials belong to type I, in which only monolayer adsorption takes place. From adsorption-desorption measurements, specific surface, pore volume and pore size distribution can be determined.

The specific surface of the materials obtained in this thesis has been determined by applying the BET equation:

$$\frac{1}{V\left(1 - \frac{P_0}{P}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad [3.5]$$

where V is the volume of gas adsorbed, V_m is the volume of gas adsorbed on the monolayer, P_0 is the vapor pressure of the gas, P is the equilibrium pressure (therefore P/P_0 represents the relative pressure) and c is a constant related to the adsorption equilibrium constant.

From the experimental adsorption data, $1/V(1-P_0/P)$ can be represented vs. P/P_0 , and V_m and c can be obtained from the slope and the y-intercept. Then the number of adsorbed molecules per gram of solid (X_m) can be calculated with the ideal gas equation, $P \cdot V_m = X_m \cdot R \cdot T / N$, where N is the Avogadro number. Finally, the surface area per gram of sample can be calculated from the expression:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = X_m \cdot A_m \quad [3.6]$$

where A_m is the area of the zeolite surface occupied by each adsorbate molecule. At liquid nitrogen temperature (-196 °C), the accepted value for A_m is $16.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

The BET method cannot be applied to zeolites, as the concept of multilayer adsorption, which is one of the hypotheses of the model, is not valid in microporous solids. However, it is the most widely applied method to determine the specific surface of zeolites, and it has been used in this thesis, as it can be used as a purely empirical value to compare the porosity of materials of the same kind.

Micropore area and volume can be determined by applying the t -plot method [9]. It consists on representing the volume of adsorbed nitrogen against the t parameter, which represents the statistical thickness of the N_2 multilayer adsorbed on a non-porous surface at a determined relative pressure. The value of t is obtained from the de Boer equation [10]:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [3.7]$$

When the adsorbed volume of a microporous solid is plotted against t , a straight line is obtained, and the y-intercept i , converted into liquid volume, give the micropore volume of the solid:

$$V_{\text{mp}} (\text{cm}^3/\text{g}_{\text{STP}}) = 0.001547 i \quad [3.8]$$

Nitrogen adsorption isotherms were measured in a Micromeritics ASAP 2010 apparatus of the *Unidad de Apoyo a la Investigación (ICP-CSIC)*, at the temperature of liquid nitrogen (-196 °C).

The samples (~ 100 mg) were previously dehydrated in situ at 350 °C in vacuum for 20 hours. The equilibration interval was 60 seconds.

3.4 POST-SYNTHESIS TREATMENTS

All the samples underwent a post-synthesis treatment in order to get their catalytically active form. They were heated in nitrogen flow up to 200 °C and kept at this temperature for 2 hours, followed by a treatment with a flow of oxygen enriched in ozone (60 mL/min, ca. 2 vol.% ozone) at 200 °C to remove, in mild conditions, the organic molecules employed as SDAs. An ECO-5 ozone generator (Salveco Proyectos, S.L.) was employed to produce the ozone-enriched oxygen stream. In the final step prior to their use as catalysts, the samples were heated in an air flow for 2 h up to 550 °C and kept at this temperature for 2 additional hours.

The same treatment in an ozone-enriched stream was applied to remove the organic material occluded within the ferrierite sample synthesized in alkaline medium following the conventional procedure, FER1. The calcined product was subsequently ion-exchanged with a 1 M ammonium chloride solution (Probus, 99.5 wt.%) to eliminate Na⁺ cations, which were substituted by ammonium cations in this process. For this purpose, the zeolite was placed in a round-bottomed flask with the ammonium chloride solution (1g zeolite/100 mL solution) and it was stirred at 80 °C for 8 hours under reflux. The solid was then recovered by filtration and washed exhaustively with deionized water to eliminate chloride and sodium ions. This procedure was repeated twice, maintaining the stirring for 12 and 24 h, respectively. Complete removal of chlorine ions was confirmed by the absence of AgCl (white solid precipitated) when adding silver acetate solution to the filtrate. The sample was dried overnight and calcined in an air atmosphere for 3 h at 350 °C and 3 h at 550 °C to decompose ammonium ions, thus obtaining the zeolite in its proton form.

3.5 CATALYTIC MEASUREMENTS

3.5.1 M-XYLENE ISOMERIZATION

M-xylene was purchased from Scharlau (99%). These experiments were carried out in our laboratory in a differential fixed-bed reactor operating with continuous feed and nitrogen as carrier gas at atmospheric pressure. All the samples were previously activated in air flow (100 ml/min) at 450 °C for 1 hour. Then the flow was changed to N₂ and the temperature decreased to 350 °C; these conditions were kept for 1 additional hour, after which the reaction is performed at the same temperature. In order to obtain conversions of about 5 %, the contact time was

varied, while the molar ratio was fixed at $N_2/m\text{-xylene}=5.3$. The reaction products were analyzed in a Varian 3800 gas chromatograph provided with a flame ionization detector (FID), using a 2 m x 3 mm OD packed column filled with 16% DC-200 methylsilicone and 3 % Bentone 34 on 80–100 mesh ChromosorbW.

The catalytic activity decays with time on stream due to the formation of coke deposits on the zeolite's surface. In order to compare the activity of the catalyst in the absence of deactivation, the initial activity (X_0) was calculated by extrapolating the conversion at time zero of reaction:

$$X_t = X_0 \cdot \exp(-kt^{0.5}), \quad [3.9]$$

where k is the deactivation constant.

3.5.2 N-BUTENE SKELETAL ISOMERIZATION

The transformation of 1-butene was carried out in an automatic fixed-bed stainless steel reactor under the following conditions: 400°C, atmospheric pressure, N_2 /butene molar ratio = 4, weight hourly space velocity (WHSV) = 25 h⁻¹. The catalysts samples ≈ 100 mg (pelletized and sieved to 0.42-0.84 mm.) were previously pre-treated in situ under nitrogen flow for 1 hour at 400 °C. The products were analyzed on-line in a Varian Cp-3880 gas chromatograph provided with a flame ionization detector (F.I.D.), using a capillary column (PLOT Al₂O₃ 50 m x 530 μm). The reaction was prolonged for 48 h, and samples were analyzed at 5 min, then every 25 min in the interval 30 min-360 min, and finally every 2 h to the end of the reaction time. Although 1-butene is the reactant initially introduced into the reactor, *n*-butene (*i.e.*, the sum of all the linear butene isomers 1-butene, *cis*-2-butene and *trans*-2-butene) was considered as the reactant because double-bond migration in 1-butene is significantly faster than skeletal isomerization or any other chemical reaction involving 1-butene.

The conversion of butene and the selectivity and yield to the different products were calculated using the following expressions:

$$\text{Conversion} = [(1\text{-butene})_{\text{feed}} - (n\text{-butene})_{\text{effluent}}] / (1\text{-butene})_{\text{feed}} * 100 \quad [3.10]$$

$$\text{Yield} = (\text{product})_{\text{effluent}} / (1\text{-butene})_{\text{feed}} * 100 \quad [3.11]$$

$$\text{Selectivity} = (\text{product})_{\text{effluent}} / [(1\text{-butene})_{\text{feed}} - (n\text{-butene})_{\text{effluent}}] * 100 \quad [3.12]$$

References

-
- [1] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [2] <http://www.iza-structure.org/databases>

[3]

[4] Ch. Baerlocher, X-ray Rietveld System, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH Zürich, 1982.

[5] CrystalMaker. CrystalMaker Software Ltd., Oxfordshire, UK;
<http://www.crystalmaker.com/>.

[6] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4889.

[7] L.A. Villaescusa, M.A. Cambor, Recent. Res. Devel. Chem. 1 (2003) 93.

[8] S. Brunauer, S.L. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.

[9] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, J. Catal. 3 (1964) 32.

[10] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th.V. Osinga, J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405.

**4. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL
CATION 1-BENCIL-1-
METILHEXAMETILENAMONIO JUNTO CON
TETRAMETILAMONIO**

4.1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la estrategia de síntesis propuesta en nuestro plan de trabajo, iniciamos aquí el estudio sistemático del empleo de combinaciones de cationes como agentes directores de estructura.

Como se comentó en los Objetivos, se seleccionó el catión 1-bencil-1-metilhexametilamonio (será denominado BMHMI en adelante) para emplearlo como catión voluminoso, porque se pensó que debido a su tamaño tendería a favorecer la formación de estructuras de poro medio o grande. De hecho, estudios previos realizados en nuestro laboratorio [1] han demostrado que cuando se emplea este catión como ADE en geles puramente silíceos en medio fluoruro y con bajo contenido en agua, cristaliza la zeolita beta, que es una estructura de poro grande con canales de 12 átomos T. Además, al no poder acomodarse en el interior de pequeñas cavidades zeolíticas, se evita la competencia de este catión voluminoso con el ADE de menor tamaño que se utilice en cada caso.

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos cuando se emplea el catión BMHMI como único ADE en un gel de baja relación Si/Al, para, a continuación, estudiar el efecto de la adición de un segundo ADE de menor tamaño, el tetrametilamonio (TMA). Este catión se ha seleccionado por su marcada tendencia a dirigir la cristalización de pequeñas cavidades zeolíticas. De hecho, desde que se utilizó por primera vez como agente director de estructura en la década de los 60, se han sintetizado más de 17 estructuras con TMA como ADE, la mayoría de las cuáles contiene cavidades. Algunos ejemplos son ZK-4 [2] (tipo estructural **LTA**), que contiene cavidades sodalita; omega [3] (tipo estructural **MAZ**), E [3] (**EAB**) y ofretita [4] (**OFF**), que poseen cavidades gmelinita; y los clatrasiles octadecasil [5] (**AST**) y dodecasil [6] (**MTN**).

Para facilitar la lectura del capítulo, en la Tabla 4. 1. se presenta un resumen de los experimentos que se incluyen en el capítulo, y en la Tabla 4. 2 se resumen los resultados de análisis químico y termogravimétrico de las muestras. Las muestras se denominarán con el nombre del catión o los cationes empleados como agentes directores de estructura en su síntesis, separados por un guión, seguidos por un número que indica los días que ha permanecido el autoclave en la estufa, y una letra, *a* si la temperatura del tratamiento hidrotermal ha sido 150 °C y *b* si ha sido 135 °C. Las muestras calcinadas se denominarán con su nombre original seguido de *qoz*, si se han calcinado en ozono, y *calc* si se han calcinado en aire.

Tabla 4. 1 Resumen de los experimentos realizados en el capítulo 4, empleando el catión BMHMI como único ADE o en combinación con TMA, en geles de composición: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : (0,54-x) BMHMI-OH : x TMA : 4,6 H₂O, para los experimentos con Si/Al = 15,7, donde x = 0 (muestras BMHMI), 0,06 (muestras BMHMI-TMA) ó 0,02 (muestras BMHMI-TMA2). Las muestras BMHMI-TMA-Al.a se obtuvieron a partir de un gel de la misma composición (x = 0,06) pero Si/Al = 11.

Muestra	gel			T (° C)	Producto ^a
	Si/Al	co-ADE/T	pH		
BMHMI-10a	15,7	-	10,5	150	beta
BMHMI-20a	15,7	-		150	beta+NON ^b
BMHMI-30a	15,7	-		150	beta+NON ^b
BMHMI-TMA-20a	15,7	0,06	11,6	150	NON ^b +MCM-22
BMHMI-TMA-20b	15,7	0,06		135	amorfo
BMHMI-TMA-30a	15,7	0,06		150	NON ^b +MCM-22
BMHMI-TMA-30b	15,7	0,06	135	beta+MCM-22	
BMHMI-TMA2-10a	15,7	0,02	10,5	150	beta+NON ^b
BMHMI-TMA2-30a	15,7	0,02		150	NON ^b +beta
BMHMI-TMA2-30b	15,7	0,02		135	beta
BMHMI-TMA-Al.a-20a	11,0	0,06	9,8	150	amorfo
BMHMI-TMA-Al.a-30a	11,0	0,06		150	NON ^b +MCM-22
BMHMI-TMA-Al.a-30b	11,0	0,06		135	amorfo

^a: el producto mayoritario es el que aparece en primer lugar.

^b: nonasil.

Tabla 4. 2. Resultados de análisis químico y termogravimétrico de las muestras del capítulo 4. Entre paréntesis en la columna “C/N” se indica, para las muestras sintetizadas con BMHMI como único ADE, la relación atómica C/N de este catión, que es la que teóricamente deberían tener las muestras si el catión se encuentra intacto.

Muestra	Análisis químico (% p)				ATG	
	C	H	N	C/N	Orgánico (%p) ^a	agua (%p) ^b
BMHMI-10a	12,0	2,1	1,4	10,0 (14)	17,7	1,33
BMHMI-20a	11,9	2,1	1,5	9,4 (14)	17,2	1,38
BMHMI-30a	9,7	2,0	1,3	8,7 (14)	14,5	1,38
BMHMI-TMA-20a	12,7	2,3	1,7	8,9*	13,4	0,56
BMHMI-TMA-30a	5,9	1,6	1,0	7,1*	5,3	0,14
BMHMI-TMA-30b	14,6	2,5	1,7	9,9	21,3	1,03
BMHMI-TMA2-10a	12,4	2,1	1,4	10,0	16,5	1,3
BMHMI-TMA2-30a	9,0	1,7	1,3	8,1*	15,2	1,1
BMHMI-TMA2-30b	14,1	2,2	1,4	11,5	19,6	0,9
BMHMI-TMA-Al.a-30a	12,5	2,3	1,7	8,9	17,7	1,3

*: En estas muestras el contenido orgánico obtenido a partir del análisis químico difiere en más de un 3% del obtenido mediante análisis termogravimétrico.

^a: pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 900 °C en el ATG.

^b: pérdida de peso a temperatura inferior a 200 °C en el ATG.

4.2. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL CATION 1-BENCIL-1-METILHEXAMETILENAMONIO COMO ÚNICO ADE

Una vez obtenido y caracterizado el catión 1-bencil-1-metilhexametilnamonio (Procedimiento Experimental), se estudio su efecto director de estructura en la síntesis de zeolitas preparadas a partir de geles de composición: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : 0,54 BMHMIOH : 4,6 H₂O, donde BMHMIOH se refiere al hidróxido del catión BMHMI. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4. 1.

Los difractogramas de los sólidos obtenidos se presentan en la Figura 4. 1. El sólido obtenido a diez días de tratamiento hidrotérmal (muestra BMHMI-10a) presenta el patrón de difracción característico de la zeolita beta (estructura tipo **BEA**). La estructura de la zeolita beta se ha descrito como un intercrecimiento desordenado de varios polimorfos que contienen sistemas tridimensionales de canales interconectados de anillos de 12 tetraedros ($6,6 \times 6,7 \text{ \AA}$ y $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$) [7,8]. En el apartado 1.1.6 de la Introducción, en el que se describen todas las estructuras obtenidas en este trabajo, se hace una descripción más detallada de la estructura de esta zeolita. Los picos del difractograma son anchos, como siempre ocurre con los difractogramas de zeolita beta, debido a la existencia de intercrecimientos en la estructura. En la región de $2\theta = 8^\circ$ aparece un único pico muy ancho, en lugar de los dos picos solapados que suelen aparecer, y cuyas intensidades relativas dan una idea de la proporción de polimorfos A y B en la muestra. Lo mismo sucede con el pico a $22,4^\circ$, y tampoco tras la calcinación se observan picos más definidos (Figura 4. 2.), de manera que es difícil saber a partir de este difractograma cuál de los posibles polimorfos de beta predomina en esta muestra.

A un tiempo de cristalización más largo (20 días) se obtiene también beta, aunque aparecen picos de muy baja intensidad que corresponden a la fase nonasil (tipo estructural **NON**), resuelta por Marler y col. [9]. La formación de esta fase se confirma con el difractograma del sólido obtenido tras 30 días de cristalización, en el que se observan claramente las reflexiones características de nonasil. La estructura de este clatrasil contiene tres tipos de cajas: la caja [5⁴6⁴], la caja [4¹5⁸] y la caja [5⁸6¹²]; esta última es la única que puede albergar especies orgánicas, pues las otras dos tienen un volumen demasiado pequeño para ello. Para una descripción más detallada de la estructura, ver el apartado 1.1.6 de la Introducción.

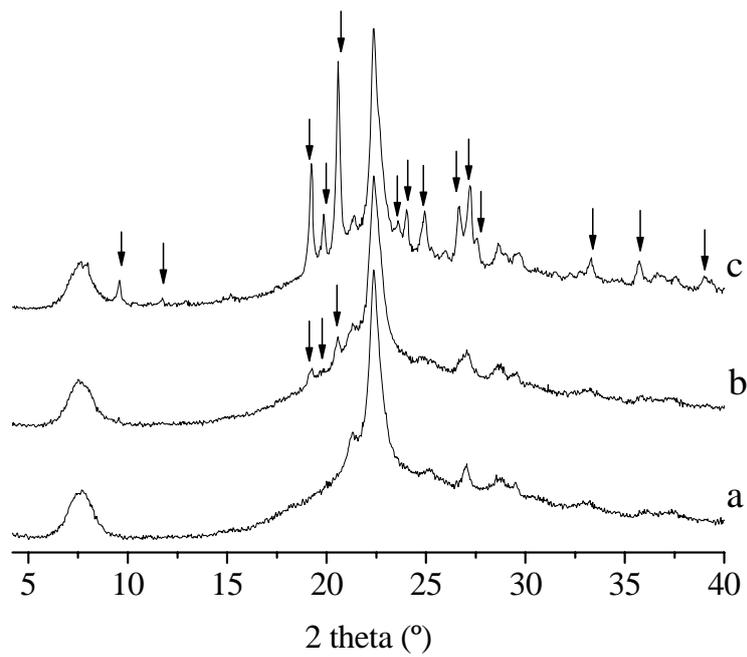


Figura 4. 1. Difractogramas de las muestras BMHMI obtenidas a 150 °C tras 10 (a), 20 (b) y 30 (c) días de calentamiento. Los picos marcados con una flecha corresponden a nonasil.

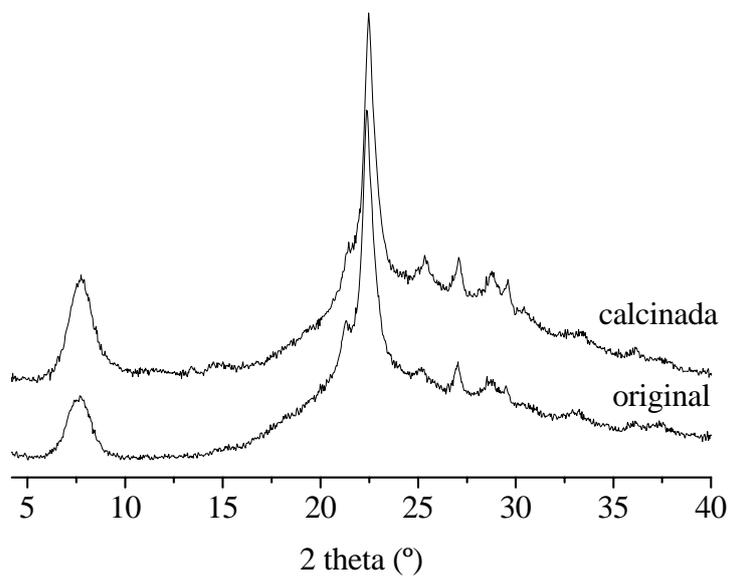


Figura 4. 2. Difractogramas de las muestra BMHMI-10a antes y después de la calcinación.

El contenido orgánico de los sólidos se determinó mediante análisis químico de C, H, y N, y análisis termogravimétrico (Figura 4. 3. y Tabla 4. 2.).

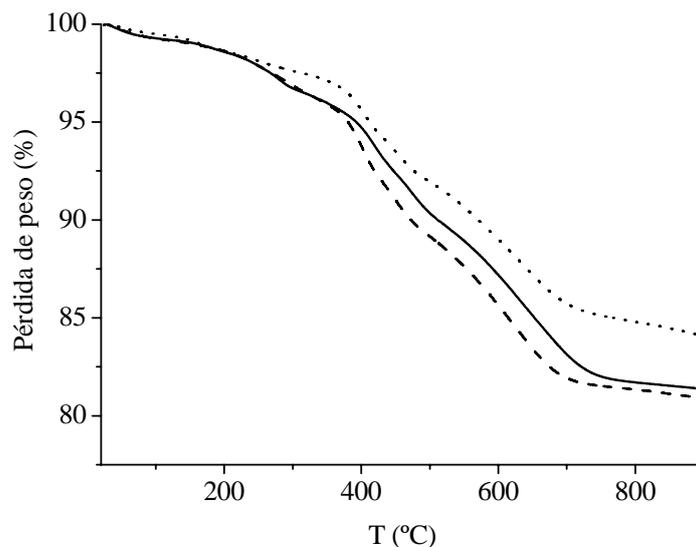


Figura 4. 3. ATG de las muestras BMHMI obtenidas a 150 °C tras 10 (línea de trazos), 20 (línea punteada) y 30 (línea continua) días de calentamiento.

La pérdida de peso se produce en tres etapas, la primera, hasta 200 °C, corresponde a agua, y las dos siguientes, hacia 400 y 600 °C se han asignado a la desorción del catión BMHMI o a fragmentos procedentes de su degradación térmica. No obstante, el calentamiento de las muestras durante el análisis termogravimétrico puede provocar, simultáneamente a la desorción de las especies orgánicas, la condensación de los silanoles Si-OH que pueda contener la estructura, y por tanto la pérdida de peso a $T > 200$ °C puede incluir agua procedente de esta condensación, además de las especies orgánicas. Así, el valor de pérdida de peso a $T > 200$ °C, asignado a las especies orgánicas, puede estar ligeramente sobreestimado, sobre todo en estructuras con elevada concentración de defectos de red tipo Si-OH, y especialmente en aquellas que cristalizan como materiales laminares, que contienen este tipo de defectos en toda la superficie de la lámina. La pérdida de peso total de estos sólidos es del 16-19 %, del cuál aproximadamente un 1,4 % corresponde a agua adsorbida en la zeolita mientras que un 15-18 % corresponde a materia orgánica (considerando la pérdida de peso que tiene lugar entre 200 y 900 °C). A partir de estos resultados se puede calcular el empaquetamiento de especies orgánicas en el interior de la estructura **BEA** (sólo para el caso en el que se obtiene como fase pura, muestra BMHMI-10a), es decir, el número de cationes BMHMI que se encuentran en cada celda unidad de la zeolita. Se obtuvo un empaquetamiento de 3,9 cationes por celda unidad de beta, utilizando para este cálculo una celda unidad de 64 T, como corresponde a los polimorfos A y B. Este valor es superior al obtenido a partir de los resultados de análisis elemental, que es de 3,4 cationes BMHMI por celda unidad, lo que se debe, probablemente, a una combustión incompleta de la materia orgánica en el análisis químico elemental. De hecho, la relación C/N,

calculada a partir de los resultados de análisis elemental, es sólo de 10, inferior a del catión BMHMI ($C/N = 14$), a pesar de que se encuentra intacto en el interior de la estructura beta, como muestra el espectro de ^{13}C RMN que se analizará más adelante.

En zeolita beta puramente silíceo obtenida también en medio fluoruro con el catión BMHMI como ADE se ha encontrado un contenido en orgánico ligeramente superior, de 4 BMHMI/cu [10].

El ADE más utilizado para obtener zeolita beta, pura sílice o como aluminosilicato, es el catión tetraetilamonio (TEA), tanto en medio fluoruro como en medio alcalino en presencia de sodio. La pérdida de peso de zeolita beta preparada con (TEA) es similar a la de la muestra BMHMI-10a, aproximadamente un 20 %, con ligeras variaciones según el contenido en aluminio en cada caso. Esto corresponde a un empaquetamiento de aproximadamente 6,2 TEA/cu [11]. El número de cationes por celda unidad de beta no se puede comparar directamente con el encontrado para la muestra BMHMI-10, dada la diferencia de tamaños entre los cationes TEA y BMHMI. Para poder comparar el empaquetamiento de las especies orgánicas, calcularemos la suma de átomos de C y N ocluidos por celda unidad en cada caso. El TEA contiene 8 átomos de C y 1 átomo de N, mientras que el BMHMI contiene 14 C y 1 N. Así, se obtiene un valor de $(C + N) \sim 54,6$ para la muestra BMHMI-10a, mientras que para las muestras preparadas con TEA se obtiene $(C + N) \sim 55,8$, de manera que en ambos casos las especies orgánicas “lleen” el volumen vacío de los canales de beta de forma similar. La zeolita beta puramente silíceo se ha obtenido también en presencia de dibencildimetilamonio como ADE, en medio fluoruro [12]. El contenido en orgánico de esta muestra es de 4 ADE/cu, y teniendo en cuenta que este catión tiene 16 átomos de C y 1 átomo de N, este valor equivale a $(C + N) \sim 68$, superior al de la muestra BMHMI-10a. Un empaquetamiento similar se encontró al emplear el catión 1-bencil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) (6 átomos de C y 2 átomos de N) en la síntesis de beta como borosilicato, con 8,1 cationes DABCO por celda unidad, equivalente a $(C + N) \sim 64,8$ [13].

La relación molar Si/Al de esta muestra, obtenida mediante ICP-AES, es de 17,4, que equivale a 3,5 átomos de Al por celda unidad de beta, ligeramente inferior al número de cationes BMHMI por celda unidad, lo que indica que prácticamente todos los cationes orgánicos están compensando la carga negativa generada por la incorporación de Al a la red, y una pequeña parte de los cationes (alrededor de un 10%) estarán compensados por el fluoruro.

La presencia del catión BMHMI en la zeolita, resistiendo el tratamiento hidrotérmico, se estudió mediante espectroscopía de ^{13}C -CP-MAS-NMR. En la Figura 4. 4 se presenta el espectro de la

muestra BMHMI-10a, la única en la que se obtiene zeolita beta como fase pura, junto con el correspondiente al catión BMHMI, en forma de yoduro, para poder comparar las señales. El espectro de la muestra presenta una señal ancha entre 125 y 135 ppm (respecto de TMS) debida a los átomos de C del anillo aromático; las señales que aparecen entre 55 y 20 ppm (55, 27 y 22 ppm) corresponden a los metilenos del anillo de hexametiliminina, en concreto al metileno enlazado al nitrógeno (α), al metileno en β respecto del átomo de N y al metileno unido a este último, respectivamente. La señal asignada al metilo unido al átomo de N aparece a 50 ppm. Finalmente, la señal a 67 ppm corresponde al metileno puente entre el anillo de hexametiliminina y el anillo aromático [14]. Existen algunas diferencias entre el espectro del catión y el de la muestra. Por ejemplo, la señal que corresponde al metileno en α del anillo de hexametiliminina (b) es más definida en la muestra zeolítica y aparece a un desplazamiento químico ligeramente inferior, mientras que la señal asociada al metilo (a) es más definida en el espectro del catión. A pesar de estas diferencias, se puede observar que todas las señales del catión BMHMI (Figura 4. 4, línea superior) están presentes en el espectro de la muestra BMHMI-10a, lo que confirma que el catión resiste el tratamiento hidrotérmico y se encuentra intacto en el interior de la estructura zeolítica. Sin embargo, los resultados de análisis químico de CHN indican que la relación C/N del sólido es de 10 (ver Tabla 4. 2), inferior a 14, que es la que correspondería a este catión. Esto sugiere que en el análisis químico no se produce una combustión completa de toda la materia orgánica ocluida en el interior de la zeolita. De hecho, la suma del contenido en C, H y N es más de un 2% inferior al contenido en orgánico determinado por análisis termogravimétrico, lo cual también explicaría que el número de cationes BMHMI por celda unidad calculado a partir de los datos de ATG sea inferior al obtenido a partir de los resultados de análisis químico. Esta posible combustión incompleta durante la medida del análisis químico habrá de tenerse en cuenta al estudiar mediante esta técnica la integridad del catión BMHMI en el interior del resto de zeolitas. Por ello se considerará que, con una relación C/N alrededor de 10, aunque sea inferior a 14, es posible que el catión se encuentre intacto tras el tratamiento hidrotermal.

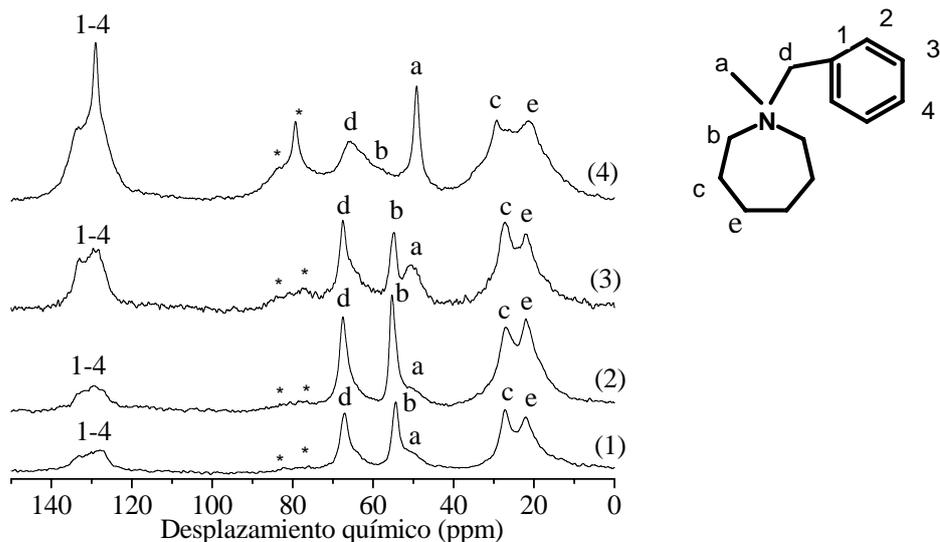


Figura 4. 4. Espectros de RMN de ^{13}C de las muestras BMHMI-10a (1), BMHMI-TMA2-30a (2), BMHMI-TMA2-30b (3) y del catión BMHMI (4). Las bandas marcadas con un asterisco son bandas de rotación.

4.3. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE LOS CATIONES 1-BENCIL-1-METILHEXAMETILENAMONIO Y TETRAMETILAMONIO

En el estudio del efecto director de estructura del catión BMHMI cuando se emplea como único ADE, se ha observado la capacidad de este catión para dirigir la formación de la zeolita beta, lo que indica su tendencia a dirigir estructuras zeolíticas de poro grande. De esta manera tendríamos el primer requisito para obtener una estructura interesante del tipo de las que se comentaron al principio, pues tendría baja densidad de red. En este punto, para tratar de favorecer la formación de cavidades, se inicia el estudio del empleo del catión BMHMI combinado con una especie química de menor tamaño como agentes directores de estructura en las mismas condiciones de síntesis que las empleadas cuando se utiliza BMHMI como único ADE. Para ello, se empleó el catión tetrametilamonio (se abreviará como TMA en adelante), pues se sabe que dirige la formación de pequeñas cavidades zeolíticas. De hecho, como se comentó en la introducción a este capítulo, se han sintetizado numerosas zeolitas que contienen cavidades en su estructura empleando TMA como ADE. En algunos casos, se ha determinado que el TMA se encuentra ocluido en las cavidades de diversas redes zeolíticas mediante ^{13}C MAS RMN, como en ZK-4 [15], ofretita [16] y SAPO-37 [17].

La composición del gel de síntesis preparado con BMHMI más TMA como ADEs es: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : 0,48 BMHMIOH : 0,06 TMAOH : 4,6 H₂O. Esta composición es la misma que se empleó en los experimentos con BMHMI como único ADE, excepto para los compuestos orgánicos. Como ya se comentó, en todos los experimentos de esta memoria se ha empleado una concentración total de orgánico constante en los geles de síntesis, por lo que en este caso, al añadir TMA al gel que contiene BMHMI (0,06 TMA en composición molar) se ha disminuido la cantidad de BMHMI a 0,48 en proporción molar de forma que la concentración total de especies orgánicas en el gel se mantiene constante (0,54 molar) respecto del experimento en el que se emplea BMHMI como único ADE. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4. 1.

Los difractogramas de los sólidos obtenidos empleando BMHMI más TMA como agentes directores de estructura se muestran en la Figura 4. 5.

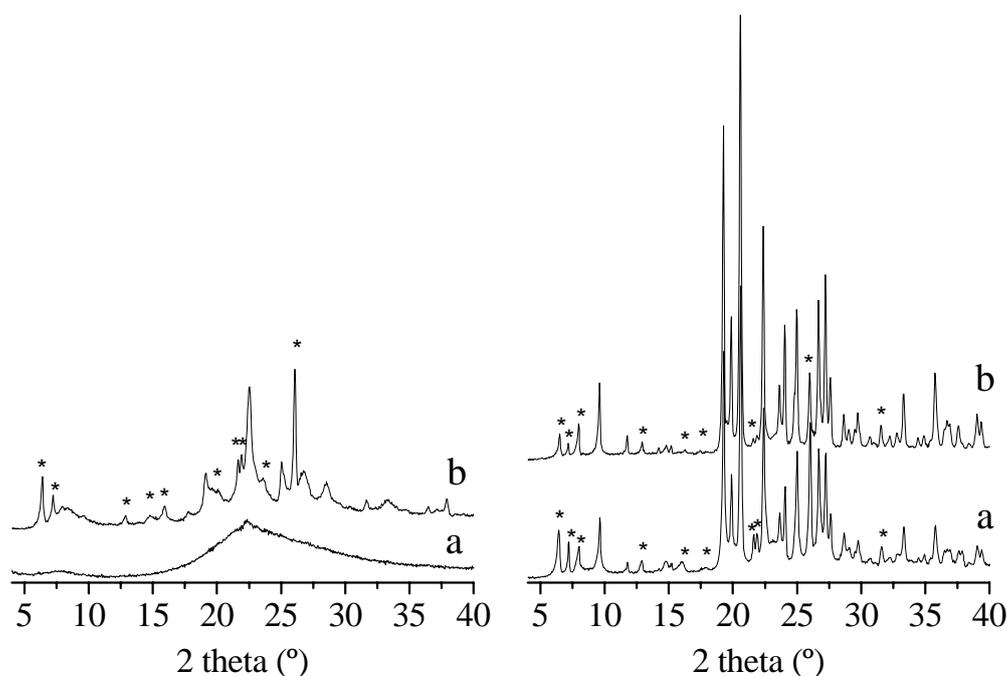


Figura 4. 5. Izquierda: difractogramas de las muestras obtenidas a 135 °C tras 20 días (BMHMI-TMA-20b) (a) y 30 días (BMHMI-TMA-30b) (b). Derecha: difractogramas de las muestras obtenidas a 150 °C tras 20 días (BMHMI-TMA-20a) (a) y 30 días (BMHMI-TMA-30a) (b). Los picos marcados con un asterisco corresponden a MCM-22.

La muestra obtenida tras 20 días de tratamiento hidrotérmal a 150 °C (BMHMI-TMA-20a) presenta las reflexiones características de la fase nonasil, y también reflexiones que no corresponden a esta fase, marcados con un asterisco en la Figura 4. 5. El pico a $2\theta = 26^\circ$ tiene una intensidad superior, en relación con el resto de picos, a la que correspondería a nonasil. Además, se observa un pico a ángulo bajo ($2\theta = 3,22^\circ$, ver Figura 4. 6), que sugiere que se trata

de una fase abierta o de baja densidad de red. Estos picos son característicos de la fase MCM-22(P), el precursor laminar de MCM-22 (código estructural **MWW**).

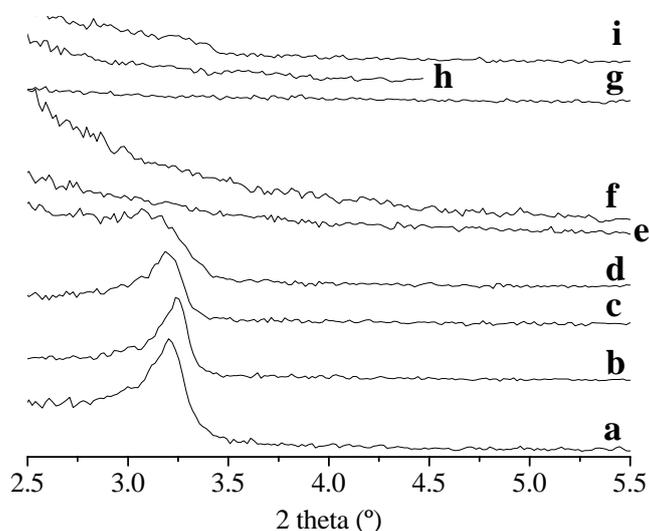


Figura 4. 6. Región de ángulo bajo de los difractogramas de las muestras BMHMI-TMA-30b (a), BMHMI-TMA-30a (b), BMHMI-TMA-20a (c), BMHMI-TMA-Al.a-30a (d), BMHMI-TMA2-11a (e), BMHMI-TMA2-30a (f), BMHMI-TMA-20aqoz (g), BMHMI-TMA-30bqoz (h), BMHMI-TMA-Al.a-30aqoz (i). Solo las muestras originales (sin calcinar) que contienen MCM-22 presentan pico a ángulo bajo ($2\theta \sim 3,2^\circ$).

Existen varias zeolitas con estructura **MWW**, como se comentó en el apartado 1.1.5 de la Introducción, algunas de ellas con difractogramas muy similares, como SSZ-25, MCM-22, MCM-49 y MCM-56. Las dos últimas sí presentan algunas diferencias claras, por ejemplo la MCM-56 tiene picos más anchos y con menor resolución que MCM-22(P), en particular en las regiones $7-10^\circ$ y $20-25^\circ$ muestra un único pico muy ancho [18]. En nuestro caso, sí se distinguen claramente dos picos en la región $7-10^\circ$, lo que indica que no tenemos MCM-56. Asumiendo la simetría hexagonal de la zeolita MCM-22 (el precursor calcinado) [19], los picos $3,22^\circ$, $6,40^\circ$, $7,20^\circ$, $7,98^\circ$ y 26° , que suele ser el más intenso en MCM-22, corresponden a los planos 001, 002, 100, 101 y 310, respectivamente. En el caso de la zeolita MCM-49, que se obtiene directamente con la estructura de MCM-22 (el material totalmente condensado) sin necesidad de calcinar, el pico (002) aparece a aproximadamente $2\theta = 7^\circ$. En cambio, en el difractograma de la Figura 4. 5 el pico (002) aparece a menor ángulo 2θ (aproximadamente $6,40^\circ$), correspondiente a un mayor espaciado entre las láminas **MWW** y, por tanto, se trata de un material de la familia **MWW** cuya estructura no está completamente condensada, probablemente MCM-22(P). Los espaciados interplanares y parámetros de celda de las muestras obtenidas se calcularán posteriormente y se resumen en la Tabla 4. 3.

El difractograma de MCM-22(P) presenta picos estrechos y otros anchos, especialmente en 20° y en la región $20-25^\circ$. En la muestra BMHMI-TMA-20a, el solapamiento de estos picos con el conjunto de tres picos característico de nonasil alrededor de $2\theta = 20^\circ$, hace que los picos de esta fase aparezcan en general menos definidos que lo que correspondería a nonasil puro. Al aumentar el tiempo de cristalización a 30 días, se observa un aumento en la intensidad de todos los picos de la fase nonasil y una disminución de la intensidad de los picos de MCM-22(P). Además, los picos de la región $20-25^\circ$ están más definidos, lo que sugiere que en esta muestra la proporción de nonasil es mayor que en la obtenida a 20 días. La densidad de red de MCM-22(P) ha de ser inferior a la del material totalmente condensado, MCM-22 (16,5) y por tanto muy inferior a la de nonasil (19,3), de manera que el mayor volumen vacío de MCM-22(P) le permite albergar una mayor cantidad de materia orgánica. La cristalización de nonasil a expensas de MCM-22(P) a tiempos de síntesis más largos obedece a la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas, según la cual las estructuras zeolíticas, que son fases metaestables, se disuelven y transforman en otras de mayor densidad de red y estabilidad al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico [20]. En cuanto a los experimentos realizados a baja temperatura (135°C), se observa que la muestra obtenida tras 20 días es un sólido amorfo, poniendo de manifiesto la menor velocidad a la que se produce el proceso de cristalización cuando se disminuye la temperatura del tratamiento hidrotermal. El sólido obtenido tras 30 días presenta un difractograma que contiene las principales reflexiones de la zeolita beta, con un pico ancho a $2\theta = 8,1^\circ$ y otro a $2\theta = 22,5^\circ$. En este difractograma no se observan picos de nonasil. Sin embargo, sí se observan los picos que aparecían en el difractograma de las muestras obtenidas a 150°C (BMHMI-TMA-20a y 30a) correspondientes a MCM-22(P). Es decir, se obtiene una mezcla de beta y MCM-22.

En las Figura 4. 7 y Figura 4. 8 se presenta el patrón de difracción de las muestras BMHMI-TMA-20a y 30b calcinadas, comparándolo con el de las muestras originales. Se observan diferencias claras en la posición de algunos de los picos, como se ha descrito para esta zeolita [21] y para otra de la familia MWW, la SSZ-25 [22], debido a la unión de las capas del material laminar a través de enlaces T-O-T por condensación de los grupos Si-OH en posición T1 para dar lugar a la estructura tridimensional, según el mecanismo descrito para MCM-22 [19]. El pico (001) desaparece al calcinar, como se ha descrito en la bibliografía [23,24], y se observa un desplazamiento de los picos cuyo índice de Miller "l" no es cero a mayores ángulos 2θ . Estos picos son los que se ven afectados por el acercamiento de las láminas, que se aproximan entre ellas en la dirección del eje *c*. A causa de la disminución del espacio interlaminar, disminuye también el parámetro de celda *c*, y, en consecuencia, se observa el desplazamiento de estos picos a ángulos 2θ más altos en el difractograma de las muestras

calcinadas. Este desplazamiento se observa claramente en la reflexión (002). Por ejemplo, la reflexión (002) se desplaza 0,7 grados, de 6,41° a 7,16° en la muestra obtenida a 20 días y alta temperatura y 0,8° en la muestra obtenida a 30 días y temperatura baja (ver Tabla 4. 3). Es interesante observar que los picos $hk0$, por ejemplo el (100) ($2\theta \sim 7,2^\circ$) y el 310 ($2\theta \sim 26^\circ$), no varían de posición con la calcinación, lo que indica que la estructura bidimensional de los planos que constituyen las láminas MWW no se ve modificada, y el parámetro a (igual al b por tratarse de simetría hexagonal) permanece constante tras calcinar. En ocasiones, al desplazarse a ángulos 2θ más altos el pico (002), llega incluso a solaparse con el (100) en las muestras calcinadas, como se puede observar en la Figura 4. 7 y en la Tabla 4. 3.

En la muestra BMHMI-TMA-30b se aprecian mejor los picos de MCM-22 que en la BMHMI-TMA-20a porque en este caso no están los picos de nonasil. Sin embargo, no se aprecia el aumento de resolución de los picos en la zona 20-25° que generalmente se observa al calcinar MCM-22(P) [25], debido al solapamiento con un pico ancho de beta.

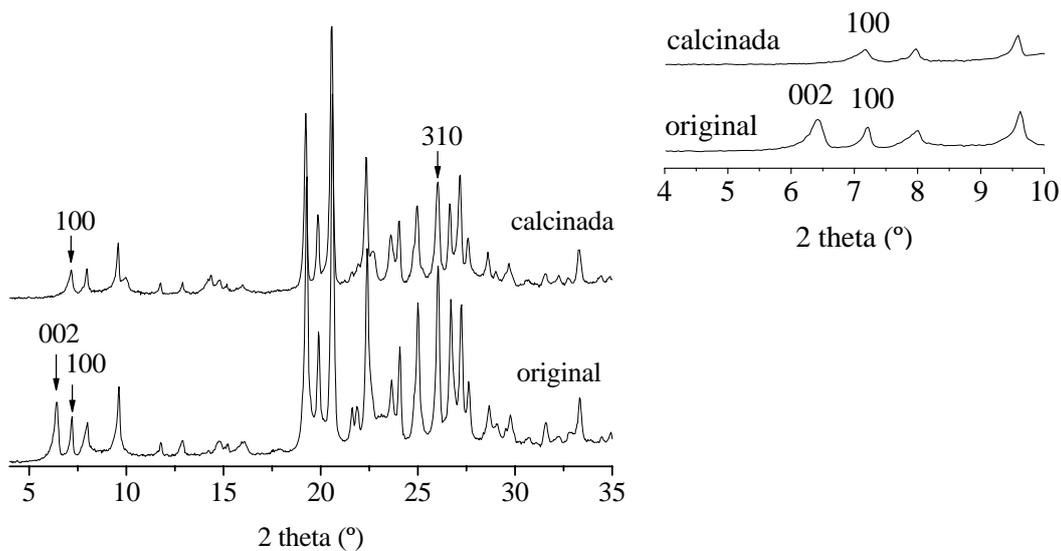


Figura 4. 7. Difractogramas de la muestra BMHMI-TMA-20a original y calcinada, y ampliación de la región 4-10 ° para mostrar el desplazamiento de los picos cuyo índice ele no es cero al calcinar, debido al acercamiento de las láminas MWW.

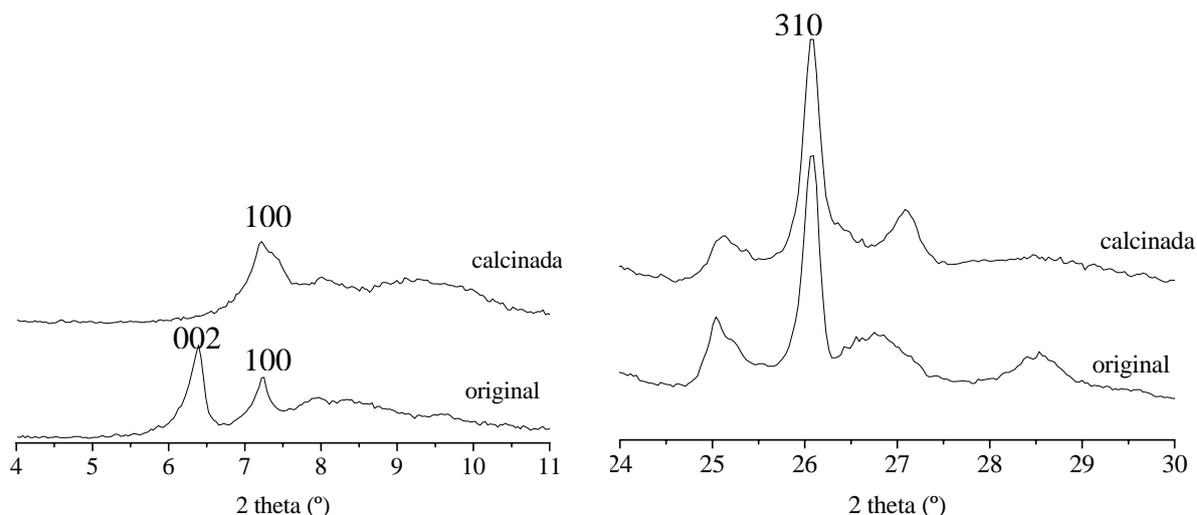


Figura 4. 8. Dos regiones de los difractogramas de la muestra BMHMI-TMA-30b original y calcinada para mostrar el desplazamiento de los picos cuyo índice *ele* no es cero al calcinar, debido al acercamiento de las láminas MWW.

Considerando que la fase MCM-22 tiene simetría hexagonal y que por tanto la relación entre el espaciado interplanar y los valores de los parámetros de celda *a*, *b* y *c* viene dada por la ecuación [4.1], se han calculado dichos parámetros para las muestras antes y después de calcinar. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4. 4.

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3 * (h^2 + hk + k^2) / a^2 + l^2/c^2 \quad [4.1]$$

donde *d_{hkl}*: espacio interplanar de los planos (*hkl*)

a y *c*: parámetros de celda

h, k, l: índices de Miller

Tabla 4. 3. Posición de los picos (002), (001) y (100) en muestras seleccionadas, originales y calcinadas (las muestras BMHMI-TMA-Al.a corresponden al apartado 4.3.2).

Muestra	(002)	(001)	(100)
BMHMI-TMA-20a	6,41	3,22	7,20
BMHMI-TMA-20aqoz	7,16	-	7,16
BMHMI-TMA-30b	6,40	3,21	7,16
BMHMI-TMA-30bqoz	7,20	-	7,20
BMHMI-TMA-Al.a-30a	6,36	3,17	7,16
BMHMI-TMA-Al.a-30aqoz	6,71	-	7,17
BMHMI-TMA-30a	6,49	3,23	7,16

Tabla 4. 4. Parámetros de celda *a* y *c* (al tratarse de simetría hexagonal, *b* = *a*) calculados a partir del espaciado interplanar *d* correspondiente a las reflexiones (002), (001) y (100), y disminución de *c* al calcinar las muestras (las muestras BMHMI-TMA-Al.a corresponden al apartado 4.3.2).

Muestra	c ₀₀₂ (Å)	c ₀₀₁ (Å)	a ₁₀₀ (Å)	Δc (Å)
BMHMI-TMA-20a	27,47	27,45	14,18	2,79
BMHMI-TMA-20a _{qoz}	24,68	-	14,25	
BMHMI-TMA-30b	27,63	27,54	14,12	3,09
BMHMI-TMA-30b _{qoz}	24,54	-	14,17	
BMHMI-TMA-Al.a-30a	27,78	27,83	14,26	3,05
BMHMI-TMA-Al.a-30a _{qoz}	24,73	-	14,28	
BMHMI-TMA-30a	27,25	27,22	14,25	

El parámetro de celda a no varía con la calcinación, como se comentó anteriormente, y es similar al de otras muestras de MCM-22 indexadas en la bibliografía (ver Tabla 4. 5). La disminución del parámetro c al calcinar, (Δc), de unos 2,9 Å, es casi 1 Å mayor que el descrito en la bibliografía, debido a que el parámetro c de las muestras originales es mayor que las de la bibliografía (alrededor de 0,8 Å), mientras que el c de las muestras calcinadas es ligeramente menor. El parámetro c coincide con el espaciado interplanar d_{001} , de manera que la disminución del parámetro c al calcinar indica la variación de la distancia interlaminar del precursor no condensado MCM-22(P) ($\Delta d = \Delta c$). Esta distancia, aunque es mayor que en las muestras de MCM-22 de la bibliografía, es no obstante similar a la de otros materiales laminares que condensan para formar redes zeolíticas tridimensionales, como la preferrierita, cuya distancia interlaminar es de hasta 3,7 Å [26,27].

Tabla 4. 5. Variación de los parámetros de celda de la fase MCM-22 con la calcinación según referencias bibliográficas.

original		calcinada		Ref.
a	c	a	c	
-	26,93	-	25,09	P. Wu y col., JACS 130 (2008) 8178.
14,27	26,80	14,25	25,19	S.L. Lawton y col., J. Phys. Chem. 100 (1996) 3788.
14,27	27,1	14,25	25,11	"
14,26	26,9	14,26	25,12	"
14,26	26,7	14,27	25,16	"
14,26	26,6	14,26	25,16	"
-		14,21*	24,95*	M.A. Cambor y col., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 44.
-		14,11	24,88	M.E. Leonowicz y col., Science 264 (1994) 1910.
-		14,43	24,8	D.L. Dorset y col., Acta Cryst. A61 (2005) 516.

* forma puramente silíceica (ITQ-1)

El contenido en materia orgánica de la muestra BMHMI-TMA-30a es inferior al de la muestra obtenida a menor tiempo, BMHMI-TMA-20a (ver Figura 4. 9). Este menor contenido orgánico al aumentar el tiempo de cristalización sugiere un aumento de la proporción nonasil/MCM-

22(P). Además, en la muestra obtenida tras 30 días la relación de intensidades de los picos correspondientes a nonasil respecto a los picos de MCM-22(P) es mayor que en la muestra obtenida a 20 días. La menor densidad de red de MCM-22(P), y por tanto mayor volumen vacío, comparada con nonasil, le permite albergar una mayor cantidad de materia orgánica. La muestra obtenida a 30 días y 135 °C, mezcla de beta y MCM-22(P), presenta un contenido en orgánico superior al que normalmente acomoda la zeolita beta, y superior también al de la zeolita beta obtenida con BMHMI como único ADE (muestra BMHMI-10a). Considerando el mecanismo propuesto para la formación de MCM-22 por condensación de las láminas consecutivas a lo largo del eje *c*, es de suponer que el material original contendrá materia orgánica en el espacio interlamilar. De hecho, en un experimento en el que se suspende una muestra de este material en agua aplicando ultrasonidos, se ha detectado un aumento del pH, que los autores atribuyeron a la eliminación de la materia orgánica protonada que se encontraba en el espacio interlamilar [28].

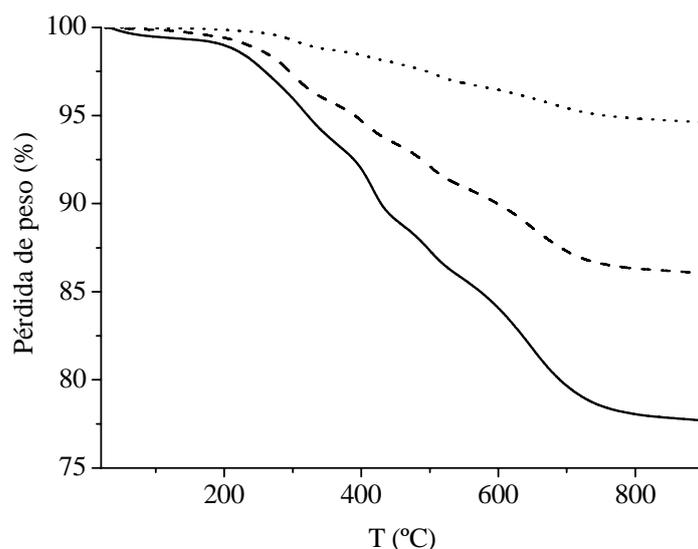


Figura 4. 9. ATG de las muestras BMHMI-TMA obtenidas a 150 °C tras 20 (línea de trazos) y 30 (línea punteada) días de calentamiento y a 135 °C tras 30 días (línea continua).

Los resultados de análisis elemental de C, H y N se muestran en la Tabla 4. 2. En este caso, al emplearse dos cationes en la síntesis, una relación C/N intermedia entre 14 y 4, que son las relaciones C/N de los dos cationes, sugeriría que ambos se encuentran ocluidos en el interior de la estructura zeolítica, si bien esto no podrá afirmarse basándonos solamente en los resultados de análisis químico. Una relación C/N intermedia entre la de los dos cationes también podría deberse a que el TMA no se incorpore, y el BMHMI no resista el tratamiento hidrotermal y sólo algún fragmento se incorpore a la zeolita. Las relación C/N de la muestras BMHMI-TMA

obtenidas a 150 °C (20a y 30a) es aproximadamente 9 y 7, respectivamente, lo cual puede efectivamente deberse a la incorporación de los dos cationes empleados como ADEs, aunque también estaría de acuerdo con la incorporación del fragmento de N-metilhexametilenoimina. La fase nonasil se ha obtenido con hexametilenoimina como agente director de estructura [25,29], (aunque con mayor relación Si/Al y mayor cantidad de agua), por lo que parece razonable pensar que la N-metilhexametilenoimina dirija la formación de la estructura nonasil. Sin embargo, en ambos casos el contenido en orgánico obtenido a partir del análisis químico difiere en más de un 3 % del obtenido en el análisis termogravimétrico. Esto puede deberse a una combustión incompleta de la materia orgánica durante el análisis químico, lo cual daría lugar a relaciones C/N poco fiables. No obstante, también puede ser consecuencia de la desorción de agua, procedente de la condensación de los grupos silanol que pueden contener las estructuras zeolíticas, al calentar las muestras en el análisis termogravimétrico. Como se ha visto, una de las fases que componen estas muestras es la MCM-22(P), cuyas láminas MWW contienen defectos Si-OH en su superficie, que condensarían al aumentar la temperatura en el ATG. A causa de la desorción de agua al formarse los enlaces Si-O-Si entre las láminas de este material, la pérdida de peso asignada al material orgánico en el ATG podría estar ligeramente sobreestimada. Por ello, la incorporación de las especies orgánicas y su integridad tras el tratamiento hidrotermal se estudiará mediante RMN de ^{13}C (los resultados se presentan a continuación).

La relación C/N de la muestra obtenida a 30 días y 135 °C, $C/N = 9,9$ es similar a la de la muestra BMHMI-10a, en la que el RMN de ^{13}C ha demostrado que el catión BMHMI se encuentra intacto en el interior de la estructura zeolítica, lo que sugeriría que en la muestra BMHMI-30b el catión BMHMI también se incorpora intacto al interior de la estructura de beta o de MCM-22. En este caso además, la presencia de TMA haría que disminuyese la relación C/N, que sería inferior a 14 aunque el catión BMHMI se hubiera incorporado sin fragmentarse.

En los espectros de ^{13}C -CP-MAS-NMR de las muestras BMHMI-TMA-30a (nonasil + MCM-22(P)) y BMHMI-TMA-30b (beta + MCM-22(P)) (Figura 4. 10) se observa una señal ancha centrada en 130 ppm correspondiente a los carbonos del anillo aromático; la señal que aparece a 67 ppm se asigna al metileno puente entre el anillo de hexametilenoimina y el anillo aromático. Las señales que aparecen entre 55 y 20 ppm (55, 27 y 22 ppm) corresponden a los metilenos del anillo de hexametilenoimina, en concreto al metileno enlazado al nitrógeno (α), al metileno en β respecto del N y al metileno unido a este último, respectivamente. La señal que se observa a 50 ppm en el espectro de la muestra BMHMI-TMA-30b se debe al grupo metilo unido al átomo de N [14]. La ausencia de esta señal en el espectro de la muestra BMHMI-TMA-30a indica que en este caso el grupo metilo se habría fragmentado durante el tratamiento hidrotérmico. Esto probablemente se debe a la mayor temperatura de síntesis (150 °C) que la empleada en la

síntesis de la muestra BMHMI-TMA-30b (135 °C), en la que el catión BMHMI se encuentra intacto. Por otra parte, ambas muestras presentan además una señal a 57,0 ppm (Figura 4. 11), en la región característica de los cationes TMA ocluidos en cavidades zeolíticas [30,31]. Por tanto, esta señal se ha asignado a la presencia de TMA ocluido bien en el interior de la estructura de beta, o en el interior de MCM-22(P), o de nonasil. La localización del TMA se discutirá más adelante, comparando con el resto de muestras. Se observa una diferencia clara entre la relación de intensidades de las bandas a 57 y 55 ppm entre las dos muestras, aunque esto no se puede atribuir, en principio, a diferencias en la incorporación de las especies orgánicas, pues este tipo de RMN, de polarización cruzada, no es cuantitativo.

Como conclusiones de los resultados de RMN de ^{13}C y de análisis químico, se puede decir que la muestra BMHMI-TMA-30a (nonasil + MCM-22(P)) contiene probablemente bencilhexametenilimina (ya que no se observa la señal del metilo) y TMA; mientras que la muestra BMHMI-TMA-30b contendría bencilmetilhexametenilimina y TMA, es decir, las dos especies empleadas como ADE intactas. La relación C/N de la muestra BMHMI-TMA-30a (aproximadamente 7) sugería que el orgánico ocluido en el interior de las estructuras zeolíticas podía ser metilhexametenilimina (C/N = 7), puesto que la fase nonasil se obtiene con esta especie, y la MCM-22 cristaliza con hexametenilimina, que también podía estar presente en el medio de síntesis por fragmentación del metilo en una parte de las especies metilhexametenilimina. Sin embargo, sí se observan las señales del anillo bencénico, aunque esto no excluye que exista hexametenilimina en el medio, ocluida bien en el interior de la estructura de nonasil o bien en la de MCM-22. La localización de los cationes orgánicos en el volumen vacío de las zeolitas obtenidas se discutirá en el apartado final del capítulo, comparando con los resultados obtenidos para el resto de muestras.

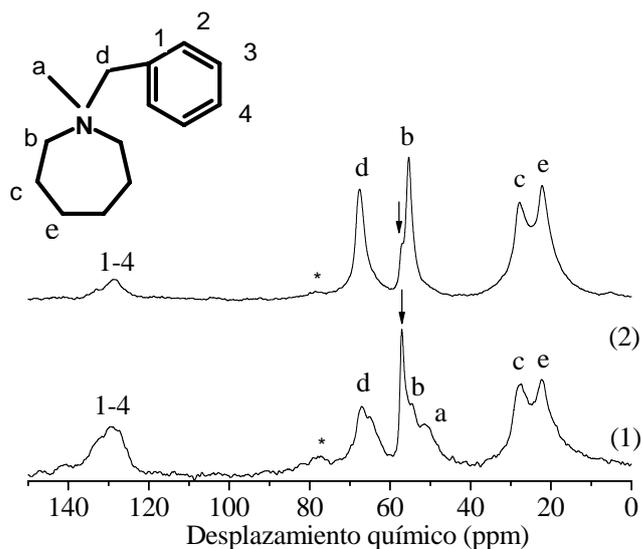


Figura 4. 10. Espectros de RMN de ¹³C de las muestras BMHMI-TMA-30b (1) y BMHMI-TMA-30a (2). La banda marcada con una flecha corresponde a los grupos metilo del catión TMA. Las bandas marcadas con un asterisco son bandas de rotación.

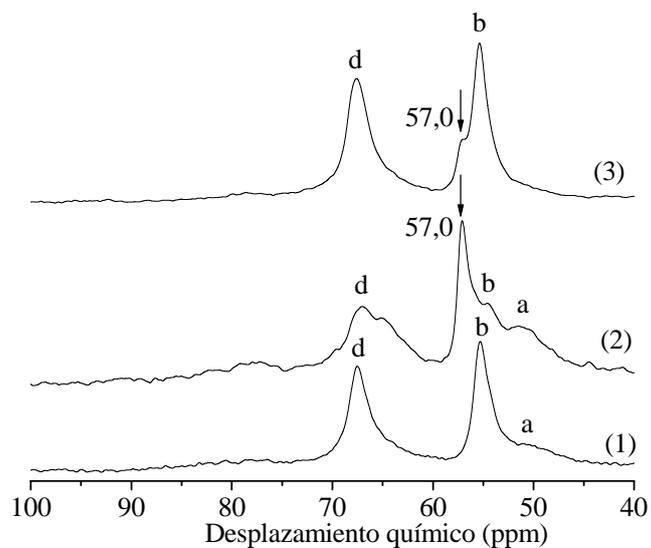


Figura 4. 11. Detalle de los espectros de RMN de ¹³C de las muestras BMHMI-TMA2-30a (1), BMHMI-TMA-30b (2) y BMHMI-TMA-30a (3). La banda marcada con una flecha, ausente en el espectro (1), corresponde a los grupos metilo del catión TMA.

4.3.1 VARIACIÓN DE LA PROPORCIÓN TMA/BMHMI

En el apartado anterior, se ha observado que la combinación de los cationes BMHMI + TMA como agentes directores de estructura en estas condiciones de síntesis llevan a la formación de una mezcla de fases compuesta por beta o nonasil y MCM-22(P). Parece que en estas condiciones de síntesis, bien la fase nonasil o bien la fase beta son tan estables que no hay otra zeolita que pueda competir con ellas y cristalizar como fase pura, alojando a las dos especies orgánicas empleadas como ADEs. La cristalización de la fase beta está favorecida por el catión BMHMI, ya que se obtiene beta en presencia de este catión como único ADE (muestra BMHMI-10a). La obtención de nonasil puede deberse a la presencia de TMA, cuyo pequeño tamaño podría favorecer la cristalización de este clatrasil, aunque también la hexametilamina procedente de la fragmentación del BMHMI es capaz de dirigir la cristalización de nonasil. De esta manera, no se da una cooperación entre ambos cationes, BMHMI y TMA, para dirigir la formación de una única zeolita, como fase pura, en cuyo volumen vacío quedarían ambos ocluidos. Por ello, para tratar de desfavorecer la cristalización de nonasil, se decidió como primera aproximación disminuir la proporción TMA/BMHMI en el gel de síntesis, bajando la composición molar de TMA en el gel a 1/3 respecto de la síntesis anterior, de manera que la composición de gel quedaría: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : 0,52 BMHMIOH : 0,02 TMAOH : 4,6 H₂O.

En este caso, el primer autoclave se sacó a 10 días de tiempo de cristalización, ya que la fase nonasil es muy estable, y una vez que ha cristalizado es difícil ya que se disuelva para formar otra fase. Por ello, se ha tratado de detener la síntesis en la etapa de control cinético, en la que sería posible la cristalización de una fase termodinámicamente menos estable que nonasil. Los resultados de estas síntesis se resumen en la Tabla 4. 1, y los difractogramas de los sólidos obtenidos a 150 °C y 135 °C de temperatura de tratamiento hidrotermal se presentan en la Figura 4. 12. Tras 20 días se obtiene una mezcla de las fases beta y nonasil, si bien los picos correspondientes a esta última tienen baja intensidad, lo que sugiere que efectivamente al disminuir la proporción TMA / BMHMI en el gel de síntesis se desfavorece la cristalización del clatrasil. Sin embargo, a tiempos mayores (30 días) se observa un aumento de la intensidad de las reflexiones correspondientes a nonasil respecto de las correspondientes a beta. A temperatura baja (135 °C) se obtiene zeolita beta como fase pura, incluso a tiempos largos de cristalización (30 días). En ningún caso se observa la cristalización de MCM-22(P). En la Figura 4. 13 se muestran los difractogramas de la muestra BMHMI-TMA2-30b antes y después de la calcinación. En la región de $2\theta = 8^\circ$ aparece un único pico muy ancho, en lugar de los dos picos solapados que suelen aparecer, y cuyas intensidades relativas dan una idea de la proporción de polimorfos A y B en la muestra. Lo mismo sucede con el pico a $22,4^\circ$, y tampoco

tras la calcinación se observan picos más definidos, de manera que es difícil saber a partir de este difractograma cuál de los posibles polimorfos de beta predomina en esta muestra.

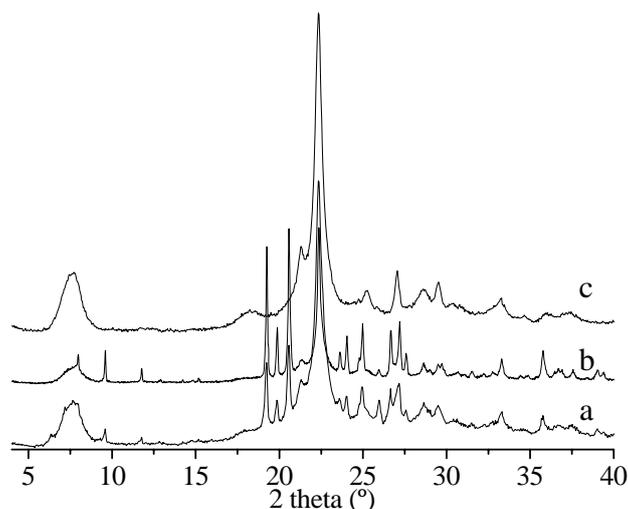


Figura 4. 12. Difractogramas de las muestras BMHMI-TMA2 obtenidas a 150 °C tras 10 (a) y 30 días (b) y a 135 °C tras 30 días de calentamiento (c).

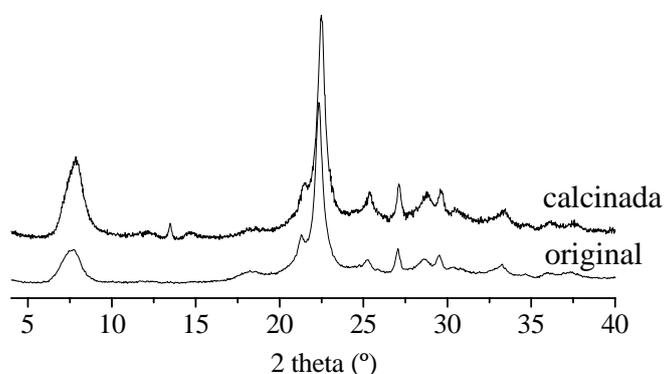


Figura 4. 13. Diffractogramas de la muestra BMHMI-TMA2 obtenida a 135 °C tras 30 días, original y calcinada.

La muestra BMHMI-TMA2-30b, zeolita beta pura, presenta una pérdida de peso similar a la del resto de muestras de beta (Tabla 4. 2 y Figura 4. 14). El contenido en orgánico de las muestras BMHMI-TMA2-11a y BMHMI-TMA2-30a está en el intervalo de los que presentan el resto de muestras constituidas por una mezcla de nonasil y beta. La cantidad de orgánico que son capaces de acomodar las muestras puede tomarse como indicación de la proporción de nonasil y beta en cada una de ellas. Así, por ejemplo, el mayor contenido en materia orgánica de la

muestra BMHMI-TMA2-11a sugeriría una mayor proporción de beta que en la muestra BMHMI-TMA2-30a, y ambas menor que la muestra BMHMI-20a (también mezcla de nonasil y beta). El resultado de análisis químico de la muestra BMHMI-TMA2-30a no se tendrá en cuenta, porque el contenido en orgánico obtenido es un 3,1 % inferior al obtenido mediante análisis termogravimétrico, lo que indica que el análisis químico está subestimando la cantidad de orgánico que contiene la muestra. La relación C/N de las muestras BMHMI-TMA2-11a y BMHMI-TMA2-30b es similar a la de la muestra BMHMI-10a, en la que el catión BMHMI se encontraba intacto en el interior de la zeolita, lo que sugiere que en este caso el BMHMI también resiste el tratamiento hidrotérmico, aunque para comprobarlo, y saber si se incorpora el TMA, hay que acudir al RMN de ^{13}C . Los espectros de las muestras BMHMI-TMA2-30a y BMHMI-TMA2-30b se presentaron en la Figura 4. 4. En ambos casos se observa una banda ancha a 125-135 ppm correspondiente a los carbonos del anillo aromático; las bandas que aparecen entre 55 y 20 ppm (55, 27 y 22 ppm) corresponden a los metilenos del anillo de hexametilenoimina, en particular al metileno enlazado al nitrógeno (α), al metileno en β respecto del N y al metileno unido a este último, respectivamente. La señal debida al metilo unido al N aparece a 50 ppm. La señal a 67 ppm corresponde al metileno puente entre el anillo de hexametilenoimina y el anillo aromático. Se puede observar que todas las señales del catión BMHMI están presentes en los espectros de las muestras, lo que confirma la resistencia del catión al tratamiento hidrotérmico. La ausencia de señal alrededor de 57 ppm revela que el catión TMA no se incorpora al interior de las zeolitas durante el proceso de síntesis. Por tanto, en la muestra BMHMI-TMA2-30b, en la que se obtiene beta, solo el catión BMHMI queda ocluido en los canales de esta zeolita, al igual que en la muestra BMHMI-10a. En la muestra BMHMI-TMA2-30a, mezcla de nonasil y beta, el BMHMI probablemente se encuentre también en los canales de beta, mientras que la caja $[5^86^{12}]$ de nonasil estará presumiblemente ocupada por fragmentos de HMI procedentes de la degradación de algunos de los cationes BMHMI, ya que el nonasil se obtiene con esta amina como ADE, como se comentó anteriormente.

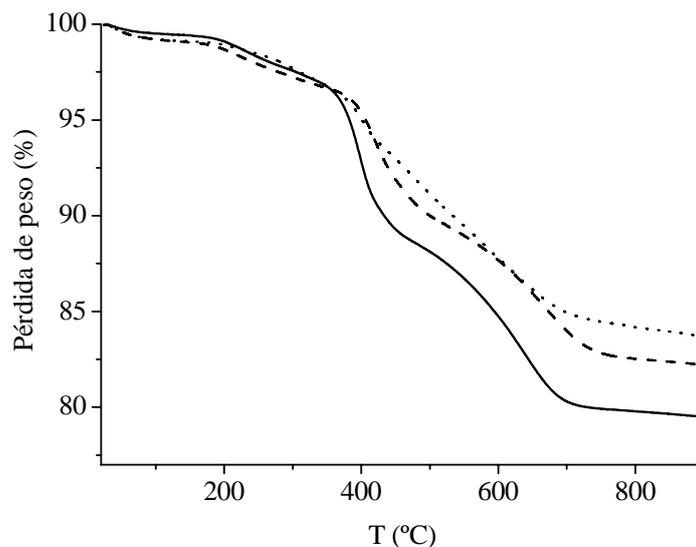


Figura 4. 14. ATG de las muestras BMHMI-TMA-2 obtenidas a 150 °C tras 10 (línea de trazos) y 30 (línea punteada) días de calentamiento y a 135 °C tras 30 días (línea continua).

Como conclusión de los experimentos con BMHMI y una cantidad reducida de TMA, se ha visto que no se ha conseguido impedir la cristalización de nonasil porque la obtención de esta fase no parece estar relacionada con la presencia de TMA. De hecho, cristaliza nonasil incluso aunque no se incorpore el TMA, como en la muestra BMHMI-TMA2-30a. Además, en los experimentos con BMHMI como único ADE, si bien en el primero tiempo (BMHMI-10a) se obtiene beta pura, al aumentar el tiempo de calentamiento a 20 días se obtiene beta + nonasil. De manera que la cristalización de nonasil se produce bien a tiempos largos de calentamiento o bien a temperaturas elevadas, pues si comparamos las muestras BMHMI-TMA2-30a y -30b, la única diferencia es la temperatura de síntesis, y se obtiene nonasil sólo a la temperatura alta (150 °C). Esto demuestra que el factor que está favoreciendo la cristalización de nonasil es la presencia de hmi en el medio de síntesis, que procede de la fragmentación del catión BMHMI a tiempos largos o temperaturas elevadas. La hmi se alojaría en la cavidad [5⁸6¹²] de nonasil, como se ha descrito en la bibliografía y se ha comentado anteriormente.

4.3.2 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN SI/AL

En el apartado anterior se observó que la disminución de la proporción TMA / BMHMI en el gel de síntesis no impide la formación de nonasil. Para tratar de buscar las condiciones idóneas para la cristalización de una fase pura en cuya formación cooperen ambos compuestos orgánicos, TMA y BMHMI, es necesario evitar la cristalización de nonasil, pues esta fase densa no sería capaz de acomodar al catión BMHMI y además no tiene interés catalítico debido a su pequeño tamaño de poro y volumen vacío. Por ello, en el siguiente experimento se subió la cantidad de aluminio en el gel, es decir, se disminuyó la relación Si/Al de 15,7 a 11. Una fase densa como el nonasil sólo puede acomodar un pequeño número de especies orgánicas en el escaso volumen vacío de su estructura, de tal manera que no habría muchas especies cargadas positivamente que pudieran compensar la carga negativa generada por la sustitución isomórfica de Si por Al en la red zeolítica. Así, un aumento de la cantidad de aluminio en el gel en principio desfavorecería la formación de fases densas como nonasil. La composición del gel en esta síntesis es idéntica a la empleada en el gel BMHMI-TMA, excepto la relación Si/Al (11): 0,957 SiO₂ : 0,043 Al₂O₃ : 0,454 HF : 0,48 BMHMIOH : 0,06 TMAOH : 4,6 H₂O. También se ha variado la composición molar en ácido fluorhídrico de manera que se mantenga el balance de cargas: (0,48 BMHMI⁺ + 0,06 TMA⁺, la carga positiva) = (0,043×2 Al₂O₃ + 0,454 F⁻, carga negativa).

Los resultados obtenidos a partir de este gel de síntesis a diferentes tiempos y temperaturas de cristalización se resumen en la Tabla 4. 1, y el difractograma de la muestra obtenida a 30 días se presenta en la Figura 4. 15. A 20 días se obtiene un producto amorfo, a diferencia de lo que ocurría en la síntesis con la misma composición de gel y relación Si/Al = 15,7 (BMHMI-TMA), en la que a los 20 días de tratamiento hidrotérmico ya se obtenía un producto cristalino (mezcla de nonasil y MCM-22(P)). Este resultado pone de manifiesto la menor velocidad de cristalización al disminuir la relación Si/Al. El aumento del tiempo de cristalización al aumentar la cantidad de aluminio en el gel se ha observado en otras síntesis en medio fluoruro, como en la de zeolita beta con tetraetilamonio [32], y también en la síntesis de zeolita beta en medio básico en ausencia de cationes alcalinos [33] .Al prolongar el tiempo de cristalización hasta 30 días sí aparece un producto cristalino, pues se observan las reflexiones de nonasil y otros picos que corresponden a MCM-22(P), marcados con un asterisco en la Figura 4. 15. El difractograma presenta, en general, picos anchos debido a la presencia de la MCM-22(P), principalmente en la región de 20°, en la que el conjunto de tres picos característico de nonasil no llegan a resolverse y están superpuestos, y en la zona de 20-25° se aprecian los picos poco definidos de MCM-22. Además, el pico a 26° presenta una relación de intensidades con el resto de picos superior a la habitual en la fase nonasil, ya que la MCM-22(P) también tiene un pico a 26°, de hecho es el

pico de mayor intensidad en esta fase [18]. Por tanto cuando se reduce la relación Si/Al a 11 cristalizan las mismas fases, nonasil y MCM-22(P), que las obtenidas a partir del mismo gel pero con relación Si/Al de 15,7, aunque la presencia de picos más anchos, especialmente en las regiones de 2θ igual a $8-10^\circ$ y $20-30^\circ$, sugieren que la disminución de la relación Si/Al en el gel favorece la cristalización de la fase MCM-22(P) frente a nonasil. Cuando se emplea hexametilaminina como ADE se obtiene MCM-22 si la relación Si/Al en el gel es de 10 a 15 [24]; cuando la relación Si/Al se aumenta por encima de 15 disminuye la cristalinidad de MCM-22(P), y para Si/Al = 35 se obtiene ZSM-5 como impureza [34]. Con una relación Si/Al de 100 ya no se obtiene MCM-22, sino ZSM-12 [34] y si el gel es pura sílice cristaliza el silicato laminar keniaita [35]. De manera que, aunque se ha podido obtener MCM-22(P) puramente silícea (en este caso el material se denomina ITQ-1) empleando N,N,N-trimetiladamantanamonio como ADE [36,37], la MCM-22 está favorecida con relaciones Si/Al en el gel intermedias, así que para tratar de obtener MCM-22 pura habría que aumentar el contenido en aluminio del gel, esto es, disminuir la relación Si/Al, en principio hasta 10 y ver si de esa manera se consigue que no haya otras fases más estables que MCM-22 que puedan co-cristalizar como impurezas.

En los experimentos a baja temperatura, ni siquiera tras 30 días en la estufa se obtiene un producto cristalino, evidenciando de nuevo una menor velocidad de cristalización respecto de la síntesis con mayor relación Si/Al, en la que se obtenía, a este tiempo de cristalización, una mezcla de fases cristalinas.

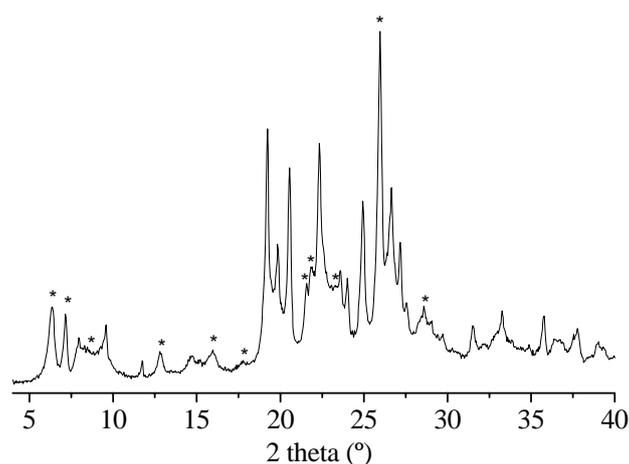


Figura 4. 15. Diffractograma de la muestra BMHMI-TMA-Al.a-30a, obtenida tras 30 días a 150°C . Los picos marcados con un asterisco corresponden a MCM-22(P).

Al calcinar la muestra BMHMI-TMA-Al.a-30a se observa también un desplazamiento de los picos hkl con ele distinto de cero, como ya se había observado en las otras muestras con MCM-

22(P), debido a la condensación de las láminas MWW, que se desplazan a lo largo del eje *c* para formar los enlaces T-O-T que dan lugar a la estructura tridimensional MCM-22. En este caso, el pico (002) se desplaza $0,35^\circ$ (Tabla 4. 3), de manera que el espaciado interlaminar del precursor no condensado, MCM-22(P), es de $3,05 \text{ \AA}$, similar al observado para el resto de muestras que contienen esta fase. Se observa también que los picos *hk0* no se desplazan al calcinar, como el (100) ($\sim 7,1^\circ$) o el (310) ($\sim 26^\circ$), lo que indica que la estructura bidimensional de los planos que constituyen las láminas MWW no se ve modificada, y el parámetro *a* (igual al *b* por tratarse de simetría hexagonal) permanece constante tras calcinar.

El elevado contenido en orgánico de la muestra BMHMI-TMA-Al.a-30a (17,7 %, Figura 4. 16) es muy superior al de las muestras, constituidas también por nonasil y MCM-22(P), obtenidas en las mismas condiciones de síntesis pero con $\text{Si/Al} = 15,7$ en el gel (la muestra BMHMI-TMA-20a presenta un contenido en orgánico de un 13,4 % en peso, y la BMHMI-TMA-30a, un 5,3 %). Este mayor contenido orgánico sugiere que la muestra BMHMI-TMA-Al.a-30a presenta una mayor proporción MCM-22(P)/nonasil. Teniendo en cuenta que las síntesis se realizan en ausencia de cationes alcalinos, la carga negativa que genera la incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica a la red zeolítica, en sustitución del silicio, solo se puede compensar por la carga positiva asociada a los ADEs orgánicos. La menor densidad de red de MCM-22(P) respecto de nonasil le permite acomodar una mayor cantidad de especies orgánicas que pueden compensar la carga negativa debida al aluminio, y esta es probablemente la razón por la que la fase MCM-22(P) se ve ligeramente favorecida al aumentar la cantidad de aluminio en el gel, aunque esto no es suficiente para impedir la cristalización de nonasil.

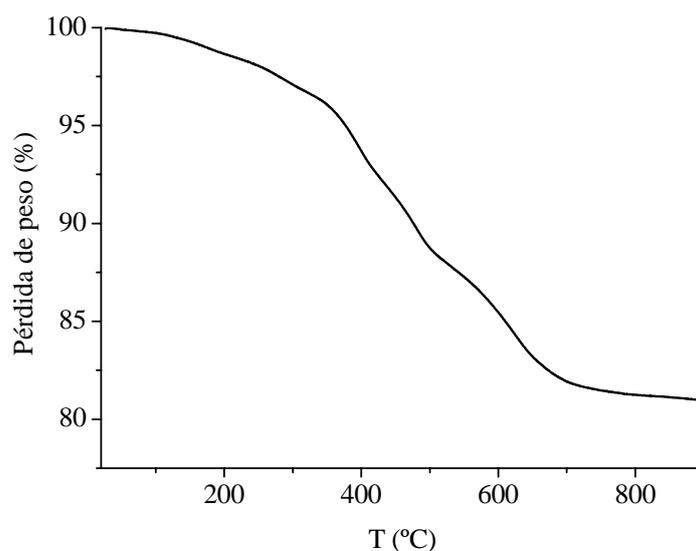


Figura 4. 16. ATG de la muestras BMHMI-TMA-Al.a obtenida a 150°C tras 30 días de calentamiento.

4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De todos los experimentos realizados con BMHMI y un agente co-director de estructura en diferentes condiciones de síntesis, solamente cristaliza MCM-22(P) cuando hay TMA en el gel, y además en proporción elevada, ya que en el experimento BMHMI-TMA2, en el que se disminuyó la cantidad de TMA en el gel a 0,02 TMA (en proporción molar) (en el resto de geles con TMA la composición es 0,06 TMA), no cristaliza esta fase. La fase MCM-22(P) se ha obtenido en todos los casos mezclada con nonasil o con beta. Mediante RMN de ^{13}C se ha observado que el TMA únicamente queda ocluido en el interior de las estructuras zeolíticas en las muestras que contienen MCM-22(P). Por ejemplo, en las muestras BMHMI-TMA2 obtenidas tras 30 días de tratamiento hidrotérmico a 150 ó 135 °C, en las que se obtiene nonasil + beta y beta pura, respectivamente, el catión TMA no se encuentra en el interior de las estructuras de ninguna de las dos fases. En cambio, en muestras constituidas por nonasil + MCM-22(P) o beta + MCM-22(P) sí hay TMA; por ejemplo en la BMHMI-TMA-30a (nonasil + MCM-22(P)) ó BMHMI-TMA-30b (beta + MCM-22(P)). Esto sugiere que el catión TMA está situado en el interior de la estructura MCM-22(P), y que desempeña un papel clave en su cristalización. En la muestra BMHMI-TMA-30a (mezcla de nonasil y MCM-22(P)) se encuentran ocluidos tanto el catión BMHMI como el TMA, según indica el RMN de ^{13}C . El TMA podría en principio acomodarse tanto en la cavidad [5^86^{12}] de nonasil como en la estructura de MCM-22. Sin embargo, se ha visto anteriormente que en la muestra BMHMI-TMA2-30a, mezcla de nonasil + beta, el TMA no queda ocluido en el interior de ninguna de las fases, y en este caso ha de ser la hexametenimina (hmi), procedente de la fragmentación del BMHMI, la que ocupe la cavidad de nonasil. Esta amina dirige la cristalización de nonasil, como ya se ha comentado. Por ello, en la muestra que estamos estudiando, BMHMI-TMA-30a, sintetizada a la misma temperatura y tiempo de calentamiento, es esperable que el catión BMHMI también se haya fragmentado, de manera que será la hmi disponible en el medio de síntesis la que ocupe la cavidad [5^86^{12}] de nonasil, mientras que el TMA se acomodaría en la estructura MCM-22.

Por otra parte, la amina hmi es, además, agente director de estructura de la fase MCM-22(P) [18], así que aparte de acomodarse en nonasil, también puede alojarse en los canales de anillos de 10 T de MCM-22(P) e incluso en la supercavidad de esta estructura. En esta situación es complicado realizar una hipótesis sobre la localización de los agentes directores de estructura, pues a la dificultad que implica la presencia de dos ADEs diferentes, BMHMI y TMA, se suma además la existencia de un tercero, hmi. Por ello vamos a centrarnos en la muestra BMHMI-TMA-30b, formada por beta + MCM-22(P), ya que la ausencia de nonasil sugiere que no existe

hmi en el medio, lo cual es razonable pues la menor temperatura de síntesis (135 °C) respecto del caso anterior (150 °C) permite que no se fragmente el catión BMHMI.

Como se ha visto anteriormente, cuando se emplea el catión BMHMI como único ADE, cristaliza beta, por tanto, parece lógico pensar que en la mezcla de beta más MCM-22(P) sea este catión el que ocupe los canales de anillos de 12 T de la estructura de beta. En la muestra BMHMI-TMA2-30b, en la que se obtiene beta como fase pura, se ha observado que el catión TMA no se incorpora al interior de la zeolita aunque está presente en el gel de síntesis, probablemente debido a que el BMHMI es un eficiente director de esta estructura, que no requiere la incorporación de TMA para estabilizarse. Además, se ha descrito en la bibliografía la síntesis de zeolita beta puramente silíceas con el catión BMHMI como ADE [10], lo que demuestra su tendencia a dirigir la cristalización de esta zeolita. Basándonos en estos resultados, en la muestra que estamos estudiando ahora, BMHMI-TMA-30b, sólo el BMHMI se alojaría en los canales de beta, y el TMA estaría por tanto en el volumen vacío de MCM-22(P). Examinando esta estructura, hay dos posibles localizaciones para el TMA: puede encontrarse bien en los canales de 10 T o bien en la supercavidad. Como se aprecia en la Figura 4. 17, la supercavidad tiene forma alargada, con extremos formados por dobles anillos de 6 T, seguidos de un ensanchamiento en los dos laterales, que desembocan en la zona central de la supercavidad, la de mayor diámetro interno (~14,2 Å), delimitada por anillos de 10 T (4 × 5,5 Å) cuya unión da lugar a dos anillos de 12 T corrugados que darían acceso a cada una de las copas de la supercavidad en la estructura no condensada. La longitud total de la supercavidad es de 18,2 Å, pero teniendo en cuenta que los dos extremos formados por los dobles anillos de 6 T son demasiado pequeños para poder acomodar un compuesto orgánico, la longitud “útil” de la supercavidad es de aproximadamente 13 Å.

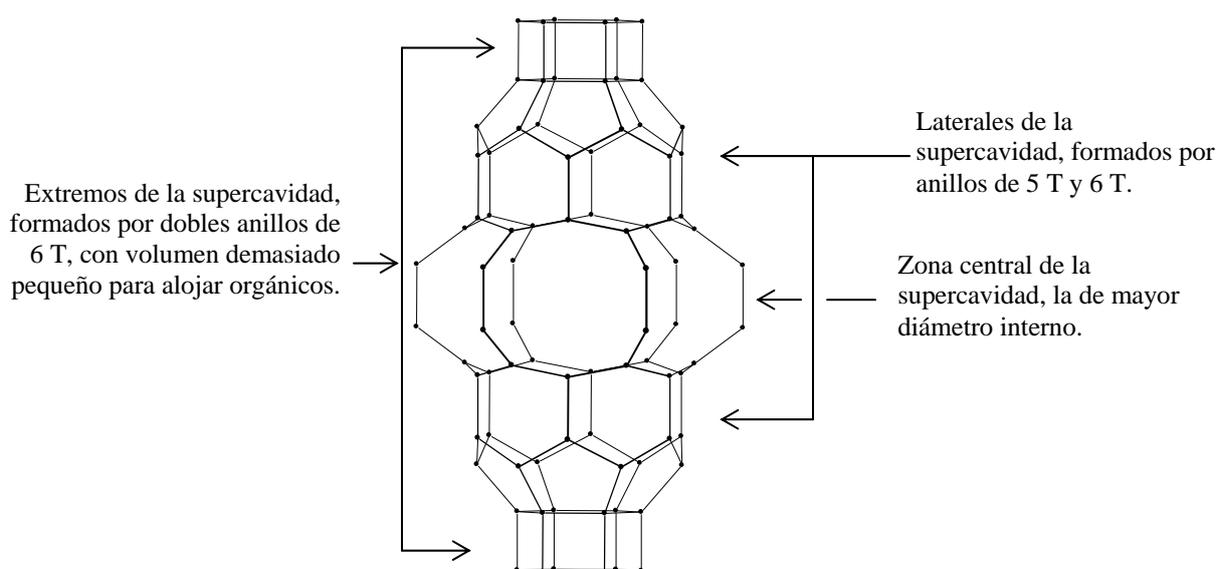


Figura 4. 17. Supercavidad de MCM-22. Los átomos de oxígeno se han omitido para mayor claridad.

Existen varias posibilidades en cuanto a los cationes que estarían ocupando la supercavidad, y se ha realizado en nuestro laboratorio un estudio computacional, basado en mecánica molecular, para ayudarnos comprender cuál de las opciones es la más probable. Sólo se presentará aquí un breve resumen de los resultados de este estudio; en el manuscrito de la referencia [38], que estamos elaborando, se analizarán estos resultados en más detalle, y se describirá la metodología computacional empleada. Según los resultados de este estudio, si el TMA fuera la única especie orgánica ocluida en la estructura MCM-22, este catión ocuparía los laterales de la supercavidad, formados por anillos de 5 T y 6 T, es decir, la sección donde el diámetro efectivo de ésta es menor. La energía de interacción del TMA con la red inorgánica es en este caso considerablemente mayor que en el canal de 10 T, lo que demuestra la mayor tendencia del TMA a ocupar la supercavidad debido precisamente a que aquí está más encapsulado que en el canal, ejerciendo una fuerte interacción con las paredes zeolíticas. En cada supercavidad cabrían dos cationes TMA, uno en cada lateral, quedando vacía la parte central de la supercavidad.

Por otra parte, aunque en esta muestra (BMHMI-TMA-30b) el catión BMHMI estaría ocluido en los canales de beta, según se había comentado, es posible que también exista BMHMI en el interior de la MCM-22. En ese caso, al ser demasiado voluminoso para ocupar los canales de 10 T, sólo puede situarse en la supercavidad. El estudio computacional muestra que la localización más estable para el BMHMI dentro de la supercavidad sería con el anillo aromático en uno de los extremos de la supercavidad y el anillo más voluminoso, el de hmi, en la parte central. Sólo cabría un catión BMHMI por supercavidad. Sin embargo, existe otra posibilidad: que haya un BMHMI y un TMA por cada supercavidad, dando lugar a una situación más estable que en el caso de que la supercavidad se llene con dos TMA o con un BMHMI, pues la energía de interacción por supercavidad es mayor. Esto se debe probablemente a que por una parte, si hay dos TMA, estarían uno de ellos en cada lateral de la supercavidad, dejando la parte central, la de mayor diámetro, vacía, y por otra parte, si hay un BMHMI, al colocarse ocupando uno de los laterales con el anillo aromático y el centro con el anillo de hmi, el otro lateral quedaría igualmente vacío, de manera que la situación más favorable es aquella que minimiza los espacios vacíos en el interior de la supercavidad de MCM-22(P).

En este punto la pregunta sería qué especie está llenando los canales de 10 T, ya que el BMHMI es demasiado voluminoso, y el TMA, como se ha visto, “prefiere” colocarse en la supercavidad. Descartamos que sea el agua, pues la muestra contiene sólo un 0,9 % en peso de agua. Nuestra hipótesis es que es el catión TMA el que se encuentra en los canales de 10 T, no en cualquier posición a lo largo de ellos sino en unas minicavidades que contiene, que, según los resultados del estudio computacional, son la localización más estable para el TMA si éste se encuentra en

el canal. Sin embargo la interacción del TMA con la red inorgánica cuando está situado en el canal es más débil que la que existe cuando el TMA se encuentra en la supercavidad.

Estos resultados sugieren que el TMA no es capaz de estabilizar el canal de manera muy efectiva, y probablemente es precisamente esa la razón por la cual la MCM-22(P) no se obtiene como fase pura en estas condiciones de síntesis. Para estabilizar el canal de 10 T sería necesaria la presencia de una especie más voluminosa que el TMA, de manera que la MCM-22(P) sería lo suficientemente estable como para que no cristalizaran fases que compiten con ella, en este caso beta, y podría obtenerse pura.

Como conclusión, en estos experimentos se ha podido obtener una fase como resultado del efecto cooperativo de los dos ADEs, la MCM-22(P), en la que se encontrarían ocluidos el BMHMI y el TMA, pero en todos los casos co-cristalizan nonasil o beta. Para tratar de obtener MCM-22(P) pura en estas condiciones de síntesis, como ya se ha comentado, habría que buscar una especie orgánica que fuera capaz de estabilizar el canal de 10 T de manera más efectiva que el TMA, es decir, una molécula de mayor tamaño que pueda establecer una mayor interacción con las paredes del canal, como podría ser la hexametilenoimina, ya que se ha demostrado que puede acomodarse en este canal.

Además, habría que evitar la cristalización de nonasil o beta, las fases que compiten con MCM-22(P), que no cristalizan como resultado del efecto cooperativo de los dos cationes empleados como ADEs. La cristalización de nonasil se debe a la presencia de hmi en el medio de síntesis, que procede de la fragmentación del catión BMHMI a tiempos largos o temperaturas elevadas. En cuanto a beta, como se ha visto, el TMA no se incorpora al interior de su estructura de beta, sino solamente el BMHMI. Esto probablemente se debe por un lado a la ausencia de cavidades en la estructura de beta en las que el TMA pueda acomodarse, y por otro a la marcada tendencia del BMHMI a dirigir la cristalización de beta, de manera que el sistema zeolita-orgánico es tan estable que la incorporación de una especie orgánica adicional, como en este caso el TMA, no genera mayor estatización del sistema y por eso no ocurre. De hecho, el catión BMHMI es capaz de dirigir la cristalización de la zeolita beta cuando se emplea como único ADE, como se ha comprobado con la muestra BMHMI-10a.

A la vista de estos resultados, nos planteamos que para conseguir que cristalice una zeolita como resultado del efecto cooperativo de dos agentes directores de estructura, es necesario que ninguno de ellos tenga una marcada tendencia a cristalizar alguna fase zeolítica por sí solo. Por ello, en el capítulo siguiente se ha sustituido el catión voluminoso BMHMI por el catión 1-bencil-1-metilpirrolidinio (bmp), similar al BMHMI pero con dos átomos de carbono menos en

el anillo nitrogenado, lo que muy probablemente desfavorezca la cristalización de la zeolita beta. Cuando este catión se emplea como único agente director de estructura se obtiene una mezcla de fases, lo que sugiere que no tiene una especial tendencia a cristalizar ninguna de ellas.

Bibliografía

- [1] M. Arranz, J. Pérez-Pariente, T. Blasco, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 235.
- [2] G.T. Kerr, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1537.
- [3] R. Aiello, R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1470.
- [4] T.E. Whyte Jr., E.L. Wu, G.T. Kerr, P.B. Venuto, *J. Catal.* 20 (1971) 88.
- [5] P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345.
- [6] H. Gies, *Z. Kristallogr.* 167 (1984) 73.
- [7] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites*, 8 (1988) 446.
- [8] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 420 (1988) 375.
- [9] B. Marler, N. Dehnostel, H.H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *Journal of Inclusion Phenomena* 4 (1986) 339.
- [10] M. Arranz, J. Pérez-Pariente, T. Blasco, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 235.
- [11] Susana Valencia, Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química (CSIC)-Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1997.
- [12] J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, A. Arranz, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3209.
- [13] S. Kallus, J. Patarin, P. Caullet, A.C. Faust, *Microporous Mater.* 10 (1997) 181.
- [14] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, Springer-Verlag, Berlín, 1990, Edición española Springer-Verlag Ibérica, Barcelona 1998, traducción de la tercera edición alemana.
- [15] R.H. Jarman, M.T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 7 (1984) 414.
- [16] S. Hayashi, K. Suzuki, S. Shin, K. Hayamizu, O. Yamamoto, *Chemical Physics Letters* 113 (1985) 368.
- [17] Kovalakova, K., Wouters, B.H., Grobet, P.J. *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 193.
- [18] G.G. Juttu, R.F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 9.
- [19] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.

-
- [20] W.Z. Ostwald, *Phys. Chem.* 22 (1879) 289.
- [21] M.K. Rubin, P. Chu, Patente EEUU 4954325, 1990.
- [22] S.I. Zones *Eur. Patent Appl.* 231 860, 1987.
- [23] M. Cheng, D. Tan, X. Liu, X. Han, X. Bao, L. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2001) 307.
- [24] S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788.
- [25] Catalina Corell Mártires, Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química-Universidad Politécnica de Valencia (1997)
- [26] L. Schreyeck, P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, B. Marler, *Microporous Materials* 6 (1996) 259.
- [27] P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *JACS* 130 (2008) 8178.
- [28] María José Díaz Cabañas, Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química-Universidad Politécnica de Valencia, 1997.
- [29] B. Marler, N. Dehnbooste, H.H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *Journal of inclusion phenomena* 4 (1986) 339
- [30] Fan, W.; Shirato, S.; Gao, F.; Ogura, M.; Okubo, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006** 89, 227.
- [31] Hayashi, S.; Suzuki, K.; Hayamizu, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, 85 (9), 2973.
- [32] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* 8(9) (1998) 2137.
- [33] M.A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 341.
- [34] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 2.
- [35] M. Cheng, D. Tan, X. Liu, X. Han, X. Bao, L. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2001) 307.
- [36] M.A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J.M. González-Calvet, M Vallet-Regí, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415.
- [37] M.A. Camblor, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 44.
- [38] A.B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, manuscrito en preparación.

**5 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DEL
CATION 1-BENCIL-1-METILPIRROLIDINIO
COMBINADO CON TETRAMETILAMONIO**

5.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4 se ha visto que los cationes 1-bencil-1-metil-hexametilenamonio (BMHMI) y tetrametilamonio (TMA) tienen un efecto cooperativo en la cristalización de la zeolita MCM-22, en cuyo interior quedan ocluidos ambos ADEs. Sin embargo, en todos los casos se han observado impurezas de nonasil o beta, lo que revela que la MCM-22 no es mucho más estable que ellas, y por eso co-cristalizan las tres fases. La formación de beta se debe a la marcada tendencia del catión BMHMI a dirigir su cristalización, de manera que incluso cuando se consigue obtener una fase como MCM-22, en la que se incorporan ambos cationes, BMHMI y TMA, una parte de los cationes BMHMI que estaban disponibles en el gel provoca la co-cristalización de beta.

Por tanto, la conclusión del Capítulo 4 fue que para conseguir que cristalice una zeolita como resultado del efecto cooperativo de dos agentes directores de estructura, es necesario que ninguno de ellos tenga una tendencia muy pronunciada a cristalizar alguna fase concreta. Por ello, en el este Capítulo 5 se ha sustituido al catión voluminoso BMHMI por otro ADE voluminoso. Se ha seleccionado el catión 1-bencil-1-metilpirrolidinio (BMP) porque es similar al BMHMI pero con dos átomos de carbono menos en el anillo nitrogenado, de manera que no se altera la naturaleza química del catión voluminoso, lo cual permite realizar un estudio sistemático del efecto de su tamaño en las fases que cristalizan. Por otra parte, cuando se emplea el catión BMP como único agente director de estructura, se obtiene una mezcla de fases, lo que sugiere que no tiene una especial tendencia a cristalizar ninguna de ellas. Este es un requisito que se debe tener en cuenta en la selección de las dos especies orgánicas para conseguir que ambas cooperen en la cristalización de una estructura zeolítica, como se ha concluido de los resultados del Capítulo 4.

Se estudiará, en primer lugar, el efecto director de estructura del catión BMP combinado con TMA en las mismas condiciones de síntesis que en el Capítulo anterior, para poder conocer el efecto de la disminución de tamaño del ADE voluminoso, y, posteriormente, se estudiará la función de cada uno de las dos especies orgánicas en la cristalización de la fase a la que den lugar, variando la proporción BMP/TMA, además de variar la relación Si/Al de los geles.

En la Tabla 5. 1 se presenta un resumen de las síntesis que se incluyen en el capítulo, y en la Tabla 5. 2 se resumen los resultados obtenidos. Las muestras se denominarán con el nombre del catión o los cationes empleados como agentes directores de estructura en su síntesis, separados por un guión, seguidos de un código para identificar la síntesis a la que corresponden. En las muestras BMP-TMA-1 y BMP-TMA-2.5, preparadas en ambos casos a partir de geles con Si/Al

= 15,7, el número indica la relación TMA/Al en el gel de síntesis (1 y 2,5, respectivamente). En las muestras BMP-TMA-Al.B, BMP-TMA-Al.M y BMP-TMA-Al.A las letras indican contenido en aluminio bajo (Al.B, Si/Al = 35), medio (Al.M, Si/Al = 23) y alto (Al.A, Si/Al = 11). Después, separado por otro guión, aparecerá un número que indica los días que ha permanecido el autoclave en la estufa, y una letra, *a*, que indica que la temperatura del tratamiento hidrotermal ha sido 150 °C (en este capítulo todas las síntesis se han realizado a esta temperatura). Las muestras calcinadas se denominarán con su nombre original seguido de *qoz*, si se han calcinado en ozono, y *qozc* si posteriormente se han calcinado en aire para tenerlas en la forma activa para emplearlas en reacción (Ver Procedimiento Experimental).

Tabla 5. 1. Resumen de las síntesis descritas en el Capítulo 5, con geles de composición: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : (0,54-x) BMPOH : x TMAOH : 4,6 H₂O (BMPOH y TMAOH son los hidróxidos de los cationes BMP y TMA), para las síntesis con Si/Al = 15,7, donde x = 0,06 (muestras BMP-TMA-1-), 0,15 (muestras BMP-TMA-2.5-) ó 0,54 (muestras TMA-). Las muestras BMP-TMA-Al.B-, BMP-TMA-Al.M- y BMP-TMA-Al.A- se obtuvieron a partir de un gel de la misma composición (x = 0,06) pero Si/Al = 35, 23 y 11, respectivamente.

gel								
Síntesis	Muestra	t (días)	Si/Al	TMA/Al	TMA/T ^a	pH	T (°C)	Producto
BMP-TMA-1	BMP-TMA-1-10a	10	15,7	1	0,06	10,2	150	FER ^b
	BMP-TMA-1-20a	20					150	FER ^b
	BMP-TMA-1-30a	30					150	FER ^b
	BMP-TMA-1-83a	83					150	FER ^b
BMP-TMA-2.5	BMP-TMA-2.5-7a	7	15,7	2,5	0,15	150	FER ^b +AST ^c +RUB-10	
	BMP-TMA-2.5-10a	10				150	FER ^b +AST ^c +RUB-10	
	BMP-TMA-2.5-30a	30				150	FER ^b +AST ^c +RUB-10	
TMA	TMA-7a	7	15,7	9	0,54	150	RUB-10	
	TMA-10a	10				150	RUB-10	
	TMA-20a	20				150	RUB-10	
BMP-TMA-Al.B	BMP-TMA-Al.b-10a	10	35	2,1	0,06	150	AST ^c	
	BMP-TMA-Al.B-20a	20				150	AST ^c	
	BMP-TMA-Al.B-30a	30				150	AST ^c	
BMP-TMA-Al.M	BMP-TMA-Al.M-20a	20	23	1,4	0,06	150	FER ^b +AST ^c	
	BMP-TMA-Al.M-65a	65				150	FER ^b +AST ^c	
BMP-TMA-Al.A	BMP-TMA-Al.A-7a	7	11	0,75	0,06	150	FER ^b	
	BMP-TMA-Al.A-10a	10				150	FER ^b	

^a: número de cationes TMA por cada átomo T en el gel.

^b: ferrierita.

^c: octadecasil.

Tabla 5. 2. Resultados de análisis químico y termogravimétrico de las muestras obtenidas en las síntesis descritas en el Capítulo 5.

Síntesis	Muestra	Análisis químico (% p)				ATG		ICP-AES		
		C	H	N	C/N	Orgánico ^a (%p)	agua ^b (%p)	N/c.u.	Si/Al ^c	Al/cu
BMP-TMA-1	BMP-TMA-1-10a	8,85	1,84	1,68	6,1	13,4	0,7	3,0	15,1	2,2
	BMP-TMA-1-20a	9,3	1,83	1,73	6,3	13,5	0,6	3,1	15,5	2,2
	BMP-TMA-1-30a	8,79	1,79	1,65	6,2	12,9	0,7	2,9	16,0	2,1
	BMP-TMA-1-83a	8,4	1,66	1,62	6,0	11,7	0,4	2,8	15,6	2,1
BMP-TMA-2.5	BMP-TMA-2.5-7a	-	-	-	-	11,1	0,5	-		
	BMP-TMA-2.5-10a	6,04	2,14	1,9	3,7	10,8	0,5	-		
	BMP-TMA-2.5-30a	7,8	2,13	2,1	4,3	10,2	0,5	-		
TMA	TMA-7a	6,63	2,34	2,13	3,6	11,7	0,5	3,7		
	TMA-10a	7,9	2,34	2,43	3,8	11,1	0,6	4,3		
	TMA-20a	5,44	2,24	1,91	3,3	11,5	0,4	3,3		
BMP-TMA-Al.B	BMP-TMA-Al.B-10a	8,04	2,03	1,59	5,9	10,0	0,2	1,5	-	-
	BMP-TMA-Al.B-20a	4,75	1,96	1,39	5,0	7,0	0,1	1,3	36,3	0,5
	BMP-TMA-Al.B-30a	4,81	1,96	1,28	4,4	6,1	0,1	1,2	-	-
BMP-TMA-Al.M	BMP-TMA-Al.M-20b	8,82	2,03	1,77	5,8	13,2	0,6	-	-	-
	BMP-TMA-Al.M-20a	6,79	1,99	1,77	4,5	9,7	0,1	-	-	-
BMP-TMA-Al.A	BMP-TMA-Al.A-7a	9,55	2,11	1,91	5,8	14,5	0,8	3,5		
	BMP-TMA-Al.A-10a	9,64	2,11	1,99	5,7	15,3	0,4	3,6	11,3	2,9

^a: pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 900 °C en el ATG.

^b: pérdida de peso a temperatura inferior a 200 °C en el ATG.

^c: medido en las muestras calcinadas y activadas, tal y como se emplean en reacción.

5.2 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE CATIONES BENCILMETILPIRROLIDINIO Y TMA

Una vez obtenido y caracterizado el 1-bencil-1-metilpirrolidinio (BMP) se estudio el efecto director de estructura de este catión y el tetrametilamonio (TMA) en la síntesis de zeolitas preparadas a partir de geles de composición:



donde BMPOH y TMAOH se refieren a los hidróxidos de los cationes BMP y TMA, respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5. 1.

En la Figura 5. 1. se muestra el difractograma de rayos X de los sólidos obtenidos en esta síntesis tras varios tiempos de cristalización. En todos los casos los difractogramas presentan los picos característicos del patrón de difracción de la zeolita ferrierita. En estas condiciones de síntesis la ferrierita es una fase estable, pues se obtiene también a largos tiempos de tratamiento hidrotermal (83 días).

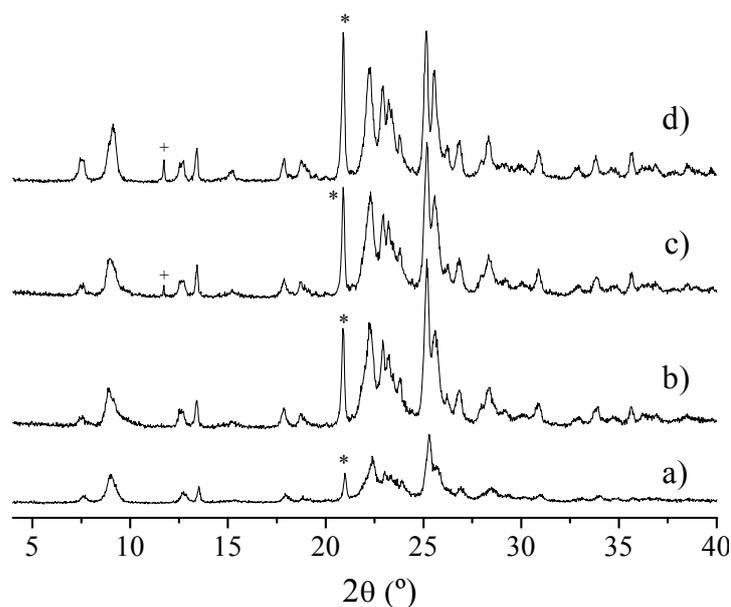


Figura 5. 1. Difractogramas de las muestras BMP-TMA-1 obtenidas a diferentes tiempos de síntesis: 10 días (a), 20 días (b), 30 días (c) y 83 días (d). Los picos señalados con un “*” corresponden a una fase densa, probablemente α -cuarzo. Los picos marcados con un “+” corresponden a un clatrasil (octadecasil).

Estas muestras presentan cristales de morfología acicular bien definida, de longitud aproximada de 7 μm , tanto aislados como formando agregados, como se puede observar en la Figura 5. 2.

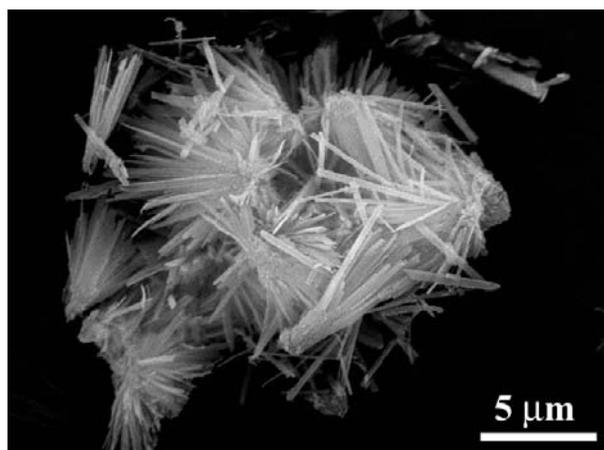


Figura 5. 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra BMP-TMA-1 obtenida tras 30 días de calentamiento.

La relación Si/Al obtenida mediante ICP-AES (similar a la encontrada mediante EDX) (Tabla 5. 2) es alrededor de 15,6, muy cercana a la relación Si/Al del gel de síntesis (15,7). Asumiendo que todo el aluminio se halla en la red microporosa, como se comentará posteriormente al mostrar el espectro de ^{27}Al RMN, y teniendo en cuenta que hay 36 átomos T (silicio o aluminio) en la celda unidad de la ferrierita, este valor equivale a 2,2 átomos de Al por celda unidad de ferrierita.

En los análisis termogravimétricos de las muestras BMP-TMA-1 obtenidas a diferentes tiempos de calentamiento (Figura 5. 3) se pueden distinguir hasta cuatro etapas en la pérdida de peso. La primera, hasta 200 °C, corresponde a la desorción de agua, y a partir de esta temperatura, las otras tres etapas (en intervalos de temperatura de hasta 350 °C, 350-550 °C y a $T > 550$ °C) se han atribuido a la descomposición oxidativa de las especies orgánicas. El contenido en orgánico es de alrededor de un 13 % en peso, similar a la cantidad de orgánico generalmente ocluida en la ferrierita [1]. Las muestras presentan un contenido muy bajo en agua, como es característico de las zeolitas con alto contenido en Si sintetizadas en medio fluoruro.

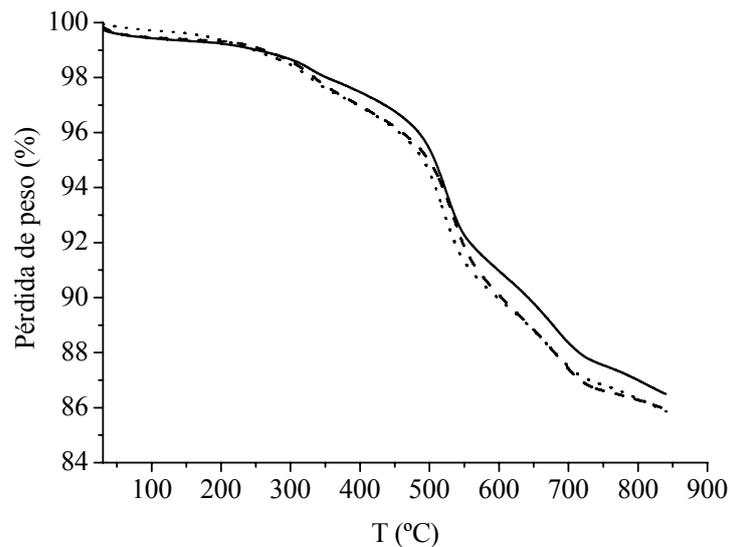


Figura 5.3. ATG de las muestras BMP-TMA-1 obtenidas a 150 °C tras 10 (línea de trazos), 20 (línea punteada) y 30 (línea continua) días de calentamiento.

La relación C/N de las muestras BMP-TMA-1 es alrededor de 6,3, según indican los resultados del análisis químico de CHN (Tabla 5. 2). Esta relación es intermedia entre las correspondientes a los dos cationes utilizados como agentes directores de estructura, BMP (C/N = 12) y TMA (C/N = 4), lo que sugiere que ambos cationes se incorporan a la estructura zeolítica durante el tratamiento hidrotérmico. Sin embargo, no se puede asegurar, a partir de los datos de este análisis solamente, si los cationes se encuentran intactos en el interior de la estructura de la ferrierita o por el contrario se degradan durante el tratamiento hidrotermal. Por ello, se realizaron estudios de espectroscopia de absorción en el infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C CP MAS RMN).

En la Figura 5. 4 se muestran los espectros de FTIR de las muestras BMP-TMA-1. Se muestra también, como referencia, el espectro de una zeolita faujasita obtenida en nuestro laboratorio empleando TMA como agente director de estructura. Los espectros de las muestras BMP-TMA-1 presentan bandas en las regiones $2850\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ y $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, características de las vibraciones de tensión y deformación, respectivamente, de los metilos y metilenos de TMA y BMP. Las bandas a $3060\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$, asignadas a la vibración de tensión CH del anillo aromático, ($\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$), confirman la presencia del grupo bencílico en los cristales de la ferrierita. La banda que aparece a 3042 cm^{-1} podría asignarse también a un modo de vibración de tensión CH del anillo, ya que para un anillo monosustituido se podrían observar 5 bandas en la región $3020\text{-}3085\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, un valor de $3040\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ es también consistente con el número de ondas correspondiente a la tensión antisimétrica de un grupo metilo unido al N

cuaternario ($\nu_a(\text{CH}_3)$). De hecho, esta banda se observa también en el espectro de referencia, y por lo tanto se asignaría al CH_3 del TMA y/o del BMP, en el caso de las muestras BMP-TMA-1. Las bandas de la región $2850\text{-}3000$ y $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se asignan al grupo CH_3 del catión TMA y a los CH_3 y CH_2 del cation BMP. En la muestra de referencia, la banda más intensa aparece a 1488 cm^{-1} y corresponde al modo de deformación antisimétrica del grupo metilo ($\delta_a(\text{CH}_3)$). Esta banda es más ancha y asimétrica en las muestras BMP-TMA-1, y presenta el máximo desplazado a 1483 cm^{-1} . Esto podría ser debido a la superposición de las bandas correspondientes a la deformación antisimétrica de los grupos metilo de TMA y de BMP, a un número de ondas algo menor para el BMP. De forma similar, ambas especies pueden contribuir a la banda a 1420 cm^{-1} , que correspondería a la deformación simétrica de los grupos metilo ($\delta_s(\text{CH}_3)$). Por último, las bandas débiles en la región $1455\text{-}1465$ pueden atribuirse a la deformación de los grupos metileno ($\delta(\text{CH}_2)$) de BMP. Las bandas observadas confirman la presencia del fragmento bencílico, así como del anillo de pirrolidina y del TMA, por tanto los resultados obtenidos mediante FTIR sugieren que los dos cationes empleados como agentes directores de estructura se incorporan a la estructura de la ferrierita durante el tratamiento hidrotermal.

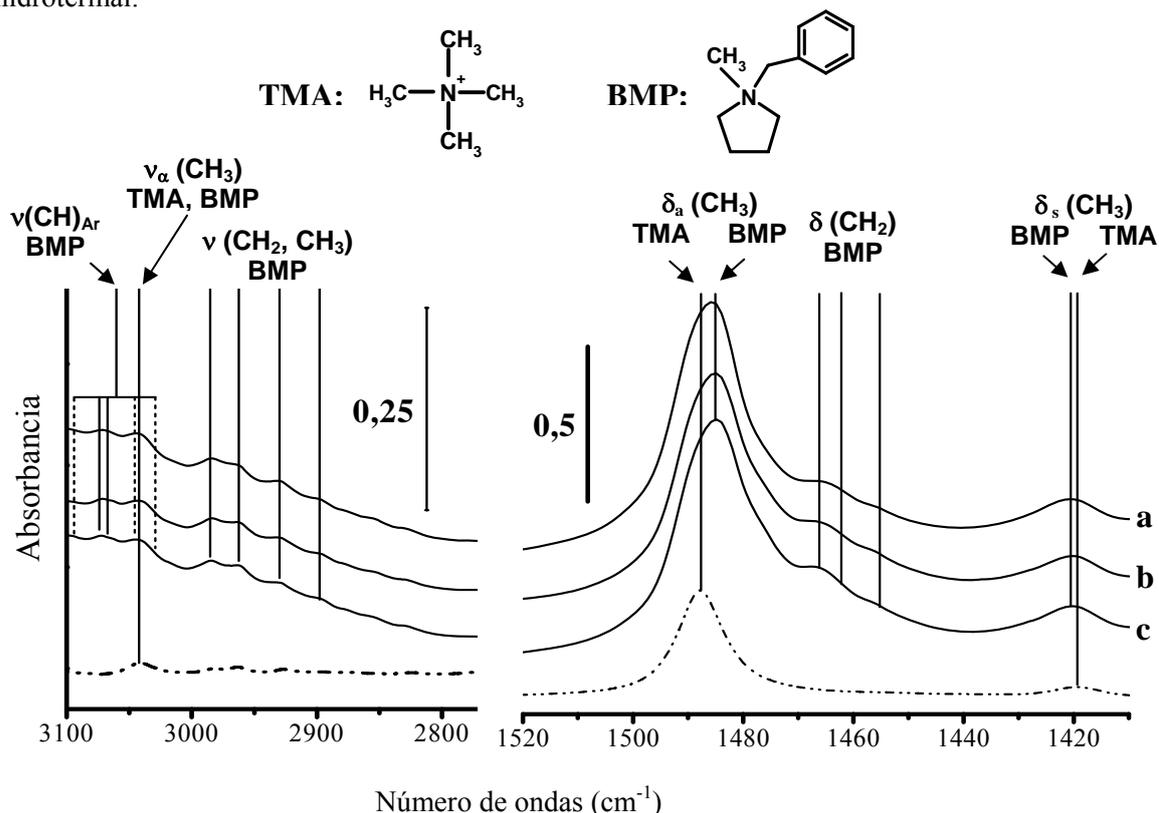


Figura 5. 4. Espectros de infrarrojo de las muestras BMP-TMA-1 (línea continua) obtenidas tras 10, 20 y 30 días (a, b, c) de calentamiento. Pastillas de 3 mg/cm^2 . Espectro de IR de una zeolita faujasita con el catión TMA ocluido en su interior (u.a.) (línea discontinua) como referencia. La asignación de las bandas de tensión (ν) y deformación (δ) se ha basado en la ref. [2].

El espectro de ^{13}C CP-MAS-RMN de la muestra BMP-TMA-1-20a se muestra en la Figura 5. 5, junto con un espectro del catión BMP en forma de yoduro como referencia. La señal a 23 ppm se asigna a los grupos CH_2 en posición beta del anillo de pirrolidina, la señal a 67 ppm corresponde a los grupos CH_2 unidos al N de la pirrolidina y al grupo CH_2 que une el anillo de pirrolidina con el anillo aromático. La señal a 53 ppm se asigna al grupo CH_3 unido al N de la pirrolidina. Por último, la señal a 129 ppm corresponde a los átomos de C del anillo aromático. La presencia de todas las señales correspondientes al BMP confirma que este catión resiste el tratamiento hidrotérmico y se encuentra intacto dentro de la estructura zeolítica. El espectro presenta una señal adicional a 57,5 ppm, la región típica de los grupos metilo del catión TMA ocluido en cavidades zeolíticas [3,4]; por tanto, se ha asignado a la presencia de TMA ocluido en el interior de la estructura ferrierita.

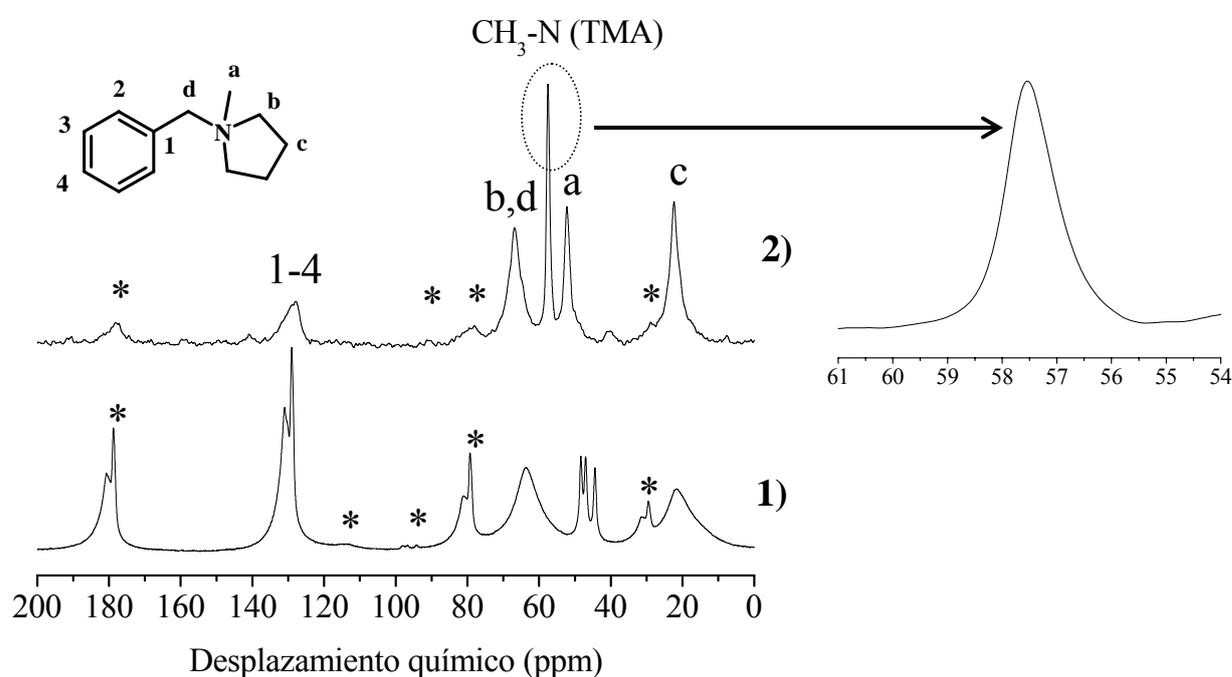


Figura 5. 5. Espectro de ^{13}C MAS-RMN del catión BMP (1) y de la muestra BMP-TMA-1 obtenida tras 20 días de calentamiento (2). En la figura de la derecha se muestra la señal atribuida a los grupos metilo del TMA. Las señales marcadas con un asterisco son bandas de rotación.

Como se comentó en el Capítulo 4, esta técnica es muy útil para identificar el entorno local de los cationes orgánicos ocluidos en estructuras zeolíticas. En particular, en el caso del catión TMA, se ha podido relacionar el desplazamiento químico observado con el tamaño de la cavidad de la zeolita en la que el TMA se encuentra ocluido, como se comentó en el apartado 4.1. De acuerdo con estos estudios, en nuestro caso los cationes TMA estarían atrapados en una cavidad con un tamaño intermedio entre el de la cavidad sodalita y la cavidad α de la zeolita A, lo que estaría de acuerdo con la presencia del TMA en la cavidad de ferrierita.

Los resultados de análisis químico elemental (Tabla 5. 2) indican que hay alrededor de un 1,6 % en peso de N, que, teniendo en cuenta el contenido total de orgánico (~13 % en peso) equivale a aproximadamente 3 átomos de N por celda unidad de ferrierita. Si las dos cavidades por celda unidad de ferrierita estuvieran ocupadas por TMA, 2 de los 3 átomos de N corresponderían al TMA y el otro al catión BMP, por lo que habría 2 cationes TMA y 1 catión BMP en cada celda unidad. El grado de empaquetamiento de los ADEs, así como su localización más favorable y sus energías de interacción con la red inorgánica, se ha estudiado en mayor profundidad mediante simulación molecular. Se ha utilizado una combinación de técnicas de simulación de mecánica molecular, incluyendo el método de Monte Carlo, minimización energética y dinámica molecular. Este estudio computacional se realizó en nuestro laboratorio, y sólo se va a presentar aquí un breve resumen de los resultados que aportan información para comprender mejor las observaciones experimentales. Los detalles de este estudio se pueden consultar en la referencia [5].

Recordando la topología de la ferrierita, existen dos posibles lugares donde pueden acomodarse las moléculas que actúan como agentes directores de estructura: pueden situarse en el interior de la cavidad o en el canal de anillos de 10 tetraedros. Los cationes BMP son demasiado voluminosos para acomodarse en las cavidades de la ferrierita, por lo que, en principio, se situarían en los canales de anillos de 10 tetraedros. Sin embargo, el catión TMA puede estar ocluido en cualquiera de las dos posibles localizaciones.

En primer lugar, se estudió la localización más estable para los cationes TMA. Se realizaron simulaciones variando las condiciones, y en todos los casos se incorporaron dos cationes TMA por celda unidad de ferrierita. Teniendo en cuenta que la estructura ferrierita contiene dos cavidades por celda unidad, este contenido en TMA equivale a un catión TMA en cada cavidad. Este resultado refleja la tendencia del TMA a acomodarse en el interior de las cavidades ferrierita, debido probablemente al buen ajuste entre la forma esférica del catión y la de la cavidad. Se calculó la energía de interacción del TMA con la red zeolítica para ambas localizaciones, obteniendo una energía de interacción mucho mayor (valor más negativo) para el TMA ocluido en la cavidad (-101,6 kcal/mol TMA en la cavidad), en comparación con la energía de interacción en el canal (-92,1 kcal/mol TMA en el canal). Este resultado de nuevo indica una clara preferencia del TMA por acomodarse en las cavidades de la ferrierita.

En cuanto al catión BMP, como se ha comentado, su elevado volumen no le permite alojarse en la cavidad ferrierita, por lo que sólo pueden acomodarse el interior de los canales de anillos de 10 tetraedros. De nuevo, es interesante conocer el empaquetamiento teórico de estos cationes en la estructura ferrierita, para lo cual se probaron varias posibilidades. Se ha de tener en cuenta que debe haber suficientes cationes BMP como para establecer una interacción con la red

zeolítica que estabilice el sistema, pero no tantos que se vean obligados a aproximarse mucho unos a otros, dando lugar a una situación energéticamente inestable. Dos cationes BMP vecinos pueden situarse de dos maneras, bien con sus anillos aromáticos enfrentados, o con los anillos en el lado contrario, colocándose el anillo aromático de un BMP próximo al anillo de pirrolidina de su vecino. La disposición de los cationes BMP con los anillos aromáticos enfrentados resultó ser la más favorable, lo que sugiere que existe una interacción estabilizante entre los anillos de cationes vecinos. El empaquetamiento más favorable se alcanza con 2 cationes BMP por cada 1,5 celdas unidad, es decir, 1,3 BMP por celda unidad de ferrierita. Sumados a los cationes 2 TMA por celda, habría un total de 1,33 cationes por celda unidad de ferrierita. Este resultado es coherente con el obtenido del ATG y análisis químico, que era de aproximadamente 3 átomos de nitrógeno por celda unidad de ferrierita.

La incorporación de Al en la red zeolítica, adoptando coordinación tetraédrica, o fuera de ella (aluminio extra-red), se ha estudiado mediante resonancia magnética nuclear ^{27}Al MAS RMN. El espectro de la muestra BMP-TMA-1-20aqozc (Figura 5. 6, espectro (a)) consiste en una única señal, estrecha, a un desplazamiento químico de 50 ppm, atribuido a aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{IV}) en la red zeolítica. La ausencia de señal a 0 ppm correspondiente a aluminio en coordinación octaédrica (Al^{VI}) indica que no existe aluminio extra-red, o que si existe está en una concentración muy baja y en un entorno de enlaces distorsionados.

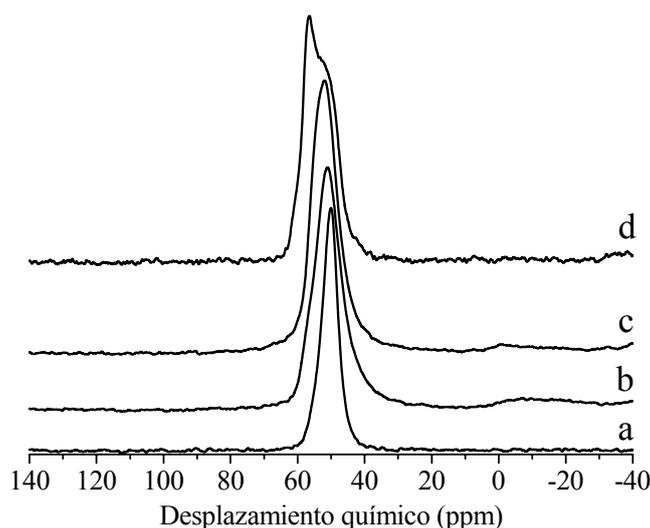


Figura 5. 6. Espectros de ^{27}Al -RMN de muestras seleccionadas del Capítulo 5: BMP-TMA-1-20aqozc (ferrierita, a), TMA-10aqoz (RUB-10, b), BMP-TMA-Al.A-10aqozc (ferrierita, c) y BMP-TMA-Al.B-20aqoz (octadecasil, d).

De acuerdo con los resultados de análisis químico, el contenido en nitrógeno de las muestras (alrededor de 3 N/celda unidad) es superior al contenido en aluminio (alrededor de 2,2 Al/celda

unidad). Esto significa que no todas las cargas positivas de los cationes que quedan ocluidos en el interior de la zeolita son compensadas por las cargas negativas que genera la incorporación del aluminio a la red sustituyendo al silicio. El exceso de carga positiva podría estar compensado por defectos de red de tipo $\equiv\text{Si-O}^-$, pero en síntesis llevadas a cabo en medio fluoruro, es más habitual que el anión F^- sea el que compense el exceso de carga positiva.

Por tanto, se caracterizaron estas muestras mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de flúor, ^{19}F MAS RMN. Se trata de una técnica muy útil para obtener información sobre la localización de los aniones fluoruro en el interior de las cavidades zeolíticas [6], pues es posible relacionar el desplazamiento químico de la señal con el tipo de cavidad en la que se aloja el anión F^- . En particular, en el caso de la ferrierita, existen varios estudios en los que se ha localizado el fluoruro en las cajas [5⁴] de la estructura (los poliedros formados por 4 caras de 5 lados). La señal del fluoruro ocluido en estas cajas aparece entre -59,5 y -56,4 ppm [7]. El espectro de RMN de ^{19}F de la muestra BMP-TMA-1 obtenida tras 20 días de tratamiento hidrotérmico (no se muestra la Figura) presenta una baja relación señal/ruido, que sugiere que la cantidad de flúor ocluido en la red zeolítica es pequeña. La señal aparece a un desplazamiento químico de -59 ppm, como corresponde al F^- ocluido en las cavidades [5⁴] de ferrierita, y aparece otra señal a -77,0 ppm, lo que indicaría que existen aniones fluoruro alojados en otro lugar en el interior de la estructura zeolítica.

La muestra obtenida con BMP y TMA tras 20 días de calentamiento se ha estudiado también mediante espectroscopia de ^{29}Si MAS RMN. El espectro de la muestra calcinada en ozono y posteriormente en aire, es decir, tal y como se emplearía en reacción, (BMP-TMA-1-20a $qozc$) se presenta en la Figura 5. 7.

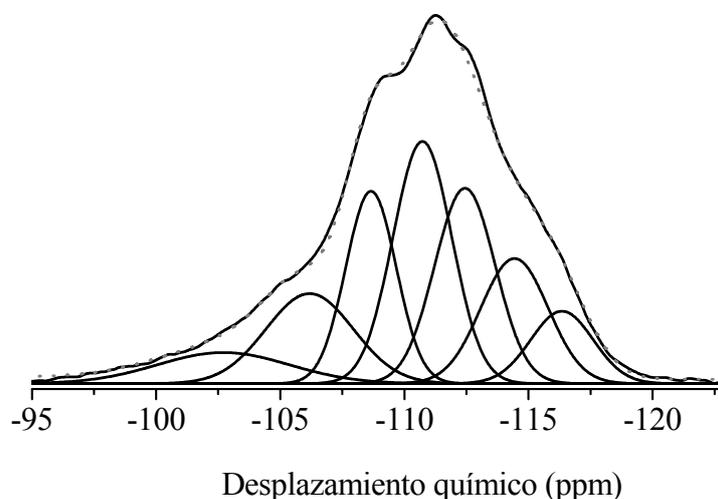


Figura 5. 7. Deconvolución del espectro de ^{29}Si BD RMN de la muestra BMP-TMA-1-20aqozc.

Se observa una señal centrada alrededor de ~ -111 ppm, que parece ser el resultado del solapamiento de diversas señales, tanto a capos altos como bajos. La deconvolución del espectro permite distinguir un total de siete componentes, cuya posición y área relativa se muestran en la Tabla 5. 3.

Tabla 5. 3. Deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS RMN de la muestra BMP-TMA-1-20aqozc.

BMP-TMA-1-20aqozc		
	δ^a	(%) ^b
Si(0Al)	-116,3	7,5
	-114,4	13,9
	-112,4	19,5
	-110,7	23,5
Si(1Al)	-108,7	16
	-106,2	13
Si-OH	-102,7	6,7

^a: desplazamiento químico (ppm).

^b: área relativa de cada señal (%).

*: el espectro se deconvolucionó en curvas gaussianas, permitiendo que variase su posición, anchura a media altura y área de cada una de ellas durante la deconvolución.

Las señales están centradas en -116,3 ppm, -114,4 ppm, -112,4 ppm, -110,7 ppm, -108,7 ppm, y una señal ancha alrededor de -106 ppm. Es bien conocido que en los espectros de ^{29}Si MAS

RMN, el desplazamiento químico al que aparecen las señales está relacionado con el ángulo T-O-T del átomo de silicio al que corresponde cada una de ellas. En general, cuanto mayor es el ángulo T-O-T de un determinado átomo de silicio, más negativo es el desplazamiento químico que corresponde a ese átomo [8]. Por otra parte, la incorporación de Al a la red provoca la aparición de señales Si(1Al), Si(2Al), etc., aproximadamente a 5 ppm (hacia desplazamientos menos negativos) que la señal del Si(0Al) correspondiente, de manera que la posición de estas señales depende también de la estructura zeolítica de la que se trate. En consecuencia, en una zeolita que contenga aluminio, el desplazamiento químico depende no sólo del entorno químico del Si, en términos de número de átomos de Al en su segunda esfera de coordinación (la primera estaría formada por los oxígenos), sino también de la geometría de los enlaces con sus Si vecinos a través de los O. Así, las señales de los espectros de ^{29}Si RMN no aparecen al mismo desplazamiento químico en todas las zeolitas, sino que depende de su estructura, en particular de sus ángulos T-O-T.

En el caso de la ferrierita puramente silícea, Lewis y col. [9] y Morris y col. [10] han publicado sendos estudios combinando la espectroscopía de ^{29}Si MAS RMN y la difracción de rayos X de monocristal. En ambos trabajos se asignan las señales con desplazamientos químicos entre -111,8 y -118,5 ppm a entornos de Si(0Al). Los espectros de ferrierita que además de silicio contiene aluminio en la red, presentan en general señales más anchas y peor resueltas que solapan entre sí, lo cual dificulta su interpretación [11]. En general se observan al menos tres curvas, centradas en -116, -110 y -105 ppm, que suelen englobar más de una señal [12,10.,13,14]. Por ejemplo, Sarv y col. [13] deconvolucionaron el espectro de una muestra de ferrierita con relación Si/Al = 30 en ocho señales, entre -116,6 y -103,4 ppm. Las cuatro señales a -116,6, -115,9, -112,2 y -111,6 ppm se asignaron a Si(0Al); las señales a -109,0, -107,6, -105,6 y -103,4 ppm se asignaron a Si(1Al). Nagy y col. [15] deconvolucionaron el espectro de ferrierita de Si/Al = 28 de manera similar, aunque agruparon las señales de Si(0Al) en dos curvas, centradas en -116 y -112 ppm, y las señales de Si(1Al) en otras dos, en -108 y -105 ppm. Basándonos en estas observaciones, hemos asignado las cuatro señales entre -116,3 y -110,7 ppm a entornos de Si(0Al), y la señal a -108,7 ppm a entornos Si(1Al). Para modelar la señal ancha que aparece alrededor de -106 ppm se han utilizado dos componentes, una a -106,2 ppm, asignada a entornos de Si(1Al), y la otra a -102,7 ppm, que se ha asignado a defectos de red SiOH. Se ha descartado que esta señal se deba a la presencia de entornos de Si(2Al), porque las señales asignadas a ese tipo de entornos suelen aparecer a desplazamientos químicos menos negativos y en muestras con mayor contenido en aluminio. Por ejemplo, en espectros de ferrierita con relación Si/Al = 8,4 [13] y Si/Al = 10 [15] se asignó la señal a -98 ppm a estos entornos Si(2Al).

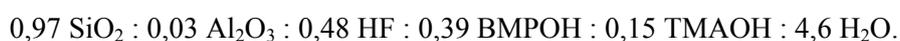
La relación Si/Al calculada a partir de esta deconvolución es de 13,8 (lo que equivale a 2,4 átomos de Al por celda unidad), razonablemente parecida a la obtenida mediante análisis químico y EDX (15,5, que equivale a 2,2 átomos de Al por celda unidad).

5.2.1 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA PROPORCIÓN TMA/BMP

En el estudio del efecto director de estructura de los cationes BMP y TMA, se ha demostrado la capacidad de esta combinación de cationes para dirigir la cristalización de la zeolita ferrierita. Para comprender por qué se obtiene esta zeolita, se planteó el estudio de la función de cada uno de los cationes en el proceso de cristalización de la ferrierita. Con ese objetivo, se han realizado síntesis variando la proporción TMA/BMP en el gel. El gel de síntesis de las muestras BMP-TMA-1 contiene 2 cationes TMA por cada 36 átomos de silicio o aluminio, es decir, por cada celda unidad de ferrierita que se podría formar. Si, como se ha visto en el apartado 5.2, en estas muestras se incorporan 2 TMA por celda unidad, al igual que en el gel a partir del cual cristalizan, y teniendo en cuenta que el rendimiento en óxido es elevado (superior al 90 %), significa que todos los cationes TMA presentes en el gel de síntesis se incorporan a la ferrierita en el proceso de cristalización, ocupando cada uno de ellos una cavidad, de manera que todas las cavidades contendrían un catión TMA (el máximo contenido orgánico que pueden acomodar, pues no cabrían 2 cationes TMA en una cavidad). En los siguientes experimentos nos planteamos el estudio del efecto del aumento de la cantidad de TMA en el gel por encima de la necesaria para que exista un TMA por cada cavidad ferrierita.

i) *Síntesis con TMA/Al = 2,5 en el gel*

En el gel de síntesis de las muestras BMP-TMA-2.5 se aumentó la cantidad de TMA a 0,15 TMA por átomo T, es decir, 5,4 TMA por celda unidad de la estructura ferrierita que podría cristalizar a partir de este gel, que equivale a 2,7 cationes TMA por cavidad ferrierita (suponiendo un rendimiento en óxido del 100 %, que es prácticamente el que se obtiene en la síntesis BMP-TMA-1). La composición del gel de síntesis de las muestras BMP-TMA-2.5 es:



Es la misma composición que se empleó en la síntesis BMP-TMA-1, excepto la proporción TMA/BMP, que se ha aumentado de 0,125 a 0,38. Como ya se ha comentado, en todas las síntesis de esta memoria se ha empleado una concentración total de cationes orgánicos constante en los geles de síntesis, por lo que en este caso, al aumentar la cantidad de TMA (de 0,06 a 0,15 TMA en composición molar) se ha disminuido la cantidad de BMP de 0,48 a 0,39 en composición molar de forma que la concentración total de especies orgánicas en el gel se mantiene constante (0,54 molar) respecto al resto de síntesis. Los resultados obtenidos a

diferentes tiempos de síntesis se resumen en la Tabla 5. 1, y los difractogramas de los productos se muestran en la Figura 5. 8.

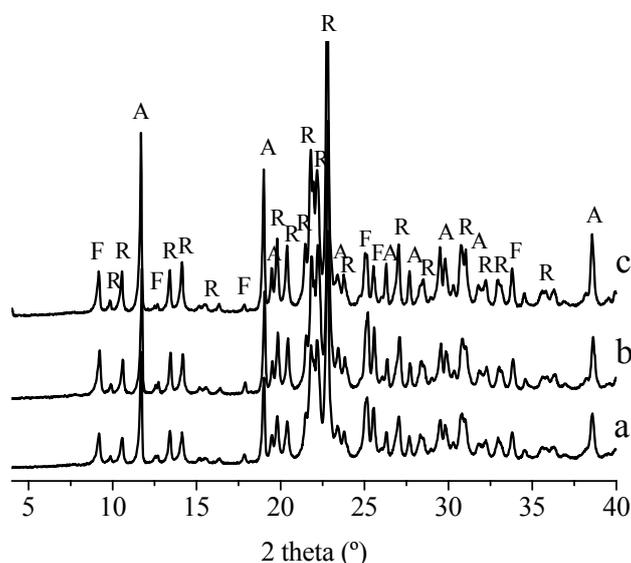


Figura 5. 8. Difractogramas de las muestras BMP-TMA-2.5 obtenidas tras 7 (a), 10 (b) y 30 (c) días de calentamiento. Los picos marcados con una F corresponden a ferrierita, los que tienen una R, a RUB-10, y los que tienen una A, a octadecasil (AST).

Los tres difractogramas presentan las mismas reflexiones, que corresponden a una mezcla de tres fases. Por un lado, la ferrierita, y por otro, dos clatrasiles, octadecasil (tipo estructural **AST**) y RUB-10 (tipo estructural **RUT**).

La estructura de RUB-10 está formada exclusivamente por cavidades de dos tipos: las cavidades $[4^45^46^2]$ y las cavidades $[4^45^66^58^1]$, de mayor tamaño, capaces de acomodar especies orgánicas. Existen cuatro cavidades $[4^45^66^58^1]$ por celda unidad de RUB-10, y cada dos cavidades vecinas comparten el anillo de 8 T y forman así la cavidad doble característica de esta estructura, con forma de cacahuete. Por ello, este anillo de 8 T simplemente comunica dos cavidades entre sí, pero no es una apertura hacia el exterior, de manera que la apertura más grande por la que podría salir una especie orgánica que se encontrase en estas cavidades es un anillo de 6 T. El otro clatrasil obtenido en esta síntesis, octadecasil, tiene una estructura formada por cavidades $[4^66^{12}]$ conectadas entre sí por cajas $[4^6]$ hexaédricas. Existen dos cavidades de cada tipo por celda unidad de octadecasil, de las cuales sólo las dos cavidades $[4^66^{12}]$ son suficientemente grandes como para acomodar especies orgánicas. En la Introducción se describen estas estructuras con más detalle.

El contenido en orgánico de las muestras, estudiado mediante análisis termogravimétrico (Figura 5. 9), es de aproximadamente un 10 %, aunque no se está detectando todo el orgánico de

las muestras porque al final del análisis, a 900 °C, aún continúan perdiendo peso. Esto se debe a que el pequeño tamaño de las ventanas de las cavidades de RUB-10 y octadecasil dificulta la desorción de las especies orgánicas o de los fragmentos procedentes de su degradación oxidativa.

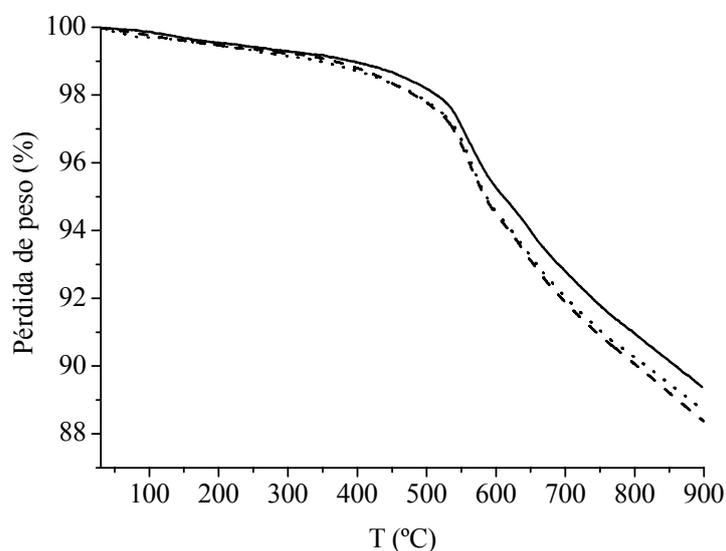


Figura 5. 9. ATG de las muestras BMP-TMA-2.5-7a (línea de trazos), BMP-TMA-2.5-10a (línea punteada) y BMP-TMA-2.5-30a (línea continua).

En conclusión, el aumento de la cantidad de TMA en el gel provoca la cristalización de fases con menor tamaño de poro y cavidades más pequeñas en su estructura, en comparación con la ferrierita.

ii) Síntesis con TMA como único agente director de estructura (TMA/Al = 9)

Para seguir estudiando el efecto de la cantidad de TMA en el gel de síntesis, se realizó un experimento en el que se aumentó aún más la proporción TMA/BMP eliminando el BMP del gel de síntesis, de manera que el TMA es el único ADE. La composición del gel de síntesis de estas muestras es:



Es la misma composición que se empleó en las síntesis anteriores, excepto la proporción de las especies orgánicas, ya que en este caso, para poder realizar la síntesis en ausencia de BMP y manteniendo constante la concentración total de especies orgánicas, se ha aumentado la cantidad de TMA a 0,54 en composición molar. Los resultados obtenidos en esta síntesis a diferentes tiempos de cristalización y 150 °C de temperatura se resumen en la Tabla 5. 1, y los difractogramas se muestran en la Figura 5. 10.

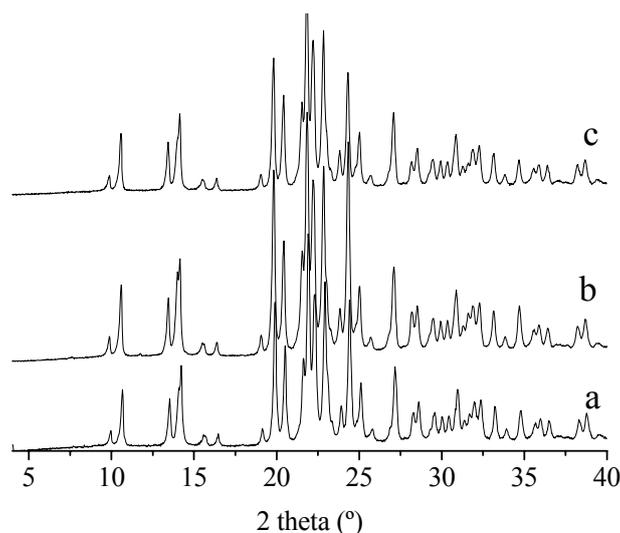


Figura 5. 10. Difractogramas de las muestras obtenidas con TMA como único agente director de estructura a 150 °C y 7 (a), 10 (b) y 20 (c) días de síntesis.

Los difractogramas de los productos obtenidos a los tres tiempos de síntesis presentan los mismos picos, y las relaciones entre sus intensidades se mantienen, lo que sugiere que se trata de una fase pura en los tres casos. Esta fase es RUB-10, que en este caso al emplear TMA como único ADE cristaliza como fase pura y no como mezcla de fases, como ocurría en la síntesis BMP-TMA-2.5.

Las curvas del análisis termogravimétrico (Figura 5. 11) de estas muestras presentan la forma característica de los clatrasiles, es decir, no hay una pérdida de peso significativa por debajo de unos 500 °C. El contenido en orgánico es de aproximadamente un 11,5 %, similar al de RUB-10 sintetizada también con TMA pero como borosilicato [16].

Sin embargo, a 900 °C las muestras continúan aún perdiendo peso, y de hecho quedan de color negro tras el análisis termogravimétrico. Esto se debe a las pequeñas aperturas de las cavidades de esta estructura, la mayor de las cuales es un anillo de sólo 6 T, que dificulta la desorción de las especies orgánicas. Por ello, el contenido orgánico probablemente se ha subestimado, tanto en el ATG como en el análisis químico de CHN. El contenido en nitrógeno (Tabla 5. 2) es cercano a 4 N/cu, como correspondería a un catión TMA en cada una de las cuatro cavidades [4⁴5⁶6⁵8¹], aunque ligeramente inferior. Esto probablemente se debe a una combustión incompleta de las especies orgánicas, y no a que el TMA no llene todas las cavidades. Se ha descrito en la bibliografía que en RUB-10 preparada con TMA como ADE, todas las cavidades están ocupadas por especies orgánicas, pues el contenido en materia orgánica es de 4 especies

por celda unidad, y lo mismo sucede en RUB-10 puramente silícea preparada con pirrolidina [17] como ADEs,.

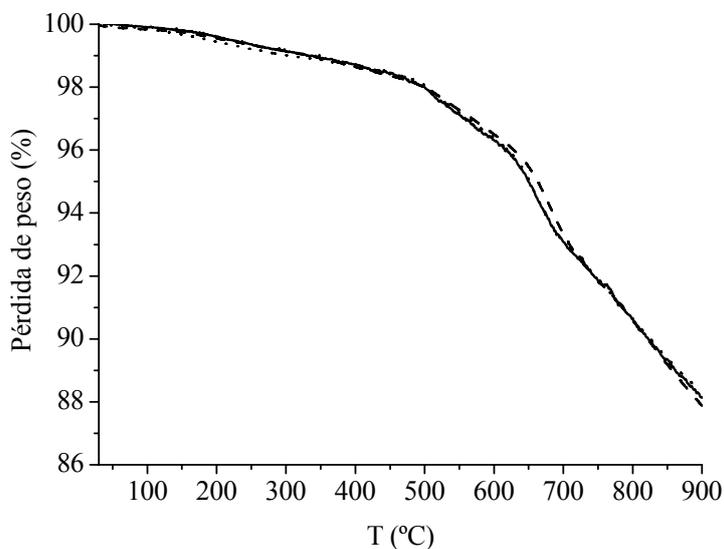


Figura 5. 11. ATG de las muestras TMA-7a (línea de trazos), TMA-10a (línea punteada) y TMA-20a (línea continua).

En el espectro de ^{13}C CP MAS RMN (Figura 5. 12) aparece una única señal estrecha debida a los grupos metilo del TMA a aproximadamente 57,5 ppm, el mismo desplazamiento químico observado en el espectro de la muestra de RUB-10 preparada con TMA que se mencionó anteriormente [16]. Mediante refinamiento Rietveld de una muestra RUB-10 puramente silícea obtenida con pirrolidina como ADE, Gies y Marler [17] pudieron localizar la pirrolidina en la cavidad [4⁵6⁵8¹], que es también la localización más probable para el TMA en nuestras muestras, ya que la otra cavidad de RUB-10 es demasiado pequeña como para acomodar especies orgánicas.

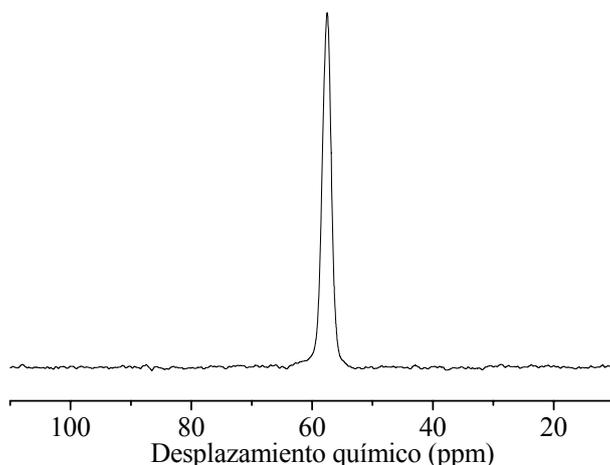


Figura 5. 12. Espectro de ^{13}C CP MAS RMN de la muestra TMA-10a.

En el espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra obtenida tras 10 días y calcinada (Figura 5. 6, espectro (b)) se observa que la mayor parte del aluminio está en coordinación tetraédrica (Al^{IV}), y se encuentra por tanto en la red zeolítica, como refleja la señal centrada en ~ 51 ppm. Existe una señal con una intensidad muy pequeña a aproximadamente ~ 0 ppm, que corresponde a aluminio octaédrico (Al^{VI}) situado fuera de la red.

Como se ha visto, el aumento de la proporción de TMA provoca la co-cristalización de fases formadas exclusivamente por cavidades, sin canales en su estructura. Con una cantidad inferior de TMA en el gel (en la síntesis BMP-TMA-1) no cristalizan estas fases, sino que esto sucede cuando la cantidad de TMA se aumenta a 0,15 molar.

La razón por la que cristaliza RUB-10 a partir del gel con TMA como único ADE (en proporción molar 0,54 TMA) es probablemente la elevada concentración de TMA en el gel de síntesis. El contenido en TMA en el gel de síntesis es de 19,4 TMA por cada 36 átomos T, es decir, 19,4 TMA por cada celda unidad de RUB-10 que podría cristalizar a partir de ese gel (siempre suponiendo un rendimiento en óxido del 100 %). Esta cantidad de TMA es muy superior a la necesaria para que cada una de las cuatro cavidades por celda unidad de RUB-10 estén ocupadas por TMA. Sin embargo, en la síntesis BMP-TMA-1 hay sólo 2,1 TMA por cada 36 átomos T (2,1 TMA por cada celda unidad de RUB-10), de manera que si cristalizara RUB-10 a partir de este gel no habría suficiente TMA para llenar todas sus cavidades. El otro catión presente en el gel de síntesis, BMP, es demasiado voluminoso para ocupar las cavidades $[4^45^66^58^1]$ de RUB-10. Generalmente, un aumento de la concentración del agente director de estructura en el gel lleva a la cristalización de una fase con mayor densidad de cavidades

[18,19,20,21]. Las cavidades de RUB-10, 4 cavidades por cada 36 átomos T, son el doble que las de ferrierita, con 2 cavidades por cada 36 átomos T. De manera que el aumento de la concentración de TMA en el gel lleva a la cristalización de la fase que puede acomodar mayor cantidad de este catión por átomo T de su estructura. El BMP también tiene una función clave para dirigir el sistema hacia la cristalización de una u otra fase. En la síntesis con TMA como único ADE cristaliza RUB-10, cuya estructura está compuesta exclusivamente por cavidades pequeñas. Cuando se añade catión BMP al gel que contiene TMA como único ADE, éste estabiliza un elemento estructural de mayor volumen vacío, como es el canal de 10 T de la ferrierita. Así, al añadir BMP, la ferrierita compite con RUB-10 por el TMA que hay en el medio, co-cristalizando ambas fases en la síntesis BMP-TMA-2.5. El aumento de la proporción BMP/TMA, en la síntesis BMP-TMA-1, favorece la formación de ferrierita frente a RUB-10, que ya no es suficientemente estable como para competir con la fase ferrierita y, por tanto, no cristaliza.

Este resultado demuestra el efecto director de estructura cooperativo del BMP y el TMA, ya que la cristalización de ferrierita requiere la presencia de ambos y en la concentración adecuada. El BMP es necesario para que cristalice esta fase, pues no se obtiene en presencia de TMA como único ADE, y la relación entre las concentraciones de ambos cationes debe ser tal que no cristalicen las fases de las que TMA es agente director de estructura, como RUB-10.

La estructura de RUB-10 tiene relación con la de ferrierita, pues en ambos casos hay cadenas de anillos de 5 T, conectadas entre sí mediante anillos de 6 T. Sin embargo, en la RUB-10 las cadenas no son planas sino corrugadas, y hay dos cadenas consecutivas de anillos de 5 T; y entre esas dos cadenas y las dos siguientes se forman los anillos de 6 T. Cada hilera de dos cadenas de 5 T están unidas entre sí a través de anillos de 8 T (marcado con la línea punteada en la Figura 5. 13), que son los más grandes de la cavidad $[4^45^66^58^1]$ de RUB-10. Sin embargo, estos anillos no dan acceso a la cavidad, sólo conectan dos cavidades vecinas entre sí, por lo que el anillo más grande que da acceso a la cavidad está formado por 6 átomos T. En cambio, en la ferrierita las cavidades no están interconectadas, sino que existe un canal de anillos de 10 T entre ellas. Por tanto, en ausencia del catión voluminoso BMP cristaliza una estructura más densa que la ferrierita (su densidad de red es 18,7 comparado con 17,8 de la ferrierita), relacionada con ella, en la que ha habido un cambio de conectividad de manera que desaparece en canal principal de 10 T, quedando la estructura formada exclusivamente por cavidades. Esto está de acuerdo con nuestra hipótesis inicial de que ambos cationes, TMA y BMP, son necesarios para obtener ferrierita en estas condiciones de síntesis, y que el BMP favorece la formación del canal de anillos de 10 T.

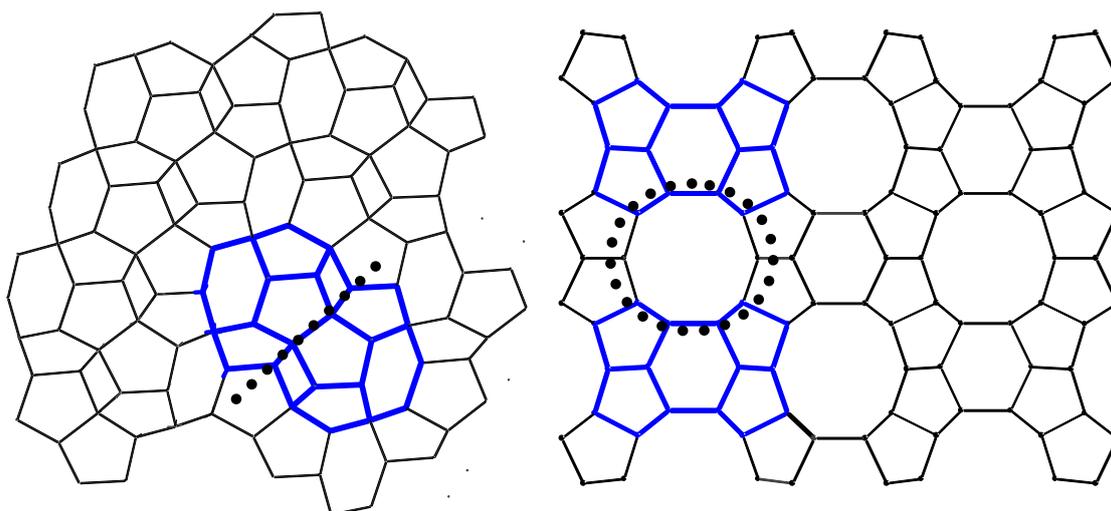


Figura 5. 13. Representación de las estructuras de RUB-10 (izquierda) y ferrierita (derecha). Las aristas de las cavidades se han marcado en negrita, y en línea punteada se ha dibujado la conexión entre dos cavidades, en el caso de RUB-10 es un anillo de 8 T perpendicular al plano del papel, que se ha representado con la línea recta que sería su proyección sobre el plano, y en el caso de la ferrierita, la conexión entre dos cavidades es el canal de 10 T. Se han omitido los átomos de oxígeno para mayor claridad.

5.2.2 EFECTO DE LA RELACIÓN SI/AL

Una vez se ha visto que los cationes TMA y BMP tienen un efecto cooperativo en la cristalización de ferrierita, sería interesante estudiar el rango de composiciones en el que es posible sintetizar esta zeolita. Por otra parte, en el estudio de distribución de centros ácidos en la red de ferrierita, que se realizó mediante FTIR con piridina como molécula sonda (ver Capítulo 7), se había encontrado que en la muestra BMP-TMA-1-20a ($Si/Al = 15,5$), una buena parte de los centros ácidos se encuentran en la cavidad ferrierita, en posiciones no accesibles para la piridina. Para estudiar esta localización preferente de los centros ácidos en la cavidad, se decidió disminuir el contenido en aluminio, de manera que, si el aluminio puebla preferentemente las posiciones T poco accesibles de la cavidad, quedará menos aluminio disponible para situarse en posiciones que darían lugar a centros ácidos más accesibles. En la síntesis del apartado *i*), se ha disminuido el contenido en aluminio hasta uno por celda unidad de la hipotética ferrierita que podría cristalizar a partir de ese gel. Si el único aluminio de cada celda unidad se incorporase preferentemente en las posiciones que dan lugar a centros ácidos no accesibles, en el caso extremo la muestra no tendría ningún centro ácido con el que pudieran interaccionar moléculas voluminosas.

Con este objetivo, además del de estudiar el rango de relaciones Si/Al en el que se puede obtener ferrierita en estas condiciones de síntesis, se han realizado experimentos variando la cantidad de aluminio en el gel. En estos experimentos, la composición de los geles de síntesis ha sido la misma que la del gel BMP-TMA-1, excepto la relación Si/Al y la cantidad de ácido

fluorhídrico, que se ha variado para mantener el balance de cargas: $(0,48 \text{ BMP}^+ + 0,06 \text{ TMA}^+) = 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + (0,54-2 \times) \text{F}^-$.

i) Síntesis con Si/Al = 35 en el gel

En primer lugar, se estudió cuál es el límite inferior de aluminio en el gel con el que puede cristalizar ferrierita. Para ello, se llevó a cabo una síntesis con un gel de la misma composición que el de la síntesis BMP-TMA-1 pero con relación Si/Al = 35:



Así pues, hay 1 átomo de aluminio por cada celda unidad de ferrierita que podría formarse si cristalizara esta zeolita. Los resultados obtenidos en esta síntesis a diferentes tiempos se resumen en la Tabla 5. 1, y los difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos se muestran en la Figura 5. 14. El patrón de difracción corresponde al de la fase octadecasil, que pertenece al tipo estructural **AST**. Este material es un clatrasil que está constituido por cajas $[4^6 6^{12}]$ rombododecaédricas conectadas entre sí por cajas $[4^6]$ hexaédricas, que habitualmente se denominan anillos dobles de 4 tetraedros. Existen dos cavidades de cada tipo por celda unidad de octadecasil. Una descripción más detallada de la estructura se realiza en la Introducción. Esta estructura suele cristalizar con elevadas relaciones Si/Al. Por ejemplo, se ha obtenido con relación Si/Al = 30 en medio fluoruro empleando N,N,N-trimetil-tercutilamonio [22] como ADE, y también en composición pura sílice, con TMA [23] y de nuevo con N,N,N-trimetil-tercutilamonio [24] como ADEs, respectivamente, ambas en medio fluoruro.

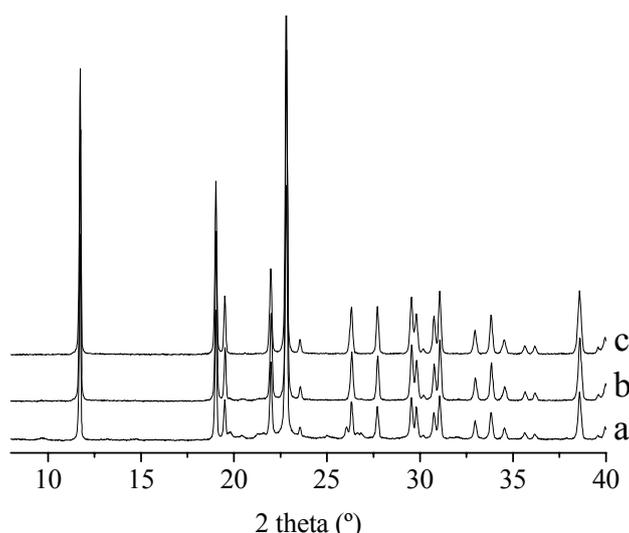


Figura 5. 14. Difractogramas de las muestras BMP-TMA-Al.B obtenidas tras 10 días (a), 20 días (b) y 30 días (c) de tratamiento hidrotérmico.

El contenido orgánico de los sólidos se estudió mediante análisis termogravimétrico (Figura 5. 15). La principal pérdida de peso se produce a aproximadamente 550 °C en las tres muestras, que tienen un contenido en agua muy bajo, como es característico de las zeolitas preparadas en medio fluoruro. El contenido en materia orgánica es de alrededor del 8 %, similar al encontrado en octadecasil sintetizado con TMA [23] o con *tert*-butiltrimetilamonio [24], ambas en medio fluoruro.

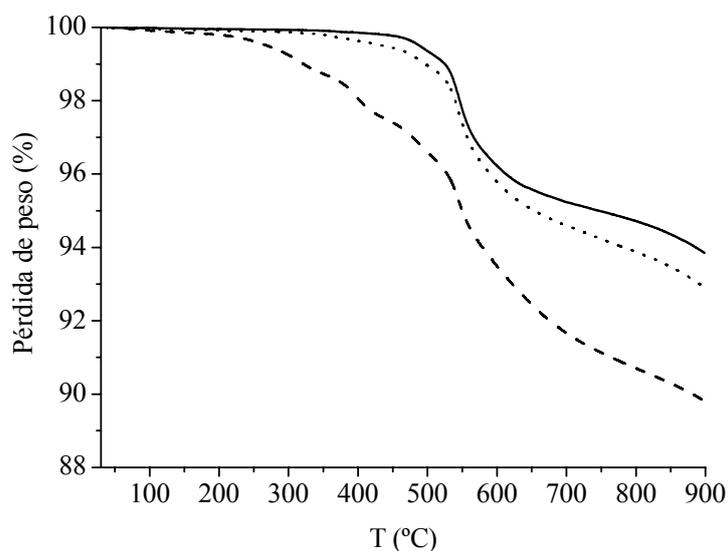


Figura 5. 15. ATG de las muestras BMP-TMA-AlB obtenidas tras 10 (línea de trazos), 20 (línea punteada) y 30 días (línea continua).

Las relaciones C/N de los sólidos, según los resultados de análisis químico, están entre 4,5 y 6. Si los dos cationes empleados en la síntesis, BMP y TMA, estuvieran intactos en el interior de la estructura de octadecasil, la relación C/N sería intermedia entre las relaciones C/N de ambos, es decir, estaría entre 12 y 4, y sería más cercana a aquella del catión que se encuentre en mayor proporción (molar) en las cavidades de octadecasil. Sin embargo, el catión BMP es demasiado voluminoso para alojarse en la cavidad de mayor tamaño de octadecasil [4⁶6¹²]. Por tanto, si este catión no se degrada durante el tiempo que el autoclave permanece en la estufa, sólo el TMA se incorporaría al interior de la estructura de octadecasil. Si el catión BMP se degrada, alguno sus fragmentos BMP sí podrían incorporarse a las cavidades de octadecasil. Esto estaría de acuerdo con la relación C/N de estas muestras, superior a la del catión TMA (C/N = 4), que sugiere que alguno de los fragmentos de BMP, con relación C/N mayor que 4 se ha incorporado a la estructura. Por otra parte, como el rendimiento en óxido en estas muestras es superior al 90 %, otras especies orgánicas, además del TMA, serían necesarias para llenar las cavidades y estabilizar así la estructura, ya que el gel contiene sólo 1,2 TMA por cada celda unidad de octadecasil, y se requerirían 2 TMA por celda para llenar todas las cavidades que pueden acomodar especies orgánicas.

La incorporación de las especies orgánicas al interior de la estructura se estudió mediante espectroscopía de ^{13}C -CP-MAS-RMN. El espectro de la muestra BMP-TMA-Al.B-20a se presenta en la Figura 5. 16, y, para facilitar la identificación de las señales, se ha añadido el espectro de la muestra BMP-TMA-1-20a, en el que, como se vio en el apartado 5.2, aparecen todas las señales del catión BMP y la asignada al TMA. Existe una clara diferencia entre ambos espectros: el espectro de la muestra que estamos estudiando no tiene la señal entre 125 y 135 ppm (respecto de TMS) debida a los átomos de C del anillo aromático. Esto confirma que efectivamente, el catión BMP no se incorpora como tal al interior de la estructura de octadecasil. A aproximadamente 57,3 ppm aparece la señal debida a los grupos metilo del TMA.

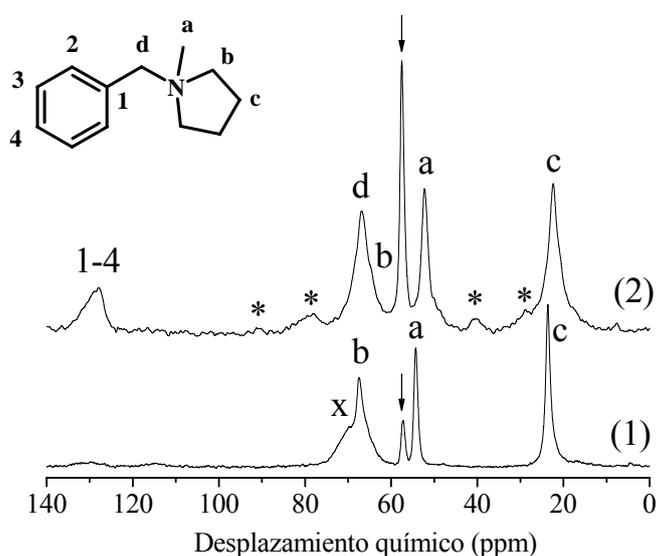


Figura 5. 16. Espectros de RMN de ^{13}C de las muestras BMP-TMA-Al.B-20a (1) y BMP-TMA-1-20a (2), añadida para comparar las señales. Las señales marcadas con una flecha corresponden a los grupos metilo del TMA. La señal marcada con una “x” corresponde a un fragmento orgánico no identificado. Las señales marcadas con un asterisco son bandas de rotación.

Como se comentó anteriormente, la señal de ^{13}C MAS RMN de los metilos del TMA es sensible al tamaño de la cavidad zeolítica en la que está ocluido este catión. En la Figura 5. 17 se muestran las estructuras de las cavidades ferrierita y $[4^66^{12}]$, que acomodan al TMA en ferrierita y octadecasil, respectivamente. La dimensión mayor (la diagonal) de la cavidad ferrierita, de forma ovalada, es similar, aunque ligeramente inferior, a las dimensiones de la cavidad globular $[4^66^{12}]$, lo que está de acuerdo con los similares desplazamientos químicos, ligeramente mayor en la ferrierita, a los que aparecen las señales de TMA ocluido en estas dos cavidades (57,5 ppm en ferrierita comparado con 57,3 ppm en octadecasil).

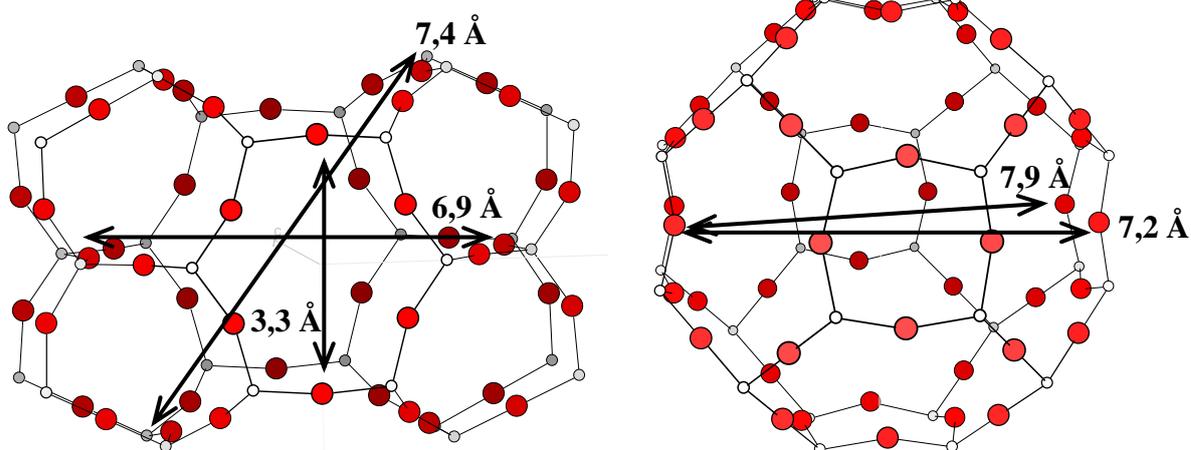


Figura 5. 17. Cavidades de las zeolitas ferrierita y octadecasil, con sus dimensiones: cavidad ferrierita (izquierda) y cavidad $[4^66^{12}]$ de octadecasil (derecha). Se muestran las distancias O-O, medidas de centro a centro de los átomos y restando $2,7 \text{ \AA}$ ($2 \times 1,35 \text{ \AA}$, el radio del oxígeno).

El resto de señales corresponden al fragmento de BMP que se incorpora al interior de la estructura de octadecasil. A 54 ppm aparece la señal debida al metilo unido al N. Las señales a 23 ppm y 67 ppm corresponden a los C del anillo de pirrolidina; la primera al metileno en β respecto del átomo de N y la segunda al metileno directamente enlazado al N, el C en α . Esta señal tiene un hombro en la parte izquierda, a 70 ppm, marcado con una “x” en la Figura 5. 16, cuyo desplazamiento químico coincide con el del metileno puente del catión BMP (denominado “d” en la Figura 5. 16). Si este metileno estuviera aún unido al nitrógeno, formando la dimetilpirrolidina, sería ahora un metilo, ya que la señal del anillo aromático al que estaba enlazado no se observa en el espectro. Por tanto, su señal aparecería probablemente más próxima a la del otro metilo (“a”), a pesar de los efectos de confinamiento en las zeolitas que a veces provocan desplazamientos en las señales. Además, la presencia del fragmento de dimetilpirrolidina (relación C/N = 6) en las cavidades de octadecasil, implicaría que la ruptura del catión BMP se habría producido por el enlace que une el metileno puente (“d”) con el anillo aromático, dando lugar a un fenilo, que es peor grupo saliente que el bencilo que se formaría si la ruptura tuviera lugar por el enlace que une el nitrógeno con el metileno puente. La señal marcada con una “x” en la Figura 5. 16 podría pertenecer a algún fragmento orgánico procedente de la degradación de los ADEs que no se ha podido identificar.

En conclusión, parece que lo más probable es que las especies orgánicas ocluidas en las cavidades $[4^66^{12}]$ de octadecasil sean el TMA y el fragmento de metilpirrolidina (C/N = 5), aunque no se puede descartar la presencia de dimetilpirrolidina (C/N = 6), porque la señal del segundo metilo (“d”) podría solapar con la del primero (“a”). La metilpirrolidina sí podría

acomodarse en esta cavidad, pues se ha sintetizado octadecasil con sus cavidades ocupadas por quinuclidina, que es más voluminosa que la metil-pirrolidina [25].

La relación de intensidades entre la señal de TMA y el resto de señales es muy inferior en el espectro de la muestra de octadecasil que en el de la muestra de ferrierita a la que corresponde el espectro (2) de la Figura 5. 5. A pesar de que el RMN de ^{13}C de polarización cruzada no es cuantitativo, esta clara diferencia en la relación de intensidades sugeriría una baja proporción de TMA/metilpirrolidina en la muestra de octadecasil, y esto estaría de acuerdo con la elevada relación C/N obtenida en el análisis químico.

Yang [23] ha publicado la síntesis de octadecasil puramente silíceo en medio fluoruro con TMA como agente director de estructura. Según sus resultados de refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X, el TMA se encuentra en las cajas $[4^66^{12}]$, ocupando las dos cajas por celda unidad de esta estructura. En nuestro caso, algunas cavidades $[4^66^{12}]$ estarán ocupadas por TMA y otras por metil-pirrolidina, El contenido de nitrógeno por celda unidad calculado a partir de los resultados de análisis químico es de 1,2 a 1,5 átomos de nitrógeno, dependiendo del tiempo de cristalización (ver Tabla 5. 2), lo que sugiere que, de las 2 cavidades $[4^66^{12}]$ por celda unidad, no todas están ocupadas por TMA o metil-pirrolidina. La otra especie que podría ocupar estas cavidades sería el F^- , pero, como veremos más adelante, se encuentra probablemente en las cajas $[4^6]$. El contenido en agua es solo de 0,04 a 0,2 moléculas por celda unidad, dependiendo también del tiempo de cristalización, de manera que el agua tampoco puede “llenar” las cavidades $[4^66^{12}]$. La ausencia de otras especies en el medio que puedan “llenar” las cavidades $[4^66^{12}]$ de octadecasil sugiere que una parte de las cavidades estaría vacía, lo cual no se observa generalmente en zeolitas porque sería, en principio, inestable. La otra posibilidad es que se haya subestimado el contenido en orgánico de las muestras en el análisis termogravimétrico y en el análisis químico. De hecho, las muestras obtenidas a los tres tiempos de síntesis se vuelven de color negro tras el análisis termogravimétrico, debido a los restos de materia orgánica que aún quedan en su interior, ya que las pequeñas aperturas de sus cavidades (las ventanas más grandes son anillos de 6 T) dificultan la desorción de las especies orgánicas o los fragmentos resultantes de su degradación. De hecho, en la bibliografía se describe que el octadecasil queda de color negro cuando se intenta eliminar la materia orgánica mediante métodos convencionales de calcinación en aire, y los ATG suelen subestimar el contenido en orgánico; por ejemplo, en la ref [24] la muestra sigue perdiendo peso a 800 °C, temperatura final del ATG. Por tanto, los análisis estarían subestimando el contenido orgánico de las muestras, y esa puede ser la razón por la que la cantidad de nitrógeno por celda unidad de octadecasil calculada a partir de ellos no sea suficiente para llenar todas las cavidades.

La relación Si/Al de la muestra BMP-TMA-Al.B-20a calcinada en ozono, calculada mediante ICP-AES, es de 36,3 (0,5 Al /cu de octadecasil, que tiene 20 átomos T por celda unidad), similar a la del gel de partida (Tabla 5. 2).

En el espectro de ^{27}Al RMN de la muestra BMP-TMA-Al.B obtenida tras 20 días y calcinada en ozono (Figura 5. 6, curva (d)) se observa una señal correspondiente a aluminio tetraédrico (Al^{IV}) incorporado a la red de octadecasil. La señal tiene dos componentes, centradas en 52 y 56 ppm. La estructura de octadecasil, resuelta en el grupo espacial tetragonal $I4/m$, tiene dos posiciones T diferentes, y los ángulos promedio T1-O-T y T2-O-T difieren entre sí unos 3° , según los refinamientos Rietveld publicados en las referencias [24] y [23] aunque otros autores han encontrado diferencias mayores, de hasta 8° , entre los ángulos T-O-T promedio de ambas posiciones [26]. El desdoblamiento de la señal de ^{27}Al RMN podría deberse a la incorporación del aluminio en estas dos posiciones T diferentes de la estructura de octadecasil. La ausencia de señal a 0 ppm indica que el aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica, formando parte de la red inorgánica.

Esta muestra contiene, según los datos de análisis químico de CHN, 1,3 átomos de nitrógeno por celda unidad (al menos, pues ya se vio que este análisis probablemente subestima el contenido en orgánico en estas muestras), de manera que la carga positiva de los cationes orgánicos es suficiente para compensar la carga negativa debida a la incorporación de Al. Los cationes que no estén neutralizando esta carga debida al aluminio, estarán, probablemente, compensados por la carga negativa del fluoruro.

El espectro de RMN de ^{19}F (Figura 5. 18) presenta una única señal a -39 ppm, característica de la presencia de ion F^- en las cavidades [4⁶] (dobles anillos de 4 T). Caullet y col. [26] localizaron el ion F^- en estas cavidades mediante difracción de rayos X de monocristal, en una muestra de octadecasil sintetizada con quinuclidina como ADE. La señal de RMN de ^{19}F aparecía a -38,8 ppm. Esto sugiere que en nuestro caso el F^- se encuentra también en las cavidades [4⁶]. Cambor y col. [24] y Zones y col. [27] observaron la señal de RMN de ^{19}F a un desplazamiento químico similar, -38,5 ppm, en octadecasil puramente silíceo, y lo asociaron también a la presencia de F^- en estas cavidades.

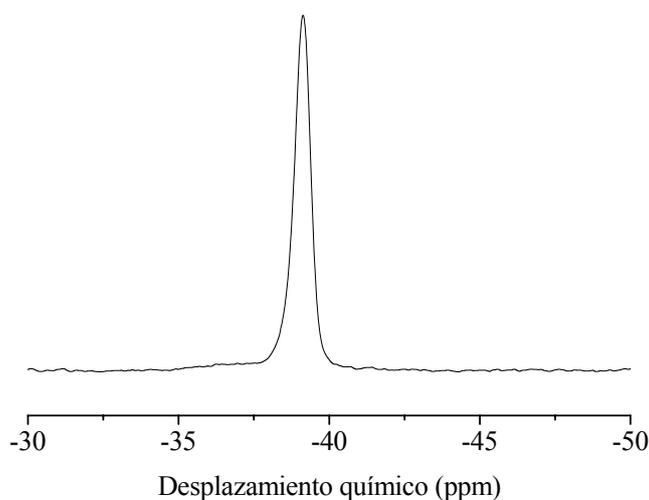
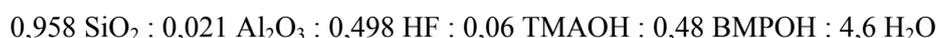


Figura 5. 18. Espectro de ^{19}F RMN de la muestra BMP-TMA-Al.B obtenida tras 20 días de tratamiento hidrotérmico.

A la vista de los resultados, cuando se aumenta la relación Si/Al a 35, la cantidad de aluminio en el gel es demasiado baja para obtener ferrierita en estas condiciones de síntesis, y la estructura más estable es la fase octadecasil. La zeolita ferrierita tiende a cristalizar con una relación Si/Al no muy elevada; de hecho, la ferrierita natural tiene relación Si/Al entre 3,7 y 6,2 [28]. Se han publicado pocas síntesis de ferrierita puramente silícea que no sean en medio fluoruro, por ejemplo la sintetizada por Gies [29] en presencia de etilendiamina y ácido bórico.

ii) Síntesis con Si/Al = 23 en el gel

En el apartado anterior se ha visto que una relación Si/Al = 35 en el gel es demasiado alta para que cristalice ferrierita en estas condiciones de síntesis, es decir, esta estructura requiere más de 1 Al por celda unidad para formarse. Por tanto, esta cantidad de aluminio en el gel está por debajo del límite inferior de aluminio con el que puede cristalizar ferrierita. En un nuevo intento de encontrar ese límite inferior, se llevó a cabo una síntesis con un gel de la misma composición que los anteriores pero relación Si/Al = 23:



Los resultados obtenidos a diferentes tiempos de cristalización se resumen en la Tabla 5. 1, y los difractogramas de los sólidos obtenidos se muestran en la Figura 5. 19.

El difractograma de la muestra obtenida tras 20 días de tratamiento hidrotérmico tiene los picos de octadecasil, y también se pueden observar algunos picos de ferrierita, aunque son mucho menos intensos. Para estudiar la evolución del sistema se prolongó el tiempo de síntesis hasta 65 días. Como se puede apreciar en los difractogramas, se obtienen las mismas fases a este tiempo más largo, aunque los picos de ferrierita son ya casi inapreciables.

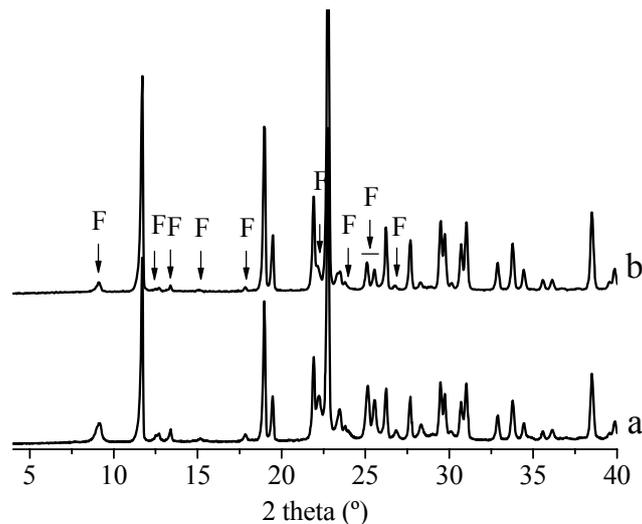


Figura 5. 19. Difractogramas de las muestras BMP-TMA-Al.M obtenidas tras 20 (a) y 65 (b) días. Los picos marcados con una flecha y la letra F corresponden a ferrierita.

El contenido en materia orgánica de la muestra BMP-TMA-Al.M-20a (Figura 5. 20), similar al del octadecasil puro [23,24], sugiere que predomina esta fase frente a la ferrierita. La baja relación C/N indicaría que la mayor parte de los cationes BMP se han fragmentado, y son esos fragmentos, junto con el TMA, los que se incorporan al interior de octadecasil.

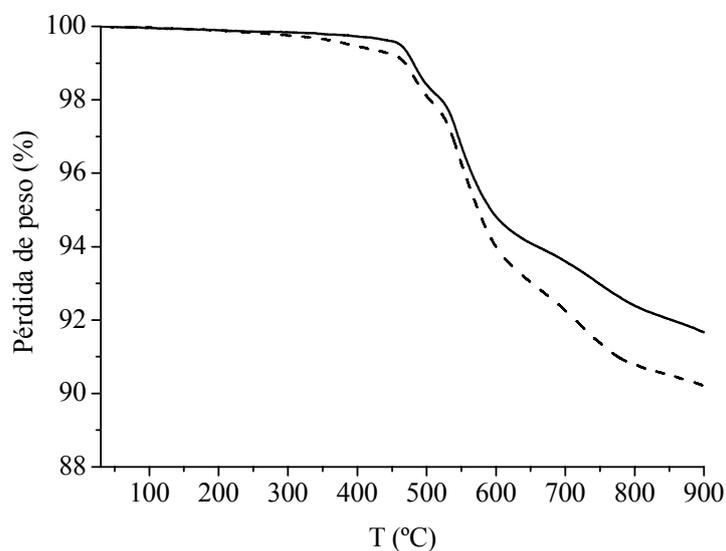


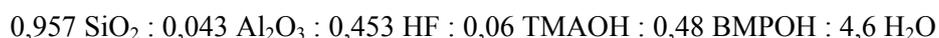
Figura 5. 20. ATG de las muestras BMP-TMA-Al.M obtenidas tras 20 días (línea de trazos) y 65 días (línea continua).

Por tanto el límite inferior para obtener ferrierita es de una cantidad de aluminio en el gel entre 1,5 y 2 Al por celda unidad, ya que con 2 Al por celda unidad se obtiene ferrierita (ver apartado 5.2), y la disminución de la concentración de aluminio a 1,5 Al/cu lleva a la co-cristalización de

octadecasil, que es la única fase obtenida si se disminuye la concentración de aluminio en el gel hasta 1 Al/cu. Con esta conclusión se ha cumplido el objetivo de este apartado, por lo que no se continuó con la caracterización de estas muestras BMP-TMA-Al.M, porque, además, al tratarse de una mezcla de fases, no tiene mayor interés que el de conocer qué fases cristalizan.

iii) *Síntesis con Si/Al = 11 en el gel*

Una vez conocido el límite inferior de Al en el gel con el que puede cristalizar la ferrierita en estas condiciones de síntesis, nos proponemos buscar cuál es el límite superior de aluminio que admite esta zeolita. Para ello, realizamos una síntesis a partir de un gel de la misma composición pero con relación Si/Al = 11:



Recordando los resultados de la síntesis BMP-TMA-1, se determinó que había 3 átomos de nitrógeno por celda unidad de ferrierita, es decir, 3 cationes, ya sean TMA o BMP, lo que implica que en cada celda unidad había 3 cargas positivas. Teniendo en cuenta que por cada átomo de aluminio que se incorpora a la estructura zeolítica sustituyendo al silicio se genera una carga negativa, la máxima cantidad de aluminio que en principio podría incorporarse a este material sería 3 átomos de Al por celda unidad. En el gel de aquella síntesis había 2,1 átomos de aluminio por cada 36 átomos T, es decir, por cada celda unidad de la ferrierita que podía cristalizar; y una cantidad similar de aluminio se encontró en el sólido. En este caso se ha aumentado el contenido en aluminio del gel hasta el máximo teórico de 3 átomos de Al por celda unidad, y por eso la relación Si/Al elegida para esta síntesis es 11.

En la Figura 5. 21 se muestra el difractograma de rayos X de los sólidos obtenidos en esta síntesis (muestras BMP-TMA-Al.A) tras varios tiempos de cristalización. El patrón de difracción corresponde al de la ferrierita; la anchura de los picos podría deberse al pequeño tamaño de los cristales, o a que las muestras no tengan una elevada cristalinidad.

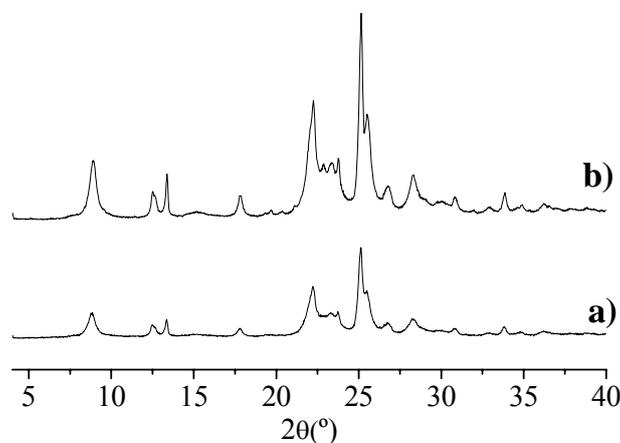


Figura 5. 21. Difractogramas de las muestras BMP-TMA-Al.A obtenidas tras 7 días (a) y 10 días (b) de tratamiento hidrotérmico.

En el análisis termogravimétrico (Figura 5. 22), estas muestras presentan un mayor contenido en orgánico que las zeolitas obtenidas en la síntesis BMP-TMA-1 (realizada en las mismas condiciones pero con relación Si/Al mayor, equivalente a $\sim 2,2$ Al/cu). Hay que tener en cuenta que en el ATG, además de las especies orgánicas, se desorben también el resto de especies volátiles de la muestra, el fluoruro y el agua procedente de la condensación de los silanoles, si los hay. Una comparación más directa del contenido en orgánico la proporcionan los datos de contenido en C y N obtenidos mediante análisis químico. Ambos son superiores en las muestras con mayor cantidad de aluminio que se describen en este apartado (BMP-TMA-Al.A), lo que confirma que contienen mayor porcentaje de materia orgánica. La relación C/N de estas muestras, aproximadamente 5,7, es inferior a la de las muestras obtenidas en las mismas condiciones pero con menos aluminio (C/N alrededor de 6,2), lo que sugiere que la proporción BMP/TMA es menor en las muestras con más aluminio. Una posible explicación sería la presencia de una pequeña proporción de cationes TMA también en los canales de ferrierita, además de en las cavidades, a pesar de que su incorporación en el canal está mucho menos favorecida que en la cavidad, según los resultados del estudio computacional comentados anteriormente. El mayor contenido en N por celda unidad de estas muestras (aproximadamente 3,5 átomos de N/cu), comparado con el de las muestras obtenidas con menos aluminio (alrededor de 3 N/cu), iría en línea con esta hipótesis de una posible presencia de TMA también en los canales.

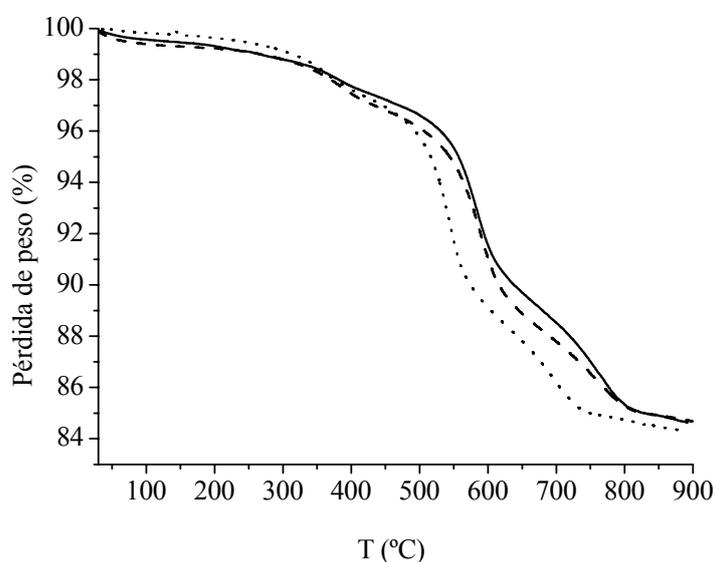


Figura 5. 22. ATG de las muestras BMP-TMA-Al.A obtenidas tras 7 días (línea de trazos), 10 días (línea punteada) y 20 días (línea continua) de tratamiento hidrotermal.

La integridad de las especies orgánicas en el interior de la estructura ferrierita se estudió mediante espectroscopia de ^{13}C CP MAS RMN. El espectro de la muestra obtenida tras 10 días

de tratamiento hidrotérmal (Figura 5. 23) presenta las mismas señales que el de la muestra BMP-TMA-1-20a, en el que ya se vio que aparecen todas las señales debidas al catión BMP, y también la correspondiente al TMA. Esto confirma que ambos también cationes se incorporan intactos al volumen vacío de la estructura de ferrierita cuando se aumenta el contenido en aluminio. La señal correspondiente al TMA aparece a 57,3 ppm, y es más ancha que la señal de la muestra con menos aluminio, que aparece a 57,5 ppm. La mayor anchura de la señal podría deberse a la contribución del TMA que podría haberse incorporado en los canales de ferrierita, además de en las cavidades. Por otra parte, el desplazamiento de la señal a menor desplazamiento químico, comparada con la de la muestra que tiene menor contenido en aluminio, estaría de acuerdo con la incorporación de una parte de los cationes TMA en los canales, ya que la señal de ^{13}C RMN asociada al TMA aparece a menores desplazamientos químicos cuanto menor es su confinamiento.

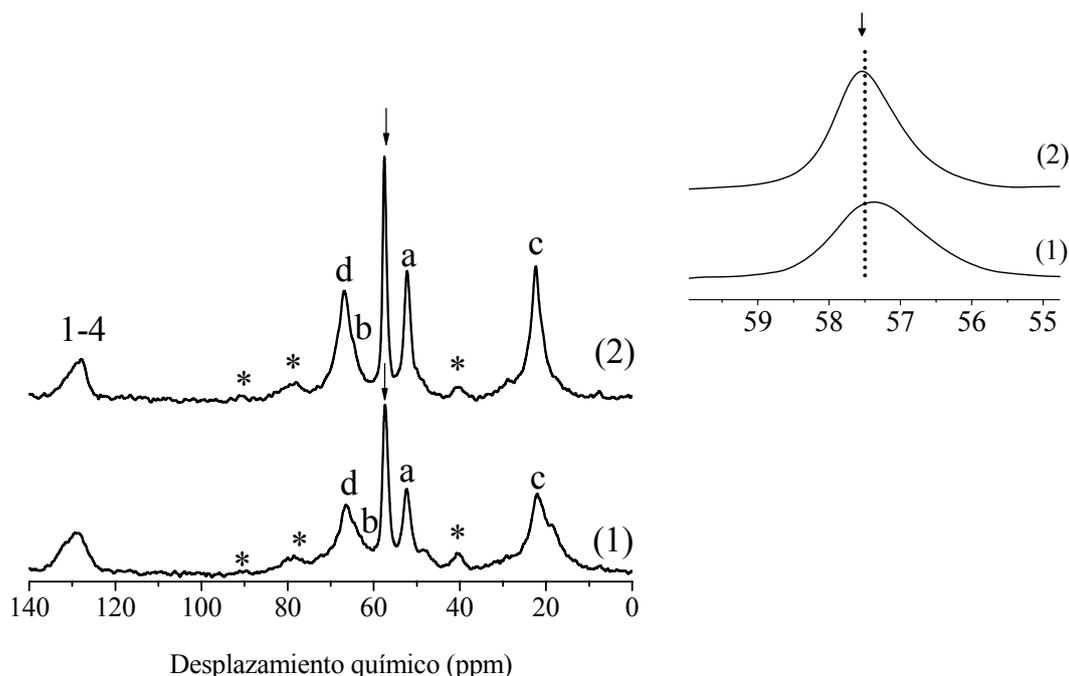


Figura 5. 23. Espectros de ^{13}C CP MAS RMN de las muestras BMP-TMA-Al.A-10a (1) y BMP-TMA-1-20a (2), añadida para comparar las señales. Las señales marcadas con una flecha corresponden a los grupos metilo del TMA. Las señales marcadas con un asterisco son bandas de rotación.

Para comprobar si todo el aluminio del gel se incorpora al sólido, éste se ha analizado mediante ICP-AES (Tabla 5. 2). La composición de la muestra obtenida a 10 días, calcinada en ozono y posteriormente en aire (BMP-TMA-Al.A-10a_{qozc}), es 34,4 % en peso de Si y 2,9 % en peso de Al, que equivale a una relación Si/Al = 11,3, similar a la del gel de síntesis, y corresponde a 2,9 Al/cu de ferrierita. El espectro de ^{27}Al RMN de esta muestra (Figura 5. 6, curva c)) presenta una señal intensa a 52 ppm, atribuido a aluminio en coordinación tetraédrica, y una señal muy débil

a 0 ppm, lo que indica que la mayor parte del aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica en la red zeolítica.

Por lo tanto, la zeolita ferrierita puede cristalizar a partir de un gel de relación Si/Al =11 en estas condiciones de síntesis, acomodando aproximadamente 3 átomos de Al por celda unidad.

Como conclusión de este capítulo, se ha podido sintetizar zeolita ferrierita en presencia de una combinación de ADEs formada por TMA y BMP, en ausencia de cationes alcalinos y en medio fluoruro. Ambos cationes desempeñan una función cooperativa en la cristalización de ferrierita, ya que esta zeolita no cristaliza, en estas condiciones de síntesis, en ausencia de cualquiera de los dos cationes. Además, la ferrierita cristaliza sólo en un determinado rango de relaciones BMP/TMA, y cuando se aumenta la proporción relativa de TMA, cristalizan fases cuyas estructuras están formadas exclusivamente por pequeñas cavidades, como RUB-10 y octadecasil. La cristalización de estas fases está probablemente favorecida por el exceso de TMA, lo cual demuestra que es necesario ajustar la proporción entre ambos ADEs para que cooperen en la cristalización de una determinada estructura zeolítica, en lugar de dirigir la cristalización de las zeolitas que se obtendrían si se empleara cada una de estas especies orgánicas como único ADE.

Bibliografía

- [1] G. Pál-Borbély, H.K. Beber, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, : *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 57.
- [2] N.P.G. Roeges, “A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures”, Wiley, Chichester, 1994.
- [3] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 227.
- [4] S. Hayashi, K. Suzuki, K. Hayamizu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 85 (1989) 2973.
- [5] A.B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5617.
- [6] M. Delmonte, M. Soulard, F. Guth, A. Seive, A. López J.L. Guth, *Zeolites* 10 (1990) 778.
- [7] L.A. Villaescusa, M.A. Camblor, *Recent Res. Devel. Chem.* 1 (2003) 93.
- [8] J. M. Thomas, C.A. Fyfe, S. Ramdas, J. Klinowski, C. Gobbl, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3061.
- [9] J.E. Lewis, Jr., C.C. Freyhardt, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5039.
- [10] R.E. Morris, S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11849.

-
- [11] C.A. Fyfe, H. Strobl, G.T. Kokotailo, G.J. Kennedy, G.E. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3373.
- [12] J.B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart, E.G. Derouane, P.A. Jacobs, *Journal of Molecular Catalysis* 20 (1983) 327.
- [13] P. Sarv, B. Wichterlová, J. Cejka, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1372.
- [14] J. Datka, M. Kawalek, K. Góra-Marek, *App. Catal. A: General* 243 (2003) 293.
- [15] T. I. Korányi, J. Nagy, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 907.
- [16] U. Oberhagemann, B. Marler, I. Topalovic, G. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 435.]
- [17] B. Marler, U. Werthmann, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 329.
- [18] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann, en H.G. Karge, J. Weitkamp, (Eds.), *Molecular Sieves Science and Technology*, vol. 1, Springer, Berlin, 1998, p. 35.
- [19] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* 12 (1992) 42.
- [20] A. Grünewald-Lüke, H. Gies, *Micropor. Mater.* 3 (1994) 159.
- [21] A. Grünewald-Lüke, B. Marler, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 26 (1998) 37.
- [22] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, L.A. Villaescusa, A. Bonilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 47 (2008) 7913.
- [23] Yang, X. *Mater. Research Bull.* 41 (2006) 54.
- [24] L.A. Villaescusa, P.A. Barrett, M.A. Cambor, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3966.
- [25] P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345.
- [26] P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 345.
- [27] S.I. Zones, R.J. Darton, R.E. Morris, S.J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 652.
- [28] W.S. Wise, R.W. Tschernich, *Am. Mineral.* 61 (1976) 60.
- [29] H. Gies, R.P. Gunawardane, *Zeolites* 7 (1987) 442.

**6. EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA
PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE Y EN
COMBINACIÓN CON
TETRAMETILAMONIO, E INFLUENCIA DE
LA PRESENCIA DE SODIO EN EL GEL DE
SÍNTESIS**

6.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha descrito la síntesis de ferrierita con una combinación de ADEs formada por los cationes bmp y TMA, en ausencia de cationes alcalinos y en medio fluoruro. Ambos cationes desempeñan un efecto director de estructura cooperativo en la cristalización de ferrierita en estas condiciones de síntesis, y tienden a situarse en lugares específicos en el interior de la estructura ferrierita: el bmp se acomoda en los canales de 10 T, y el TMA muestra una clara preferencia por ocupar las cavidades ferrierita.

Como se comentó en el capítulo de Objetivos, se va a seguir esta estrategia de síntesis para tratar de influir en la localización del aluminio en la red de ferrierita mediante el empleo de diferentes especies orgánicas. Para ello, el primer paso sería sintetizar zeolita ferrierita con combinaciones de dos ADEs diferentes de la mezcla bmp+TMA que se ha empleado en los experimentos descritos en el Capítulo 5.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con el ADE o la combinación de ADEs con los que se ha podido obtener zeolita ferrierita en las mismas condiciones de síntesis que las empleadas en el Capítulo 5 para la obtención de las muestras bmp-TMA-1.

En primer lugar, se buscó una especie orgánica que pudiera sustituir al catión bmp, para utilizarla en combinación con el TMA, y este nuevo ADE se seleccionó entre las especies orgánicas que dirigen la cristalización de ferrierita cuando se emplean como único ADE. La zeolita ferrierita se ha obtenido con diferentes compuestos cíclicos nitrogenados. Uno de ellos es la pirrolidina, que se emplea generalmente en medio básico y en presencia de cationes alcalinos en el gel de síntesis [1,2,3]. Se ha publicado la síntesis de ferrierita con pirrolidina como ADE en ausencia de cationes alcalinos, aunque se co-cristalizan impurezas de ZSM-5 [4]. Otros compuestos cíclicos nitrogenados con los que se ha obtenido zeolita ferrierita son la piperidina [5,6,7] o la piridina [8], también en medio básico y con cationes alcalinos en el gel. La piridina se ha utilizado también en medio fluoruro, generalmente con el objetivo de conseguir cristales de gran tamaño para estudios estructurales [9]. Sin embargo, debido al mayor tamaño de estas especies orgánicas, comparadas con la pirrolidina, la ferrierita se obtiene en ocasiones como mezcla de fases con mordenita [6], que tiene una estructura relacionada con la ferrierita, pero el canal y la cavidad son de mayores dimensiones. Por ello, se seleccionó la pirrolidina como especie orgánica para emplearla en combinación con el TMA, y también como único ADE, y tratar de obtener ferrierita en presencia de una mezcla de especies orgánicas diferente de la bmp+TMA descrita en el capítulo anterior.

Se describirán primero los resultados obtenidos al sustituir tanto el bmp como el TMA de la síntesis bmp-TMA-1 por pirrolidina. En esta síntesis se empleó pirrolidina como único ADE, y para mantener la concentración molar de especies orgánicas constante, la composición molar de

pirrolidina en el gel fue la suma de las composiciones de TMA y bmp en el gel bmp-TMA-1. Posteriormente, se describirán los resultados obtenidos al sustituir sólo el bmp por pirrolidina. En este gel de síntesis que contiene pirrolidina y TMA como ADEs, la composición molar de TMA es la misma que la utilizada en el gel bmp-TMA-1, y la composición molar de pirrolidina es la misma que la de bmp en aquel gel.

Como se comentó también en el capítulo de Objetivos, para tratar de modificar la distribución de aluminio en la red de ferrierita mediante el empleo de diferentes combinaciones de ADEs orgánicos, es preciso realizar las síntesis en ausencia de cationes alcalinos. La razón es que su pequeño tamaño permite a estos cationes alojarse en cualquier lugar en el interior de la estructura de ferrierita, tanto en el canal principal como en la cavidad. En consecuencia, los cationes alcalinos no ejercerían una influencia significativa sobre la distribución de aluminio, que estaría gobernada por la tendencia de los átomos de aluminio a situarse en aquellas posiciones cristalográficas con menores ángulos T-O-T promedio. Por ello, las síntesis de este capítulo se han realizado en ausencia de cationes alcalinos, igual que las de los capítulos anteriores.

Como referencia para poder estudiar si la estrategia de síntesis desarrollada en este trabajo permite obtener zeolita ferrierita con una distribución de centros ácidos modificada con respecto a la de la ferrierita convencional, se preparó esta zeolita siguiendo el procedimiento habitual de síntesis [1], con pirrolidina como ADE y en presencia de cationes alcalinos, en este caso sodio, en el gel. Para poder comparar las muestras entre sí, todas las síntesis descritas en este capítulo se realizaron con relación Si/Al en el gel igual a la del gel bmp-TMA-1 ($\text{Si/Al} = 15,7$).

En la Tabla 6. 1 se presenta un resumen de las síntesis que se incluyen en el capítulo, y en la Tabla 6. 2 se resumen los resultados obtenidos. Las muestras se denominarán con el nombre de los compuestos orgánicos empleados como agentes directores de estructura en su síntesis, y separados por un guión aparecerá un número que indica los días que ha permanecido el autoclave en la estufa, y una letra, *a*, que indica que la temperatura del tratamiento hidrotermal ha sido 150 °C (en este capítulo todas las síntesis se han realizado a esta temperatura). La muestra preparada según el procedimiento convencional de síntesis de ferrierita se denominará FER-1, y se obtuvo a 175 °C. Las muestras calcinadas se denominarán con su nombre original seguido de *qoz*, si se han calcinado en ozono, y *qozc* si además, después del tratamiento con ozono, se han calcinado en aire para tenerlas en la forma activa para emplearlas en reacción. La muestra FER-1 calcinada se intercambió con una disolución de NH_4Cl y se calcinó de nuevo para tenerla en forma ácida (Ver Procedimiento Experimental). La muestra tras este tratamiento, ya lista para reacción, se denominará FER-1H.

Tabla 6. 1. Resumen de las síntesis realizadas en el Capítulo 6, a 150 °C con geles de composición: 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,48 HF : (0,54-x) pirr : x TMAOH : 4,6 H₂O (TMAOH es hidróxido de tetrametilamonio), donde x = 0 (muestras pirr-) ó 0,06 (muestras pirr-TMA-). La muestra FER-1 se obtuvo a partir de un gel de composición 0,97 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 0,32 pirr : 0,049 Na₂O : 11,9 H₂O, a 175 °C.

Síntesis	Muestra	t (días)	gel		T (°C)	Producto
			Si/Al	pH		
pirr	pirr-7a	7	15,7	7,4	150	FER ^a
	pirr-10a	10	15,7		150	FER ^a
pirr-TMA	pirr-TMA-7a	7	15,7		150	FER ^a
	pirr-TMA-10a	10	15,7	8,6	150	FER ^a
FER-1	FER-1	14	15,7	12,2	175	FER ^a

^a: ferrierita.

Tabla 6. 2. Resultados de análisis químico y termogravimétrico de las muestras del Capítulo 6.

Síntesis	Muestra	Análisis químico (% p)				ATG		ICP-AES	
		C	H	N	C/N ^a	Orgánico ^b (%p)	Agua ^c (%p)	Si/Al ^d	Al /cu
pirr	pirr-7a	7,63	1,75	2,03	4,4	11,5	0,9	15,0	2,3
	pirr-10a	7,35	1,74	2,00	4,3	11,2	0,8	15,2	2,2
pirr-TMA	pirr-TMA-7a	7,81	1,85	2,03	4,5	11,8	0,7	15,4	2,2
	pirr-TMA-10a	7,58	1,86	1,97	4,5	11,6	0,6	15,9	2,1
FER-1	FER-1	5,48	1,38	1,61	4,0	9,5	0,6	15,8	2,1

^a: relación atómica.

^b: pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 900 °C en el ATG.

^c: pérdida de peso a temperatura inferior a 200 °C en el ATG.

^d: relación atómica, medida en las muestras calcinadas, tal y como se emplean en reacción.

*: Na/Al molar = 0,13.

6.2 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE EN MEDIO FLUORURO

En primer lugar, se estudió el efecto director de estructura de la amina pirrolidina en geles de igual composición que los del Capítulo 5, cambiando las especies orgánicas que allí se empleaban por pirrolidina. La composición del gel de síntesis es:



donde pirr se refiere a pirrolidina. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6. 1. Los difractogramas de los sólidos obtenidos a 7 y 10 días de tratamiento hidrotermal a 150 °C

(Figura 6. 1.) corresponden al patrón de difracción de ferrierita de elevada cristalinidad, como sugieren los picos estrechos y bien resueltos de los difractogramas.

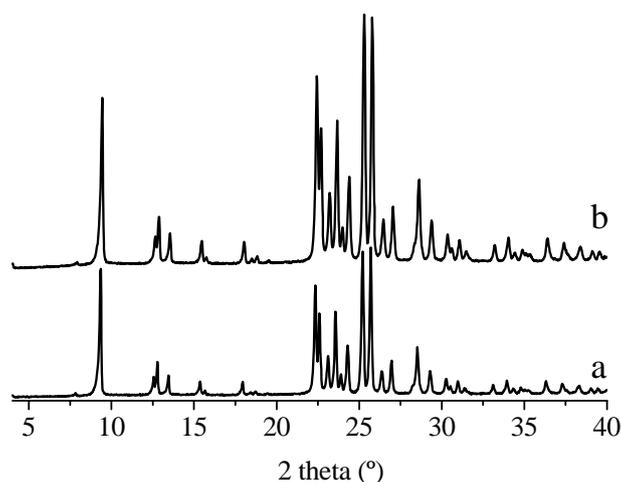


Figura 6. 1. Difractogramas de las muestras obtenidas tras 7 (a) y 10 (b) días de calentamiento.

Las muestras están constituidas por agregados de cristales con forma de placas rectangulares, la morfología más habitual para la zeolita ferrierita [10,11], y sus dimensiones son aproximadamente $22 \times 13 \mu\text{m}$ (Figura 6. 2.).

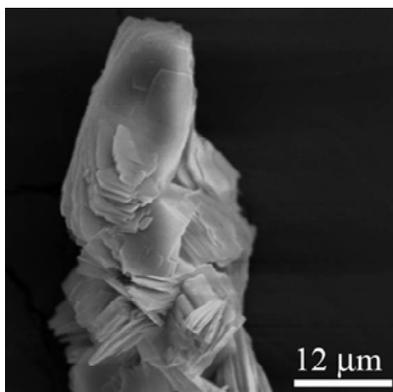


Figura 6. 2. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra pirr-10a.

La pérdida de peso en el análisis termogravimétrico se produce en varias etapas. Se observa en primer lugar una pérdida suave hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$, atribuida a la desorción de agua. A temperaturas mayores, se observan dos etapas muy marcadas, una centrada en temperaturas de alrededor de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, y la segunda entre 550 y $750 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6. 3). Debido a la complejidad del sistema, es difícil asociar estas dos etapas a dos tipos de pirrolidina (protonada y sin protonar, por ejemplo, o en dos localizaciones distintas), sino que se deben a la descomposición progresiva de las

especies orgánicas. Las muestras presentan un contenido muy bajo en agua, inferior al 1%, y un contenido en orgánico entre 11 y 12%, similar a la cantidad de materia orgánica que generalmente se encuentra ocluida en la zeolita ferrierita [12, 13]. La relación C/N, calculada a partir de los resultados de análisis químico, es aproximadamente 4, la que corresponde a la pirrolidina.

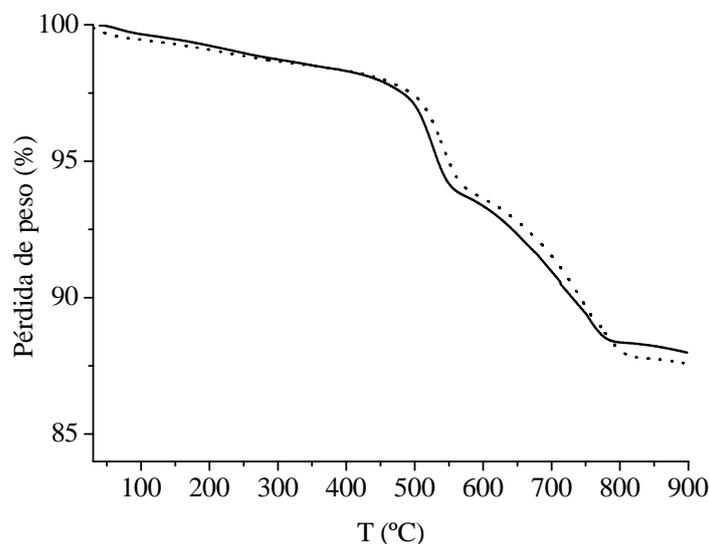


Figura 6. 3. ATG de las muestras pirr-7a (línea punteada) y pirr-10a (línea continua).

El contenido orgánico corresponde a aproximadamente 3,6 átomos de nitrógeno por celda unidad, y, por tanto, una cantidad equivalente de moléculas de pirrolidina. Debido a su pequeño tamaño, la pirrolidina puede alojarse tanto en las cavidades de ferrierita como en el canal principal de 10 T. En el Capítulo 8 se hará una discusión detallada de la localización de las especies orgánicas en estas muestras, que hemos estudiado mediante refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X de polvo, y se presentarán los resultados de un estudio computacional de esta muestra realizado en nuestro laboratorio.

La relación Si/Al de las muestras calcinadas, calculada a partir de los resultados de ICP-AES (Tabla 6. 2), es de 15, similar a la del gel de partida, lo que equivale a 2,2 átomos de aluminio por celda unidad de ferrierita.

La muestra obtenida a 10 días de tratamiento hidrotermal se caracterizó también mediante espectroscopia de ^{27}Al , ^{19}F y ^{29}Si -MAS-RMN.

En el espectro de RMN de ^{27}Al de esta muestra, una vez calcinada, (pirr-10a_{qozc}, Figura 6. 4., espectro (a) se observa una señal a aproximadamente 54 ppm, asignada a aluminio en coordinación tetraédrica, incorporado a la red zeolítica. Los espectros de ^{27}Al MAS RMN

generalmente presentan una única señal en la región de 54-68 ppm, correspondiente a aluminio en coordinación tetraédrica, que refleja el entorno químico promedio de los átomos de aluminio incorporados a la estructura zeolítica [14]. Sin embargo, en este caso se observa que la señal asignada a aluminio tetraédrico parece compuesta de al menos dos señales, centradas en 54 y 52 ppm, al igual que sucede en el espectro de la muestra pirr-TMA-10aqocz (Figura 6. 4., espectro (b)), pero no en el de la muestra FER-1H (espectro (c)). Los espectros de esas dos últimas muestras se comentaran en los siguientes apartados de este capítulo.

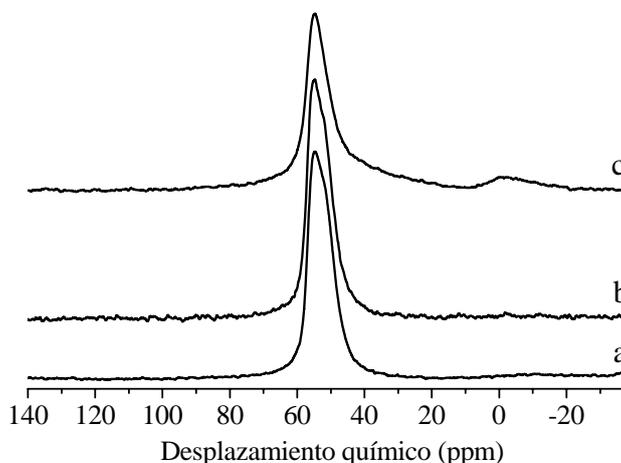


Figura 6. 4. Espectros de RMN de ^{27}Al de las muestras pirr-10aqocz (a), pirr-TMA-10aqocz (b) y FER1H (c), todas tal como se emplean en reacción (las dos primeras calcinadas en ozono y posteriormente en aire, y la FER1 además intercambiada para ponerla en forma ácida). A la derecha se muestra una ampliación de la figura para poder apreciar mejor el desdoblamiento de la señal en los espectros a y b.

Lippmaa y col. [15] demostraron que el desplazamiento químico de las señales de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al en coordinación tetraédrica está correlacionado con el ángulo Si-O-Al promedio de las estructuras zeolíticas, como sucede también con las señales de ^{29}Si RMN. Generalmente, se observa una única señal en la región correspondiente a aluminio tetraédrico, aunque en algunas estructuras, como MCM-22 y MCM-49, se ha observado que esta señal presenta dos o más componentes. En algunos casos se ha podido concluir que las señales se deben a la presencia de aluminio en posiciones T no equivalentes de la red [16,17], e incluso se ha propuesto una asignación de cada señal a las posiciones T correspondientes. [18,19].

En nuestro caso, las dos componentes de la señal asignada a aluminio tetraédrico, podría indicar también una incorporación del aluminio en posiciones T que podrían clasificarse en dos grupos con entornos químicos diferentes. Esto es, podría ocurrir que algunas de las posiciones T en las que se incorpora el aluminio tengan un entorno químico similar, en términos de ángulo T-O-T, y

den lugar a una de las dos componentes en que se desdobra la señal a 54 ppm; mientras que el resto de posiciones T, también similares entre sí pero distintas de las anteriores, den lugar a la otra componente. Esto no implicaría, necesariamente, que la sustitución de Si por Al ocurra de manera preferente en alguna de las cuatro posiciones T de la red de ferrierita, dando lugar a una distribución no al azar de aluminio. Sin embargo, sí sugeriría una distribución de aluminio en la red menos homogénea que en muestras cuyo espectro presente una señal no desdoblada, en el que la señal debida al aluminio en cada posición T se promediaría con las demás, y esto se reflejaría en una única señal que las engloba a todas. Esta es sólo una posible explicación del desdoblamiento de la señal correspondiente a aluminio tetraédrico que se ha observado, pero sería necesario profundizar en el estudio de ^{27}Al RMN de esta muestra para ir más allá en esta hipótesis.

El número de especies orgánicas por celda unidad es superior al número de átomos de aluminio, por lo que una parte de las especies pirrolidina no están compensando la carga negativa debida a la incorporación de aluminio. Estas especies, o bien no están protonadas, o, si lo están, su carga positiva probablemente se neutraliza por la carga negativa de los iones fluoruro que se hayan incorporado al interior de la estructura de ferrierita. La relación señal/ruido del espectro de RMN de ^{19}F de la muestra obtenida a 10 días (Figura 6. 5.) es muy baja, debido probablemente a que la cantidad de fluoruro que se incorpora es muy pequeña. Se observan dos señales, a aproximadamente -89 y -123 ppm. La primera de ellas está en el rango en el que suelen aparecer las señales de fluoruro ocluido en cavidades zeolíticas, pero, como se comentó en el Capítulo 5, no corresponde a la localización del fluoruro en la cavidad [5⁴] de ferrierita, publicada en la bibliografía, cuya señal en el espectro de RMN de ^{19}F aparece a unas -58 ppm [20,21]. Por tanto, en nuestro caso, probablemente el fluoruro no se encuentra en estas cavidades. La señal a -123 ppm aparece a un desplazamiento químico más negativo que el habitual para el anión fluoruro ocluido en cavidades zeolíticas, y corresponde probablemente a aniones SiF_6^{2-} [22,23,24,25,26]. Dada la baja relación señal/ruido del espectro, habría sólo trazas de estas especies de silicio hexacoordinado, que se han detectado en otras zeolitas sintetizadas en medio fluoruro, como levinita [27], beta [28]. En el estudio mediante refinamiento Rietveld no fue posible localizar el fluoruro en el interior de la estructura de ferrierita, debido probablemente a la baja concentración en la que se encuentra, como se verá en el Capítulo 8.

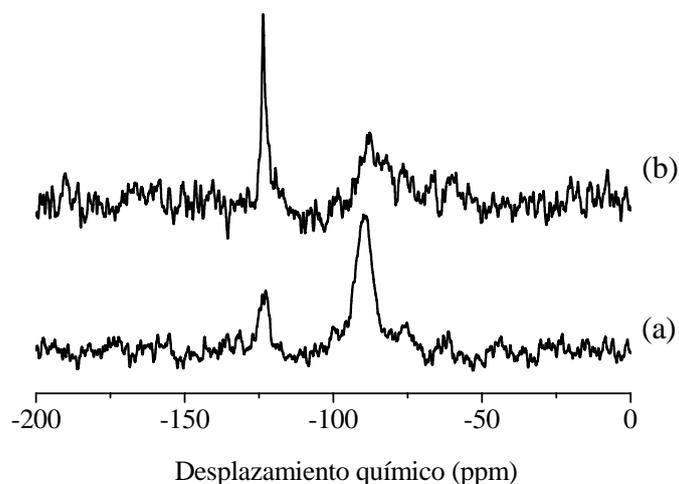


Figura 6. 5. Espectros de ^{19}F MAS RMN de las muestras pirr-10a (a) y pirr-TMA-10a (b) originales (no calcinadas).

En el espectro de ^{29}Si BDMAS RMN de la muestra pirr-10a $qozc$ (Figura 6. 6.) se observa una señal ancha, asimétrica, que parece estar formada por varias componentes. Los espectros de ^{29}Si de muestras que contienen aluminio suelen estar formados por bandas muy anchas en las que es muy difícil tratar de diferenciar las señales que las componen.

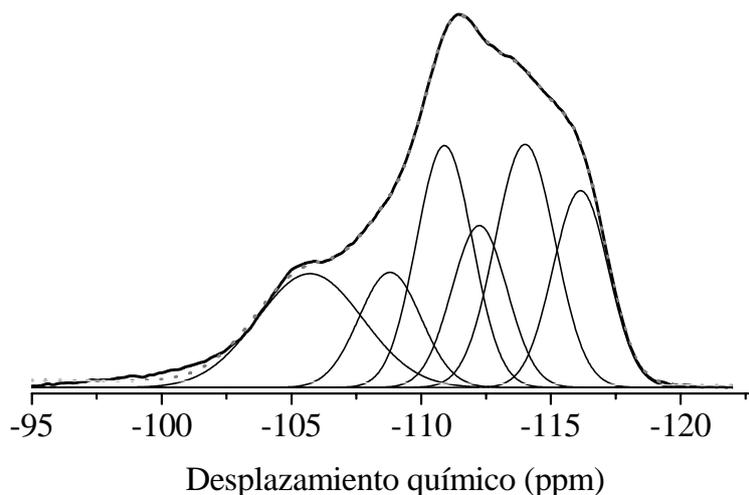


Figura 6. 6. Deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS RMN de la muestra pirr-10a $qozc$. La línea de puntos es la suma de las componentes en las que se ha deconvolucionado el espectro.

El espectro se ha deconvolucionado en seis curvas gaussianas, permitiendo que varíen las posiciones, anchuras a media altura y áreas de cada una de ellas durante la deconvolución. El resultado se presenta en la Tabla 6. 3.

Tabla 6. 3. Deconvolución de las señales de los espectros de ^{29}Si MAS RMN de las muestras bmp-TMA1-20a y pirr-10a calcinadas y listas para emplearse en reacción.

	 bmp-TMA1-20a_{qozc}		 pirr-10a_{qozc}	
	δ^a	(%) ^b	δ^a	(%) ^b
Si(0Al)	-116,3	7,5	-116,1	16,2
	-114,4	13,9	-114,1	21,7
	-112,4	19,5	-112,2	13,4
	-110,7	23,5	-110,9	20,2
Si(1Al)	-108,7	16	-108,9	10,7
	-106,2	13	-105,7	17,9
Si-OH	-102,7	6,7	-	-

^a: desplazamiento químico (ppm).

^b: área relativa de cada señal (%).

Como ya se comentó en la discusión del espectro de ^{29}Si RMN de la muestra bmp-TMA1-20a_{qozc} (Capítulo 5), el desplazamiento químico al que aparecen las señales está relacionado con el ángulo T-O-T del átomo de silicio al que corresponde cada una de ellas, y depende por tanto de la estructura zeolítica. Además, si la muestra contiene aluminio, aparecen señales de Si(1Al), Si(2Al), etc., aproximadamente a 5 ppm (hacia desplazamientos menos negativos) que la señal del Si(0Al) correspondiente. Para la zeolita ferrierita en forma aluminosilicato se suelen observar al menos tres señales, centradas en -116, -110 y -105 ppm, que suelen englobar más de una señal. Las señales que aparecen entre -116 y -111 ppm suelen asignarse a entornos de Si(0Al), y las señales entre -109 y -104 ppm, a entornos de Si(1Al) [29,30,31,32,33]. Basándonos en estas asignaciones, que se comentaron en detalle en el Capítulo 5, las cuatro señales que aparecen en el espectro de la muestra pirr-10a_{qozc} entre -116,1 y -110,9 ppm (Tabla 6. 3.) se han asignado a entornos Si(0Al), y las señales a -108,9 y -105,7, a entornos Si(1Al). La relación Si/Al obtenida a partir de esta deconvolución, calculada mediante la ecuación 6.X, es 14,0 (2,4 Al por celda unidad), similar a la obtenida mediante análisis químico y EDX.

Las señales aparecen a desplazamientos químicos muy similares a los de las señales de la muestra de ferrierita sintetizada con bmp y TMA como ADEs (bmp-TMA1-20a_{qozc}, Capítulo 5), como cabía esperar al tratarse de la misma estructura zeolítica. Sin embargo, la ausencia en este caso de la señal a -102 ppm indica que esta muestra no presenta defectos estructurales Si-OH o los tiene en una concentración muy baja, aún menor que la muestra bmp-TMA1-20a_{qozc}.

Esto está de acuerdo con lo observado en los espectros de infrarrojo, que se discutirán en el Capítulo 8).

El área correspondiente a cada señal de Si(0Al) refleja la población del sitio T al que corresponde; por tanto, la relación entre las áreas debería, en principio, ser la misma que la que existe entre las multiplicidades de los átomos de silicio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la presencia de aluminio en la red zeolítica, puede alterar esa relación, como se discutirá a continuación. Así, en los trabajos de Morris [30] y Lewis [34] la relación entre las áreas de las cinco componentes en las que deconvolucionan el espectro es aproximadamente 4:8:8:8:8, como corresponde al grupo espacial *Pnmm* en el que cristalizan las muestras de ferrierita analizadas en los dos casos, que tiene cinco átomos de silicio no equivalentes: Si(1), con una multiplicidad de 4 (4 átomos Si(1) por celda unidad) y Si(2)-Si(5), con multiplicidad de 8. Cuando se incorpora Al en la red, en sustitución de los átomos de Si en algunas posiciones T, disminuye el área de la señal de Si(0Al) asociada al Si que ha sido sustituido por Al, y aumenta el área de la correspondiente señal de Si(1Al). Así, si hay una distribución al azar de Al en los diferentes sitios T, las señales asociadas a cada uno de los Si no equivalentes disminuirá su área en la misma proporción, de manera que las proporciones relativas entre las áreas correspondientes a cada Si(0Al) se mantienen. Esto sucede, por ejemplo, en un estudio de Darton y col. con varias muestras de zeolita ferrierita de relación Si/Al entre 119 y 21 [35], y en un estudio de Sarv y col. [31] con ferrierita de relación Si/Al = 30 y Si/Al = 8,4. En este caso, las dos señales centradas en -112,2 y -116,6 ppm, asignadas a Si(0Al), tienen áreas relativas del 44% y 56%, lo que coincide con la relación entre las áreas que correspondería a una muestra puramente silícea que cristalizara en el grupo espacial *Pnmm*, ya que la primera señal engloba el 44% de los átomos de Si (8 Si(2) + 8 Si(3)) y la segunda, el 56% de los silicios de la celda unidad (4 Si(1) + 8 Si(4) + 8 Si(5)) (según la notación de la ref. [34]). De la coincidencia de las áreas relativas de las señales de Si(0Al) con las que tendría una ferrierita puramente silícea se deduce que en estos casos existe una distribución al azar de los átomos de aluminio en los distintos sitios T de la red de ferrierita, ya que las áreas de las señales de todos los Si(0Al) disminuyen en la misma proporción al incorporarse el aluminio.

En nuestro caso, en las muestras bmp-TMA1-20aqozc y pirr-10aqozc hemos asignado las cuatro señales observadas en el espectro de ^{29}Si MAS RMN a los cuatro átomos de Si cristalográficamente no equivalentes del grupo espacial *Immm* en el que cristaliza la ferrierita en este caso, como se verá en el Capítulo 8. En la Figura 6. 7. se puede observar que las proporciones entre las áreas de las señales de Si(0Al) no son iguales en las dos muestras, sino que el área de la señal a desplazamiento químico más negativo (~ -116 ppm) representa un

porcentaje mayor del total en la muestra *pirr-10aqozc* que en la muestra *bmp-TMA1-20aqozc*, y sucede lo contrario con la señal a desplazamiento químico menos negativo (~ -110 ppm).

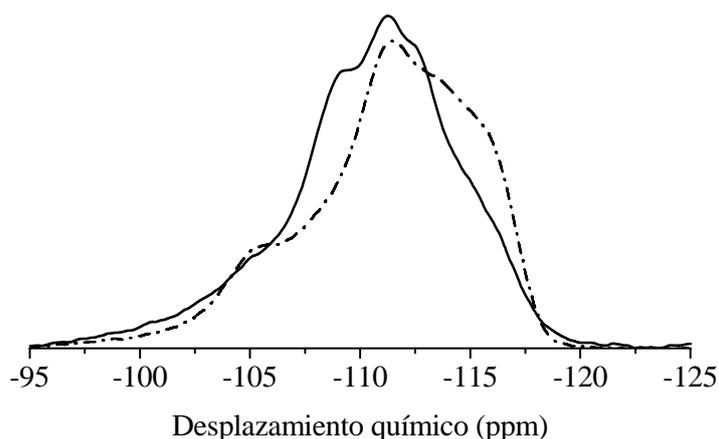


Figura 6. 7. Espectros de ^{29}Si MAS RMN de las muestras *bmp-TMA1-20aqozc* (línea continua) y *pirr-10aqozc* (línea de trazos) calcinadas y listas para emplearse en reacción.

Esta diferencia entre las proporciones relativas de las áreas de las señales en las dos muestras refleja una distribución de aluminio en la red de ferrierita diferente en cada una de ellas, en línea con los resultados de espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X y los ensayos de actividad catalítica, como se verá más adelante.

La multiplicidad de las diferentes posiciones tetraédricas en el grupo espacial *Immm* es 16:8:8:4 (16 átomos Si(1), 8 Si(2), 8 Si(3) y 4 Si(4) en la celda unidad). Como hemos visto, esta debería ser la relación entre las áreas de las señales de Si(0Al) en una muestra de ferrierita que cristalice en este grupo espacial, tanto puramente silíceo como en forma de aluminosilicato, siempre que la sustitución de silicio por aluminio se haya producido al azar en las cuatro posiciones tetraédricas. En la Tabla 6. 3 se presentan los resultados de la deconvolución de ambas muestras, y se puede observar que la relación entre las áreas no es 16:8:8:4, sino aproximadamente 13:11:8:4 en la muestra *bmp-TMA1-20aqozc* y 10:7:11:8 en la muestra *pirr-10aqozc*. Esto implica que la sustitución de silicio por aluminio no se produce al azar en las cuatro posiciones T de la red, sino que el aluminio se incorpora preferentemente en algunas de las posiciones, de manera que el área de la señal correspondiente al Si(0Al) de esa posición disminuye más que el resto.

En conclusión, la distribución de aluminio en la red zeolítica en estas dos muestras es diferente, como reflejan las diferentes proporciones relativas de las áreas de las señales de Si(0Al), y además, parece que en ninguna de las muestras ocurre al azar. Estos resultados son un primer indicio de que las especies orgánicas empleadas como ADEs en la síntesis de ferrierita tienen un efecto sobre la distribución de aluminio en la red, que se estudiará posteriormente mediante otras técnicas (Capítulos 7, 8 y 9).

A modo de resumen, en este apartado se ha obtenido zeolita ferrierita con pirrolidina como agente director de estructura, en ausencia de cationes alcalinos, y con una relación Si/Al similar a la de las muestras bmp-TMA-1. Posteriormente se estudiará su distribución de centros ácidos y actividad catalítica comparándola con la de las muestras obtenidas con bmp y TMA, para averiguar si las especies orgánicas empleadas como ADEs influyen en la distribución de aluminio en la red de ferrierita.

6.3 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA COMBINACIÓN DE PIRROLIDINA Y TETRAMETILAMONIO COMO ADES

Una vez comprobado que se puede obtener zeolita ferrierita con pirrolidina como único ADE, en ausencia de cationes alcalinos y en medio fluoruro, se estudió el efecto director de estructura de la combinación de ADEs formada por la pirrolidina y el TMA. Como se comentó en la introducción a este capítulo, la síntesis que se describe en este apartado es directamente comparable con la síntesis bmp-TMA-1 (Capítulo 5). La única diferencia es que en este caso se sustituye el catión bmp por pirrolidina, cuya composición molar en el gel es la misma que la del bmp en la síntesis bmp-TMA-1. La composición molar de TMA se ha mantenido igual a la de aquel gel, así como el resto de condiciones de síntesis.

La composición del gel de síntesis es:



donde pirr se refiere a pirrolidina. La concentración total de orgánico se mantiene constante, como en el resto de experimentos de esta Memoria, de manera que al añadir el TMA se disminuye proporcionalmente la concentración molar de pirrolidina. La síntesis se ha realizado con la misma composición molar de TMA que la síntesis bmp-TMA-1, así que la única diferencia entre las dos síntesis es la otra especie orgánica.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6. 1. Los difractogramas de los sólidos obtenidos a 7 y 10 días de tratamiento hidrotérmal a 150 °C (Figura 6. 8) corresponden al patrón de difracción de ferrierita de elevada cristalinidad, como sugieren los picos estrechos y bien resueltos de los difractogramas.

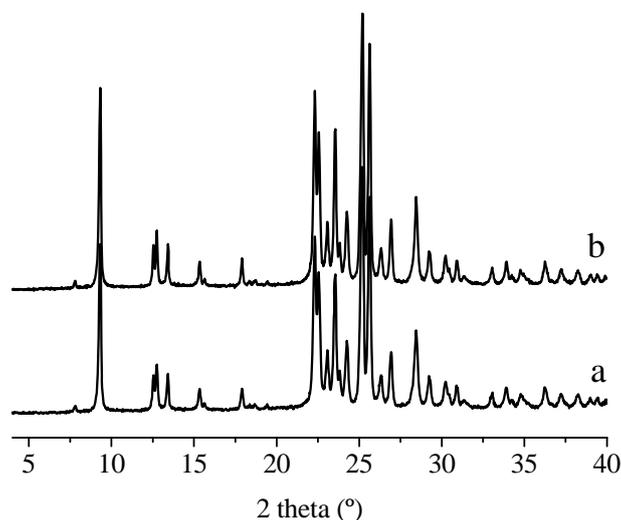


Figura 6. 8. Difractogramas de las muestras pirr-TMA obtenidas tras 7 (a) y 10 (b) días de calentamiento.

Las muestras están constituidas por agregados de cristales con forma de placas rectangulares (Figura 6. 9), y sus dimensiones son aproximadamente $22 \times 13 \mu\text{m}$, similares a los cristales de las muestras preparadas con pirrolidina como único ADE.

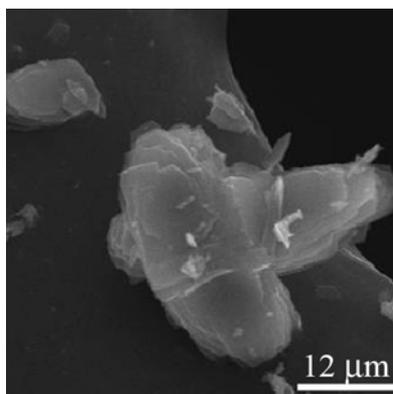


Figura 6. 9. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra pirr-TMA-10a.

En estas muestras, la pérdida de peso atribuida a la desorción de la materia orgánica se produce también en dos etapas, como ocurría con las muestras preparadas con pirrolidina como único ADE. Estas dos etapas no tienen por qué atribuirse necesariamente a la desorción de cada una de las dos especies, pirrolidina y TMA, sino que probablemente corresponden a la descomposición progresiva de ambas durante el calentamiento de la muestra. El contenido en

orgánico es también similar al de las muestras preparadas con pirrolidina (Figura 6. 10 y Tabla 6. 2), alrededor del 12 %, y se observa un contenido en agua muy bajo. La relación C/N, calculada a partir de los resultados de análisis químico, es aproximadamente 4, la que corresponde tanto a la pirrolidina como al TMA, por lo que no permite asegurar la incorporación de ambas especies orgánicas al interior de la estructura de ferrierita.

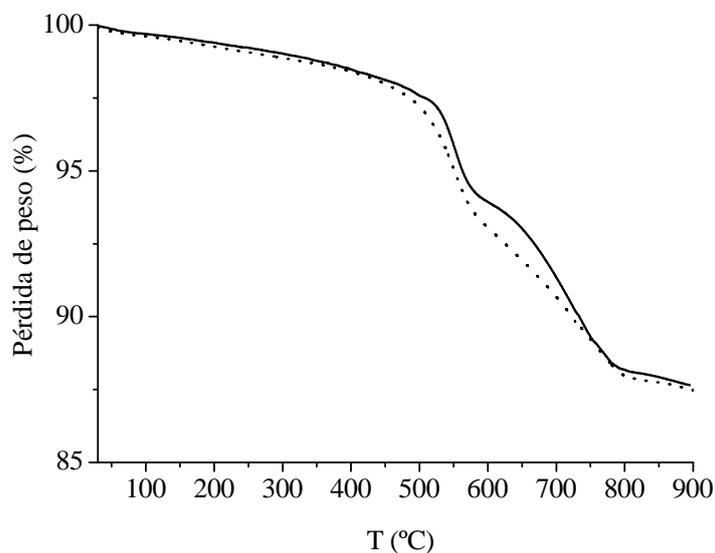


Figura 6. 10. ATG de las muestras pirr-TMA obtenidas tras 7 días (línea punteada) y 10 días (línea continua).

El contenido orgánico corresponde a aproximadamente 3,6 átomos de nitrógeno por celda unidad. El pequeño tamaño de las dos especies orgánicas empleadas como ADEs les permite acomodarse tanto en la cavidad de ferrierita como en el canal principal de anillos de 10 T. Como se verá en los Capítulos 7 y 9, la diferente naturaleza y localización de las especies orgánicas en el interior de la estructura de ferrierita, tiene un efecto decisivo sobre su distribución de centros ácidos. Por ello, para poder profundizar en la explicación de los resultados de distribución de acidez y actividad catalítica de estas muestras, era preciso conocer la localización de los agentes directores de estructura empleados en su síntesis. Con ese objetivo se ha realizado, en el laboratorio de la Dra. Lynne McCusker (ETH-Zürich), un estudio mediante refinamiento Rietveld de datos de difracción de rayos X de polvo y de sincrotrón, cuyos resultados se presentan en el Capítulo 8. Estos resultados se han complementado con un estudio computacional de estas muestras, realizado en nuestro laboratorio, cuyos resultados se resumen también en el Capítulo 8.

La relación Si/Al de las muestras calcinadas, calculada a partir de los resultados de ICP-AES (Tabla 6. 2), es próxima a 15, similar a la del gel de partida, lo que equivale a 2,1-2,2 átomos de

aluminio por celda unidad de ferrierita. Este contenido en aluminio es similar al de las muestras preparadas con pirrolidina, y también al de las muestras bmp-TMA-1, y esto nos va a permitir hacer una comparación directa de su actividad catalítica (en el Capítulo 9).

En el espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra obtenida tras 10 días (Figura 6. 4, espectro (b)) se observa una señal a aproximadamente 54 ppm, asignada a aluminio en coordinación tetraédrica, lo que indica que el aluminio se ha incorporado a la red zeolítica. Se observa también un desdoblamiento de esta señal, al igual que en el espectro de la muestra obtenida con pirrolidina como único ADE. Como se comentó en el apartado 6.2, al analizar el espectro de esta muestra, la existencia de dos componentes en la señal correspondiente a aluminio tetraédrico sugeriría una incorporación de aluminio en dos grupos de posiciones T con entornos químicos diferentes. Aunque esto no implicaría una incorporación no al azar de aluminio en la estructura de ferrierita, sí sugeriría que la distribución de aluminio entre las cuatro posiciones T podría ser menos homogénea que en muestras cuyo espectro presente una señal no desdoblada.

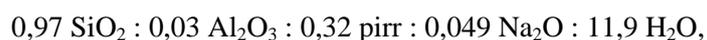
El número de especies orgánicas por celda unidad es superior al número de átomos de aluminio, por lo que parte de la carga positiva (del TMA y de las especies pirrolidina que estén protonadas) estará probablemente compensada por la carga negativa del fluoruro. El espectro de RMN de ^{19}F de la muestra obtenida a 10 días (Figura 6. 5) tiene una baja relación señal/ruido, debido probablemente al bajo contenido en fluoruro de la muestra. Se observan dos señales, a aproximadamente -89 y -123 ppm, los mismos desplazamientos químicos del espectro de la muestra preparada con pirrolidina como único ADE. Como se comentó para esta muestra, la señal es diferente a la observada en otros casos en ferrierita preparada en medio fluoruro, en las que se ha encontrado al fluoruro en las cavidades [5⁴] y una señal a unos -58 ppm [20,21]. Por ello, en las muestras preparadas con pirrolidina o con pirrolidina y TMA como ADEs, el fluoruro probablemente no se encuentra en las cavidades [5⁴].

En conclusión, en este apartado se ha descrito la obtención de la zeolita ferrierita con la combinación de pirrolidina y TMA como agentes directores de estructura, en ausencia de cationes alcalinos, y con una relación Si/Al similar a la de las muestras sintetizadas con bmp más TMA y con pirrolidina. Así se cumple el objetivo de la investigación que se describe en este capítulo, la obtención de zeolita ferrierita con diferentes especies orgánicas, o combinaciones de ellas, para poder estudiar si estas especies influyen en la localización del aluminio en la red de la zeolita. Este estudio se presentará en el Capítulo 7, con la caracterización de las muestras mediante FTIR, en el Capítulo 8 se estudiará la localización de las especies orgánicas en el volumen vacío de ferrierita mediante difracción de rayos X, y

finalmente en el Capítulo 9 se estudiará qué efecto tiene la diferente distribución de centros ácidos en la comportamiento catalítico de las muestras.

6.4 EFECTO DIRECTOR DE ESTRUCTURA DE LA PIRROLIDINA COMO ÚNICO ADE A PH ELEVADO Y EN PRESENCIA DE Na^+ .

Para averiguar si las muestras preparadas según la estrategia de síntesis descrita hasta ahora tienen distribución de acidez y actividad catalítica modificada respecto de una muestra de ferrierita convencional, se ha sintetizado ferrierita siguiendo el método habitual de preparación de este material, es decir, con pirrolidina como ADE, a pH elevado y en presencia de cationes alcalinos, en este caso sodio [1]. El gel de síntesis tiene la misma relación Si/Al que el del resto de muestras, y su composición es:



donde pirr se refiere a pirrolidina.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6. 1. El difractograma del sólido obtenido a 14 días de tratamiento hidrotermal a 175 °C (Figura 6. 11) corresponde al patrón de difracción de ferrierita.

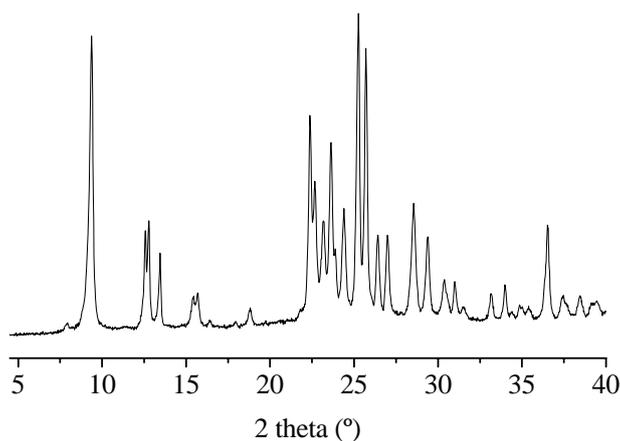


Figura 6. 11. Difractograma de la muestra FER-1.

La muestra está constituida por agregados de cristales con forma de placas rectangulares, de aproximadamente $3 \times 2,5 \mu\text{m}$ (Figura 6. 12). Las muestras obtenidas con pirrolidina y con

pirrolidina más TMA están constituidas por cristales de mayor tamaño, como ocurre habitualmente en las síntesis en medio fluoruro [36,37].

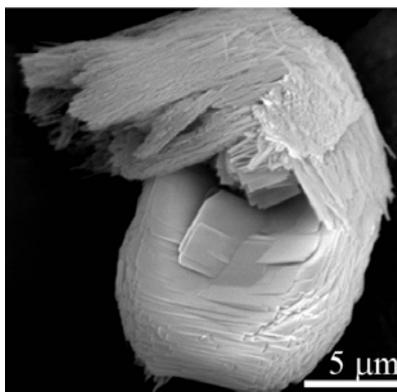


Figura 6. 12. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra FER-1.

El contenido en orgánico de esta muestra (Tabla 6. 2 y Figura 6. 13. **ATG de la muestra FER-1.**), que equivale a aproximadamente 2,8 átomos de nitrógeno por celda unidad, es inferior al de la muestra preparada también con pirrolidina pero en medio fluoruro y en ausencia de cationes alcalinos. Como las dos muestras presentan un contenido similar en aluminio, este resultado es una evidencia indirecta de la incorporación de sodio, ya que parte de la carga negativa debida a la incorporación de aluminio estará en este caso compensada por sodio y no por las especies orgánicas. La incorporación de sodio se confirmó mediante el análisis químico de ICP-AES (relación molar Na/Al = 0,13). La relación C/N es 4, la correspondiente a la pirrolidina.

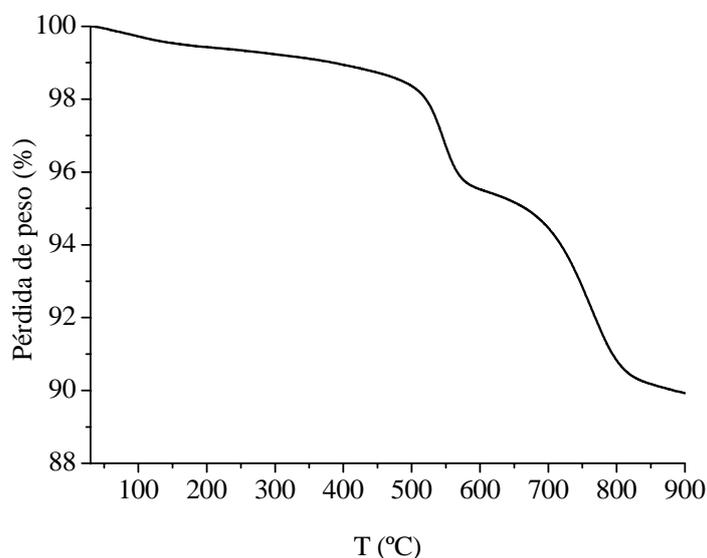


Figura 6. 13. ATG de la muestra FER-1.

La muestra FER-1 se intercambió y calcinó, tal como se describe en el Procedimiento Experimental, para tenerla en forma ácida (FER-1H), tal y como se emplearía en reacción. La

relación Si/Al de la muestra FER-1H, calculada a partir de los resultados de ICP-AES (Tabla 6. 2), es próxima a 15, lo que equivale a 2,1 átomos de aluminio por celda unidad de ferrierita. Esta relación es similar a la del gel de partida, y a la de las muestras de ferrierita obtenidas en medio fluoruro con diferentes combinaciones de ADEs, siguiendo nuestra estrategia de síntesis. En el espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 6. 4, espectro (c)) de la muestra en forma ácida se observa una señal a aproximadamente 54 ppm, asignada a aluminio en coordinación tetraédrica, y una señal muy débil a unas 0 ppm, lo que indica que la mayoría del aluminio se ha incorporado a la red zeolítica. En este caso no se observa desdoblamiento de la señal a 54 ppm, a diferencia de lo observado para las dos muestras preparadas con pirrolidina, o pirrolidina más TMA, en medio fluoruro, cuyos espectros se muestran en la misma figura. El desdoblamiento de la señal asignada a aluminio en coordinación tetraédrica, observado en estas dos muestras, no puede en principio atribuirse a una incorporación preferente de aluminio en ciertas posiciones T. Sin embargo, la ausencia de dos componentes en la señal a 54 ppm de la muestra FER-1H, sugiere una distribución de aluminio en la red más homogénea, en la que la señal debida al aluminio en cada una de las posiciones T se promediaría con el resto para dar una única señal que las englobaría.

En los siguientes capítulos vamos a presentar la caracterización de la acidez de esta muestra y a estudiar su comportamiento catalítico para averiguar si la distribución de aluminio en la red y la actividad catalítica de las muestras preparadas según nuestro procedimiento de síntesis son diferentes a los de esta muestra preparada según el método convencional, es decir, vamos a estudiar si las especies orgánicas empleadas como ADEs en ausencia de cationes alcalinos influyen en la localización del aluminio en determinadas posiciones T de la red de ferrierita.

Bibliografía

-
- [1] C.J. Plank, E.J. Rosinski, M.K. Rubin, US Patent 4 016 245 (1977).
 - [2] A.A. Belhekar, R.K. Ahedi, S. Suriyavar, S.S. Shevade, B.S. Rao, R. Anand, Z. Tvaruzkova, Catal. Commun. 4 (2003) 295.
 - [3] Z. Gögebakan, H. Yücel, A. Cülfaz, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2006.
 - [4] T.J. Kim, W.S. Ahn, S.B. Hong, Microporous Mater. 7 (1996) 35.
 - [5] J.M. Nanne, M.F.M. Post, W.H.J. Stork, EP Patent 012,473, 1980.
 - [6] H. Jongkind, K.P. Datema, S. Nabuurs, A. Seive, W.H.J. Stork, Microporous Mater. 10 (1997) 149.
 - [7] G. Pál-Boverly, A. Szegedi, H.K. Beyer, Microporous Mesoporous Mater. 35 (2000) 573.
 - [8] G.M. Pasquale, B.D. Murray, patente mundial, WO/9640587, 1996.

-
- [9] R.A. Rakoczy, Y. Traa, P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 179.
- [10] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garces, M.M. Olken, *Nature* 365 (1993) 239.
- [11] W.J. Smith, J. Dewing, J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 3623.
- [12] S.J. Weigel, J.C. Gabriel, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge-Bravo, N.J. Henson, L.M. Bull, A.K. Cheetham, *JACS* 118 (1996) 2427.
- [13] G. Pál-Bovérly, H.K. Beber, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 57.
- [14] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*; Wiley, New York, 1987.
- [15] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Magi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730.
- [16] W. Kolodziejewski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Pérez-Pariente, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002.
- [17] C. Delitala, M.D. Alba, A.I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, I. Ferino, *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 1.
- [18] S.L. Lawton, A.S. Fung, G. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.K.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788.
- [19] G.J. Kennedy, S.L. Lawton, A.S. Fung, M.K. Rubin, S. Steuernagel, *Catal. Tod.* 49 (1999) 385.
- [20] L.A. Villaescusa, I. Bull, P.S. Wheatley, P. Lightfoot, R.E. Morris, *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 1978.
- [21] M.P. Attfield, S.J. Weigel, F. Taulelle, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2109-2113.
- [22] J.M. Miller, *Progress Nuc. Magn. Res. Spec.* 28 (1996) 255.
- [23] P. Caullet, J.L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soular, J. Patarin, *C.R. Chimie* 8 (2005) 245.
- [24] M. Kristl, I. Ban, M. Drogenik, A. Popovic, *J. Fluorine Chem.* 109 (2001) 209.
- [25] R.G. Kalbandkeri, K. S. Mohamed, D.K. Padma, V. Murthy, *Polyhedron* 4 (1985) 787.
- [26] B.D. Conley, B.C. Yearwood, S. Parkin, D.A. Atwood, *J. Fluorine Chem.* 115 (2002) 155.
- [27] P. Caullet, L. Delmotte, A.C. Faust, J.L. Guth, *Zeolites* 15 (1995) 139.
- [28] S. Kallus, J. Patarin, P. Caullet, A.C. Faust, *Microporous Mesoporous Mater.* 10 (1997) 181.
- [29] J.B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart, E.G. Derouane, P.A. Jacobs, *Journal of Molecular Catalysis* 20 (1983) 327.

-
- [30] R.E. Morris, S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, A.K. Cheetham, *JACS* 116 (1994) 11849.
- [31] P. Sarv, B. Wichterlová, J. Cejka, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1372.
- [32] J. Datka, M. Kawalek, K. Góra-Marek, *App. Catal. A: General* 243 (2003) 293.
- [33] T. I. Korányi, J. Nagy, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 907.
- [34] J.E. Lewis, C.C. Freyhardt, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5039.
- [35] R.J. Darton, R.E. Morris, *Solid State Sciences* 8 (2006) 342.
- [36] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 121.
- [37] L.A. Villaescusa, M.A. Camblor, *Recent Res. Devel. Chem.* 1 (2003) 93.]

**7. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CENTROS
ÁCIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE
ABSORCIÓN EN EL IR UTILIZANDO
PIRIDINA COMO MOLÉCULA SONDA**

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de distribución de centros ácidos mediante FTIR empleando piridina como molécula sonda. Se han estudiado muestras seleccionadas de los experimentos en los que se obtuvo zeolita ferrierita a partir de geles que no contienen cationes alcalinos, empleando diferentes combinaciones de ADEs orgánicos. Como referencia, se ha incluido en el estudio la muestra de ferrierita sintetizada siguiendo el procedimiento convencional, con cationes sodio en el gel de síntesis y empleando pirrolidina como ADE.

El primer objetivo es averiguar si, con el procedimiento de síntesis desarrollado en esta Tesis, es posible obtener zeolita ferrierita con una distribución de centros ácidos diferente a la que tiene la muestra preparada en presencia de sodio. Si es así, el siguiente paso será tratar de comprender las razones de la variación en la localización de los centros ácidos en función de la presencia o no de sodio en el gel de síntesis y de los ADEs orgánicos empleados en cada caso. Como se comentó en la Introducción, el interés del control de la distribución de aluminio en la red de ferrierita radica en la posibilidad de preparar catalizadores “a la carta”, es decir, con la distribución de centros ácidos adecuada para una determinada reacción catalítica.

Los protones asociados a los oxígenos que soportan la carga negativa debida a la sustitución de Si por Al en algunas posiciones T de la red, son los responsables de la acidez de las zeolitas y, por ello, es la distribución de estos protones y no la de los átomos de aluminio la que se va a estudiar para caracterizar la acidez de las diferentes muestras. En las muestras sintetizadas en ausencia de cationes alcalinos, la carga negativa debida a la incorporación de aluminio está compensada por la carga positiva de las especies orgánicas, y el protón que queda al eliminarlas mediante calcinación es el centro Brønsted. En la muestra obtenida en presencia de sodio, parte del aluminio estará compensado por las especies orgánicas y el resto por el sodio, por lo que, para tener la muestra en forma ácida, además de calcinar es necesario intercambiar el sodio por protones. En el Procedimiento Experimental se describen los tratamientos post-síntesis de las muestras, es decir, los procesos de calcinación y activación, y para la muestra preparada con sodio, el intercambio iónico con una disolución de NH_4Cl , seguido de una calcinación para eliminar el NH_3 .

La adsorción de moléculas sonda básicas monitorizada mediante espectroscopía de absorción en el IR, es una técnica muy útil para caracterizar las propiedades ácidas de materiales zeolíticos. La piridina se utiliza habitualmente como molécula sonda, ya que puede interactuar tanto con los centros Brønsted, siendo protonada por ellos, como con los centros Lewis, con los que se

coordina a través del átomo de nitrógeno. También interacciona con los silanoles terminales, estableciendo enlaces de hidrógeno con ellos. La interacción de la molécula de piridina con cada uno de estos centros da lugar a diferentes desplazamientos de varios modos de vibración diferentes del anillo. Estos modos presentan frecuencias características de vibración, diferentes según el tipo de centro con el que interacciona la piridina, lo que permite el análisis simultáneo de todos ellos, tanto cualitativo como cuantitativo. El procedimiento habitual (como se explicó en el Procedimiento Experimental) consiste en adsorber piridina en la muestra y desgasificar posteriormente, para eliminar la piridina fisisorbida antes de registrar el espectro de absorción en el infrarrojo. En el espectro de la muestra que ha estado en contacto con piridina aparecen bandas asociadas a la interacción de esta especie básica con la red zeolítica: bandas correspondientes a cationes piridinio, formados al ser protonada la piridina por los centros Brønsted de la zeolita; bandas de piridina unida con enlace de hidrógeno con los silanoles; y bandas de piridina interaccionando con los centros Lewis.

Se ha seleccionado la piridina como molécula sonda porque debido a su tamaño, no puede acceder al interior de la cavidad ferrierita, ya que la apertura mayor que da acceso a esta cavidad es un anillo de 8 T ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$), mientras que sí puede acceder al canal principal de ferrierita, que tiene unas dimensiones de $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$. Por tanto, la piridina sólo podrá interaccionar con los centros ácidos que sean accesibles desde el canal principal, y no con los que se encuentren en el interior de la cavidad. Así, los resultados de este estudio, en términos de porcentajes del total de centros ácidos con los que puede interaccionar la piridina en cada muestra, aportarán información acerca de la proporción de centros ácidos que estarían disponibles para activar moléculas de reactivo relativamente voluminosas situadas en el canal principal.

En este capítulo, se presenta la caracterización de la acidez de las muestras de ferrierita sintetizadas en ausencia de sodio, según el procedimiento de síntesis desarrollado en este trabajo, empleando la combinación de BMP y TMA como ADEs (muestra BMP-TMA1-20a $qozc$), sustituyendo BMP por pirrolidina (muestras pirr-TMA-10a $qozc$) y sustituyendo también el TMA por pirrolidina (muestras pirr-10a $qozc$). Se ha estudiado también la muestra de referencia FER1H (en forma ácida), obtenida según el método convencional. De cada tipo de muestras se ha seleccionado uno de los tiempos de síntesis. Todas las muestras se han sometido previamente al tratamiento post-síntesis necesario para tenerlas en forma ácida, como se comentó en el Procedimiento Experimental, y se encuentran por tanto en su forma catalíticamente activa, tal y como se emplearán en reacción (en el capítulo 9). La relación Si/Al de las muestras en forma ácida es $15,6 \pm 0,4$.

7.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ MEDIANTE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Los espectros de FTIR en la región de tensión del O-H (ν_{OH}) en las muestras de ferrierita desgasificadas a 400 °C se presentan en la Figura 7. 1. (a la izquierda).

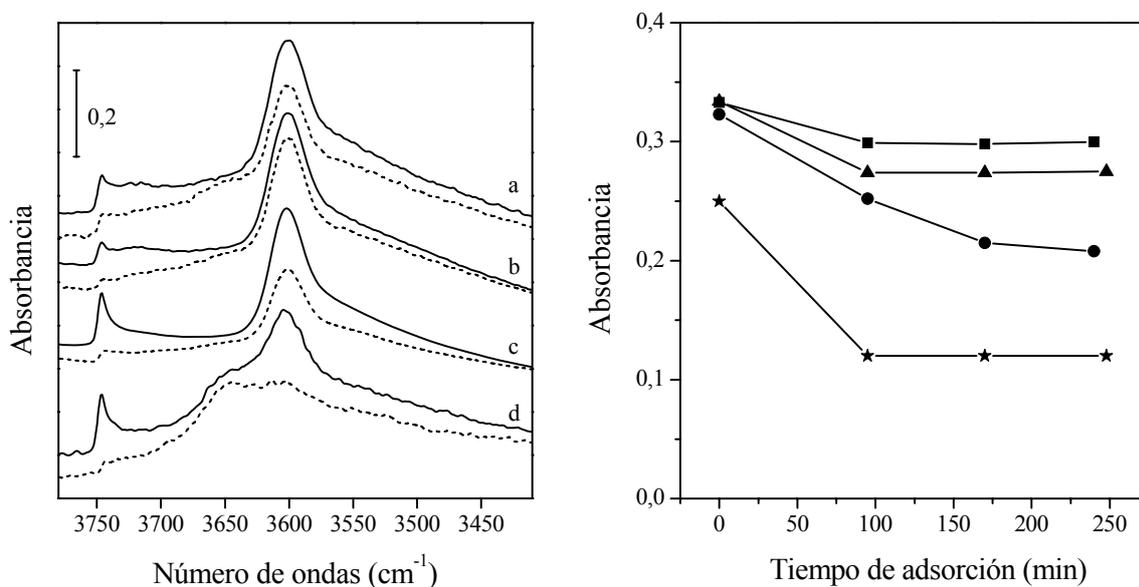


Figura 7. 1. Izquierda: Espectros FTIR en la región ν_{OH} de las muestras de ferrierita después de desgasificar a 400 °C (líneas continuas) y posterior adsorción de piridina mediante contacto de las muestras con los vapores de la amina a 150 °C durante 4 h (líneas punteadas): (a) pirr-TMA-10aqozc, (b) pirr-10aqozc, (c) BMP-TMA1-20aqozc y (d) FER1H. Derecha: Intensidad de la banda a 3601 cm⁻¹ (OH puente) en función del tiempo de adsorción de piridina, para las muestras pirr-TMA-10aqozc (triángulos), pirr-10aqozc (cuadrados), BMP-TMA1-20aqozc (círculos) y FER1H (estrellas). Los espectros se han normalizado a un valor de espesor de pastilla de 6 mg/cm².

Todas las muestras presentan una banda asimétrica intensa a aproximadamente 3601 cm⁻¹, con un hombro débil a 3550 cm⁻¹, característico de los grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al). Se observa también una banda más débil a 3747 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H de los silanoles terminales [1], cuya baja intensidad indica que las muestras tienen una baja concentración de defectos de condensación, de acuerdo con los espectros de ²⁹Si RMN (Figuras 5.7 y 6.7). La banda a 3601 cm⁻¹ tiene una intensidad similar para todas las muestras sintetizadas en medio fluoruro, lo que indica que todas estas muestras poseen una concentración comparable de centros Brønsted fuertes, de acuerdo con su similar relación Si/Al. Los espectros no presentan otras bandas de hidroxilos que pudieran atribuirse a especies extra-red. De hecho, en las muestras calcinadas sólo se detecta Al en coordinación tetraédrica mediante ²⁷Al MAS RMN, ya que los espectros presentan una única señal a un valor de desplazamiento químico de unas 52 ppm (Figura 5.6)). La ausencia de señal a 0 ppm correspondiente a Al en coordinación

octaédrica sugiere que, si existen especies Al extra-red, estarían presentes en una concentración muy baja y en entornos muy desordenados.

En el espectro de FTIR de la muestra FER1H, la banda de los hidroxilos puente tiene menor intensidad, lo que revela que la concentración de centros Brønsted fuertes en esta muestra es alrededor de un 25 % inferior que en las muestras sintetizadas en medio fluoruro. Además, el espectro presenta un hombro ancho a aproximadamente 3650 cm^{-1} , que se ha observado previamente en espectros de FTIR de muestras de ferrierita en forma ácida, y se ha propuesto que corresponden a especies Al-OH [2,3]. Sin embargo, no se conoce aún cuál es exactamente la naturaleza de las especies hidroxilo que dan lugar a esta banda. Dwyer [4] atribuyó la banda a 3680 cm^{-1} que observó en zeolita H-ZSM5 calentada a 1000 °C a especies Al-OH formadas en el proceso de desaluminización de la estructura. Estas especies se generarían al hidrolizarse algunos enlaces Al-O-Si de los átomos de aluminio, que aún permanecerían en la red zeolítica porque conservarían algunos de los enlaces con los tetraedros SiO_4 vecinos [5]. Se ha observado una banda similar (3690 cm^{-1}) en zeolita H-Y (zeolita Y en forma ácida), y se ha sugerido que se debe a especies Al-OH de este tipo [6]. En el caso de la muestra FER1H, la señal débil a 0 ppm del espectro de ^{27}Al MAS RMN indica que existe una baja concentración de especies de Al en coordinación octaédrica que hayan salido de la red zeolítica. Esto refleja que no se ha producido una desaluminización significativa de la estructura y está de acuerdo con la existencia de especies de aluminio que, a pesar haber perdido alguno de los enlaces Al-O-Si, se encuentran aún en la red de ferrierita. Estas especies podrían ser las que dan lugar a la banda de 3650 cm^{-1} del espectro de FTIR.

Después de la adsorción de piridina a 150 °C (y posterior eliminación de la piridina fisisorbida en vacío a 150 °C durante 30 minutos), los espectros muestran bandas características de los iones piridinio a 1545 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} , y bandas más débiles debidas a la piridina interaccionando con centros Lewis, a 1455 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} . Las bandas débiles a 1445 y 1596 cm^{-1} se asignan a piridina unida mediante enlace de hidrógeno a los silanoles [7,8], con la consecuente desaparición de la banda asociada a estos silanoles terminales a 3747 cm^{-1} . A las bandas a 1620 y 1490 cm^{-1} contribuyen especies piridina interaccionando con centros Brønsted y con centros Lewis. La débil intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} confirma que las muestras poseen una concentración baja de aluminio extra-red.

A modo de ejemplo, se muestran en la Figura 7. 2 los espectros de la muestra BMP-TMA-1-20agozc tras diferentes tiempos de contacto con piridina.

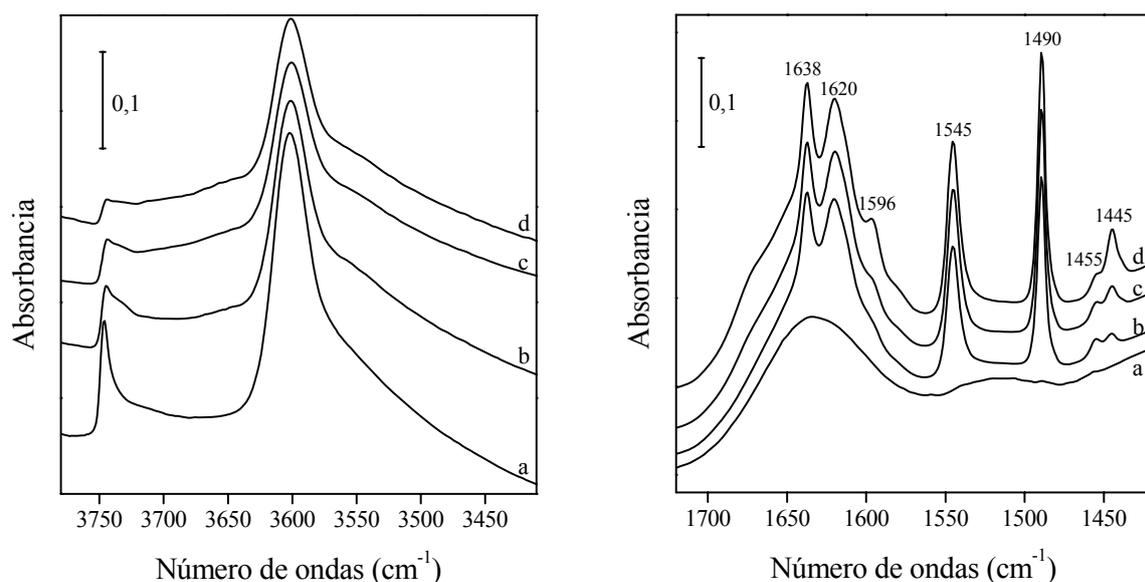


Figura 7. 2. Espectros FTIR en la región ν_{OH} (izquierda) y en la región de modos de vibración característicos del anillo de piridina (derecha) de la muestra de ferrierita BMP-TMA1-20a90zC, después de desgasificar a 400 °C (a) y tras adsorción de piridina mediante contacto de las muestras con los vapores de la amina a 150 °C durante 95 min (b), 170 min (c) y 240 min (d). Los espectros se han normalizado a un valor de espesor de pastilla de 6 mg/cm².

En el gráfico de la derecha se puede observar el aumento de intensidad de la banda característica de los iones piridinio (1545 cm⁻¹), debido a que la piridina es protonada por los centros Brønsted de la zeolita. En el espectro de la izquierda se observa la disminución simultánea de la intensidad de la banda a 3601 cm⁻¹, asociada a los grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al). Este descenso en la concentración de hidroxilos puente se produce como consecuencia de la transferencia de protones de los centros Brønsted fuertes a la piridina para formar el ion piridinio.

La disminución en la intensidad de la banda a 3601 cm⁻¹ tras la adsorción de piridina se observó para todas las muestras. En la Figura 7. 1 (izquierda) se muestran los espectros de las muestras desgasificadas (en línea continua), junto con los obtenidos tras mantener las muestras en contacto con piridina durante 4 horas (línea discontinua). Este fue el tiempo más largo que se mantuvo las muestras en contacto con los vapores de piridina. Como se describió en el Procedimiento experimental, las muestras se mantuvieron en contacto con piridina durante periodos de tiempo de duración creciente, y después de cada uno de estos periodos se registraron los espectros de FTIR, eliminando previamente la piridina fisisorbida. Cada muestra requiere un tiempo de contacto con la piridina diferente para alcanzar el equilibrio de adsorción, como se puede apreciar en la Figura 7. 1 (derecha), en la que se representa la intensidad de la banda de hidroxilos puente en función del tiempo de contacto con piridina. Se observa que a los

90 minutos, las muestras sintetizadas con pirrolidina y con pirrolidina más TMA en medio fluoruro, así como la sintetizada según el procedimiento convencional, han alcanzado el equilibrio de adsorción, ya que la intensidad de la banda de los hidroxilos puente ya no disminuye aunque se prolongue el tiempo de contacto con piridina. La muestra obtenida con los cationes BMP y TMA requiere un tiempo más largo para alcanzar el equilibrio. Se puede observar que a 4 horas (240 minutos) se ha alcanzado el equilibrio en todas las muestras, pues la intensidad de la banda de OH puente ya no disminuye en ninguna de ellas al aumentar el tiempo de adsorción.

En la gráfica de la izquierda de la Figura 7. 1 se observa que, una vez alcanzado el equilibrio de adsorción de piridina (espectros en líneas punteadas), la banda asociada a la vibración de tensión O-H (ν_{OH}) de los hidroxilos puente (3601 cm^{-1}) mantiene aún una buena parte de su intensidad inicial en los espectros de todas las muestras. Este resultado se explica porque la piridina no puede acceder a una parte de los centros Brönsted de las muestras, ya que es demasiado voluminosa para atravesar el anillo de 8 T que da acceso a la cavidad ferrierita. Por ello, los grupos hidroxilo puente que se encuentren en el interior de esta cavidad no podrán protonar a la piridina; y son estos centros Brönsted, presentes aún en las muestras una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, los responsables de la banda a 3601 cm^{-1} que aún se observa tras mantener las muestras en contacto con piridina durante 4 horas.

Además, las muestras de ferrierita presentan claras diferencias en la proporción de centros ácidos con los que puede interaccionar la piridina, según se puede observar en la Tabla 7. 1, en la que se muestra el porcentaje del total de centros Brönsted de cada muestra que es accesible a la piridina. En la muestra FER1H, obtenida a partir de un gel que contiene cationes alcalinos, el 52 % de los hidroxilo puente son accesibles a la piridina. Este valor está de acuerdo con el encontrado en la ref. [1] en la que el 60 % de los centros Brönsted de ferrierita comercial ($\text{Si}/\text{Al} = 8,4$) son accesibles a la piridina a $130\text{ }^\circ\text{C}$. En comparación con la muestra de referencia FER1H, las zeolitas preparadas en medio fluoruro, en ausencia de cationes alcalinos, presentan menor proporción de centros ácidos accesibles, y varía según la combinación de especies orgánicas empleada como ADE en su síntesis. Entre estas muestras, la obtenida con los cationes BMP y TMA como ADEs (BMP-TMA1-20aqozc) tiene el mayor porcentaje de centros ácidos accesibles a la piridina (36 %). La proporción de centros Brönsted accesibles disminuye hasta un 18 % cuando se reemplaza BMP por pirrolidina en el gel de síntesis (pirr-TMA-10aqozc), y decrece más aún, hasta el 10 %, cuando también los cationes TMA se sustituyen por pirrolidina (pirr-10aqozc). Estas diferencias en porcentaje de centros Brönsted accesibles reflejan que cada muestra posee una distribución diferente de centros ácidos entre el interior de la cavidad

ferrierita y los lugares más accesibles del canal de 10 T, y esta distribución depende de la presencia o no de sodio en el gel y la combinación de ADEs empleada en la síntesis.

Tabla 7. 1. Accesibilidad de los centros Brönsted a la piridina según los resultados de FTIR para las muestras preparadas en ausencia de sodio con diferentes combinaciones de especies orgánicas como ADEs, y para la muestra de referencia.

Muestra	Accesibilidad a los centros Brönsted (%) ^a
FER1H	52
pirr-10a-qozc	10
pirr-TMA-10a-qozc	18
BMP-TMA1-20a-qozc	36

^a: Disminución de la intensidad de la banda de hidroxilos puente a 3601 cm^{-1} . tras adsorción de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h.

La diferente accesibilidad de los centros ácidos de las muestras de ferrierita es un fenómeno complejo que no depende solamente de cómo se distribuya el aluminio entre los distintos sitios T de la red. También es determinante cuál de los cuatro átomos de oxígeno unidos a un átomo de aluminio es el que está preferentemente asociado al protón ácido. En la Figura 7. 3 se representa un esquema de la red de ferrierita, con las cuatro posiciones T no equivalentes (en el grupo espacial *Immm*). Es conocido que los protones vibran en el plano del ángulo T-O-T formado por el oxígeno al que están asociados y los dos átomos T unidos a éste. En cualquiera de las cuatro posibles posiciones para un protón asociado a un átomo de Al situado en la posición T4, éste estaría apuntando hacia el interior de la cavidad, y no sería por tanto accesible a la piridina. Además, un átomo de Al situado en T1, T2 ó T3 también podría dar lugar a un centro ácido no accesible a la piridina, a pesar de que estas posiciones T pertenecen al canal principal de 10 tetraedros. En el caso del Al en T1, en tres de los átomos de oxígeno vecinos, el protón estaría apuntando al canal de 10 T, y sería por tanto accesible a la piridina, mientras que para uno de los átomos de oxígeno, el protón sería inaccesible porque apuntaría hacia el interior de la cavidad. Lo mismo sucedería con un Al situado en T2. Por último, para un Al en T3, en dos de los átomos de oxígeno, el protón puntaría al canal y en los otros dos, a la cavidad.

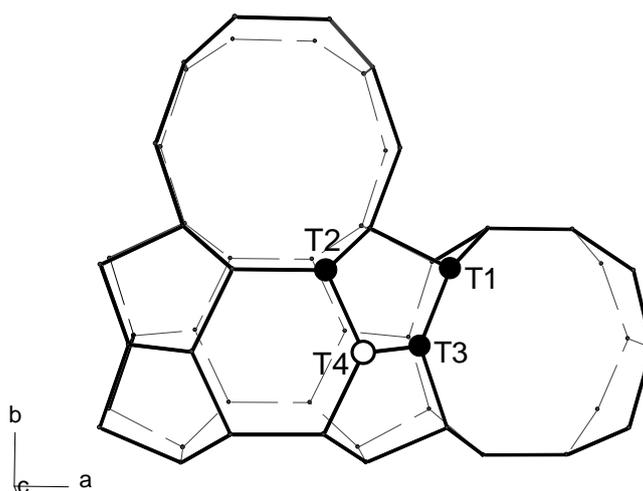


Figura 7. 3. Representación esquemática de la estructura de ferrierita mostrando las cuatro posiciones T no equivalentes (en el grupo espacial *Immm*). Los átomos de oxígeno se han omitido para mayor claridad. Ninguno de los centros ácidos asociados a Al en la posición T4 (representado en blanco) sería accesible desde el canal principal, mientras que las posiciones T1, T2 y T3 (representadas en negro) pueden dar lugar a centros accesibles o no accesibles en función de cuál sea el oxígeno asociado al protón ácido (ver el texto).

La localización y accesibilidad de los grupos Si(OH)Al en ferrierita ha sido objeto de numerosos estudios, ya que es un factor clave que determina las propiedades catalíticas de esta zeolita. Martucci y col. [9], en un estudio de difracción de neutrones de ferrierita deuterada llevado a cabo a $T = 2$ K, identificaron dos centros ácidos Brønsted, uno de ellos apuntando al centro de la cavidad ferrierita, y el segundo apuntando hacia el canal principal de 10 T. El primero corresponde a grupos hidroxilo puente que unen átomos de Si y Al localizados ambos en posiciones T4, y el segundo uniendo posiciones T1 y T3 (Figura 7. 3). Sin embargo, en este estudio, debido a la baja temperatura a la que se ha realizado, sólo se puede detectar la posición más estable para los hidroxilos ácidos. En cambio, en un estudio de FTIR de muestras de ferrierita llevado a cabo a temperatura ambiente, Zholobenko y col. [10] propusieron hasta cuatro hidroxilos en la red de ferrierita, en distintas localizaciones. Wichterlová y col. [1] estudiaron la distribución de centros ácidos de ZSM-5 y de ferrierita ($Si/Al = 8,4$) mediante adsorción de piridina monitorizada por FTIR, y observaron que sólo el 60 % de centros ácidos de ferrierita son accesibles a la piridina, mientras todos los centros ácidos de ZSM-5 son accesibles a esta molécula después de un tiempo de contacto de sólo 10 minutos. La estructura de ZSM-5 está constituida por dos canales perpendiculares de anillos de 10 T, como el canal principal de ferrierita, pero no tiene cavidades. Estos autores sugirieron que los centros ácidos de ferrierita que no interaccionan con la piridina están probablemente localizados en el interior de la cavidad, a la que la piridina no puede acceder al no poder atravesar el anillo de 8 T que da acceso a la misma.

Volviendo a las muestras de ferrierita sintetizadas en esta tesis, el contenido orgánico determinado para las muestras originales (no calcinadas) indica que en cada cavidad ferrierita existe sólo una especie orgánica, por lo que el máximo número de sitios T4 de la cavidad que pueden estar ocupados por aluminio es uno en cada cavidad (dos por celda unidad de ferrierita). Por otra parte, el contenido en aluminio de las muestras es aproximadamente 2,2 Al /cu. Por lo tanto, hasta un 91 % del aluminio podría estar situado en T4, dando lugar a protones ácidos asociados no accesibles desde el canal. En este caso, la piridina sólo podría interaccionar con el 9 % de los centros ácidos, y esto correspondería a lo observado para la muestra *pirr-10aqozc*, preparada con pirrolidina en ausencia de sodio, para la que se ha observado que sólo el 10 % de los centros ácidos son accesibles a la piridina. Esto muestra que sí es posible que se den accesibilidades tan bajas a los centros ácidos de una determinada muestra de ferrierita, aunque no implica que en la muestra *pirr-10aqozc* el 91 % del aluminio esté situado en T4, ya que, como se ha comentado anteriormente, el aluminio en T1, T2 y T3 también puede tener protones asociados no accesibles desde el canal.

Si se comparan los resultados de esta muestra con los correspondientes a la preparada también con pirrolidina como único ADE, pero a partir de un gel que contiene además iones sodio (muestra FER1H), se observa que la presencia de este catión en el gel aumenta enormemente la accesibilidad de centros ácidos, que pasa del 10 % de la muestra sintetizada en ausencia de sodio al 52 % de la muestra FER1H.

Por otra parte, se han observado diferencias significativas en accesibilidad de centros ácidos entre los catalizadores preparados en medio fluoruro en ausencia de cationes sodio. En este caso, la carga negativa asociada a la incorporación de Al a la red sólo puede ser neutralizada por las especies orgánicas, ya que no hay otras especies en el gel de síntesis que puedan estar cargadas positivamente. Por tanto, en estas muestras la distribución de aluminio en la red estará muy influida por la interacción $ADE^+ \cdots SiO^- Al$ entre los átomos de oxígeno unidos al aluminio y las especies orgánicas, y esta interacción dependerá de la particular especie orgánica o combinación de ellas empleadas como ADE en cada caso.

En conclusión, los resultados analizados en este capítulo apoyan la hipótesis de que los agentes directores de estructura empleados en la síntesis, incluyendo los cationes sodio, tienen una gran influencia en la distribución de centros ácidos Brønsted entre la cavidad ferrierita y el canal principal, más accesible a moléculas voluminosas como la piridina.

Con el objetivo de tratar de comprender el origen de estas observaciones experimentales, en el capítulo siguiente se presentan los resultados de caracterización estructural de dos muestras

seleccionadas, para analizar cómo influye el tipo de especie orgánica, y su localización dentro del volumen vacío de la estructura ferrierita, en la distribución de centros ácidos del sólido.

Bibliografía

- [1] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, P. Sarv, *Microporous Mesoporous Mater.* 24 (1998) 223.
- [2] Y.S. Jin, A. Auroux, J.C. Vedrine, *Appl. Catal.* 37 (1988) 1., M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, R. Catani, R.J. Willey, *J. Catal.* 179 (1998) 581.
- [3] V.L. Zholobenko, E.R. House, *Catal. Lett.* 89 (2003) 35.28-30.
- [4] J. Dwyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 333.
- [5] P. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Catal.* 22 (1971) 193.
- [6] G.D. Chukin, A.S. Kulikov, S.A. Sergienko, *React. Kinet. Catal. Lett.* 27 (1985) 287.
- [7] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371.
- [8] T.R. Hughes, H.M. White, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2192. 3132
- [9] A. Martucci, A. Alberti, G. Cruciani, P. Radaelli, P. Ciambelli, M. Rapacciulo, *Microporous Mesoporous Mater.* 30 (1999) 95.
- [10] V.L. Zholobenko, D.B. Lukyanov, J. Dwyer, W.J. Smith, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2715.

**8. *STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY
MEANS OF RIETVELD REFINEMENT OF
POWDER DIFFRACTION DATA OF
SELECTED SAMPLES***

8.1 INTRODUCTION

We have reported in Chapter 7 that the distribution of strong Brønsted acid sites between the cavities and the more accessible 10-ring channels shows clear differences among our ferrierite samples, and is presumably determined by the combination of SDAs used in the synthesis. We proposed the hypothesis that the organic SDAs could indeed drive the aluminum atoms to certain T positions, provided a strong $\text{SDA}^+\cdots\text{SiO}^-\text{Al}$ interaction between the organic cations and the framework oxygen atoms can be forged and the organic SDAs occupy well-defined positions within the void volume of the ferrierite framework. The two possible locations for SDA molecules are the 10-ring channel and the cavity. If this is the case, the Al distribution would be then determined by the tendency of each SDA to attract Al atoms to its vicinity.

To test this hypothesis, an experimental evidence of the true location of the SDA is required, and X-ray diffraction techniques are very powerful for this purpose. Therefore, these techniques have been employed with the objective of locating different organic SDAs within the inorganic ferrierite framework structure. This work was carried out during my visits to the laboratories of Dr. Paul A. Wright, in the University of St. Andrews, and Dr. Lynne B. McCusker, in the Swiss Federal Technology Institute (*Eidgenössische Technische Hochschule, ETH*) in Zürich.

In this Chapter, the results corresponding to the ferrierite sample synthesized with pyrrolidine (pirr-10a), and with pyrrolidine and TMA (pirr-TMA-10a, both in fluoride medium, will be discussed. First, we studied the sample prepared with pyrrolidine as the only structure directing agent (SDA), and then we extended this methodology to the study of the more complex case of ferrierite synthesized in the presence of two SDA species, pyrrolidine and TMA. The location of these organic species was expected to provide insight into the templating effect exerted by these SDAs on the formation of the ferrierite framework, and hopefully to allow us to better understand the reasons for the differences in the acid-site distribution and catalytic activity (which will be shown in Chapter 9) found for the two materials.

X-ray diffraction techniques have been combined with a computational study, based on molecular mechanics, of the two ferrierite samples, which has been carried out in our laboratory. The details of the computational methods have been omitted, and can be found in references [1,2]. From this computational study, valuable information about the most favourable positions for the SDAs within the ferrierite framework, from an energetic point of view, has been obtained, and just a summary of these results will be shown.

8.2 LOCATION OF THE ORGANIC SPECIES WITHIN THE FRAMEWORK OF FERRIERITE

8.2.1 FERRIERITE SAMPLE PREPARED WITH PYRROLIDINE AS THE ONLY SDA

The results of the structural characterization of the sample obtained with pyrrolidine as the only SDA after 10 days of heating (pirr-10a) will be shown first. The procedure followed in the Rietveld refinement of the powder diffraction data collected for this sample is similar to that followed for the sample prepared with pyrrolidine and TMA. However, the presence of a second organic molecule in the latter case makes it more complex, and more careful chemical interpretation is required to be able to distinguish the two organic species in the electron density clouds. Therefore, the procedure will be explained in detail in the refinement of the sample prepared with pyrrolidine and TMA (section 8.2.2), and just a brief summary will be presented in the refinement of the sample obtained with pyrrolidine as the only SDA (section 8.2.1).

Structure refinement of the as-made sample pirr-10a was performed in the orthorhombic space group *Immm*. As will be discussed later, the framework of ferrierite has been refined in several subgroups; however, as no deviation from this symmetry was observed, *Immm* was kept. Once refinement of the framework was stable, the difference Fourier map revealed the presence of electron density clouds in the middle of the ferrierite cavity and in the 10-ring channel, which resembled a ring. We tried to fit one pyrrolidine molecule to each one of these two electron density clouds, and after the interpretation of a series of difference Fourier maps, the size and shape of the electron density clouds were fairly coincident with those of the pyrrolidine molecules. Careful study of the size and shape of the electron density cloud in the cavity, showed it to correspond to pyrrolidine oriented with the plane of its ring perpendicular to the *b* axis. The electron density cloud in the 10-ring channel was found to be pyrrolidine located close to the intersection of the 10- and 8-ring channels, where the cross section of the main channel is largest. It lies on the mirror plane perpendicular to the *c* axis; therefore it is oriented orthogonally to the pyrrolidine occluded within the ferrierite cavity. The population parameter for pyrrolidine located in the cavity refined to approximately 2 molecules per unit cell, *i.e.* 1 pyrrolidine in each cavity, and the same population was found for pyrrolidine in the 10-ring channel, which makes a total of approximately 4 pyrrolidine molecules per unit cell. This is in reasonable agreement with the chemical analysis results, discussed in Chapter 6, which showed a slightly lower organic content of 3.5 N atoms per unit cell, equivalent to 3.5 pyrrolidine molecules, or 3.7 pyrrolidine molecules calculated from the C weight percentage instead of that

of N. Refinement of this model converged with $R_F = 0.053$ and $R_{wp} = 0.176$. To keep the number of parameters to a minimum, only one displacement parameter was refined for each element. The final atomic parameters are given in Table 8. 1, and the fit of the profile calculated for this model to the experimental data is shown in Figure 8. 1. Selected interatomic distances and bond angles are given in Table 8. 2.

Table 8. 1. Atomic parameters for sample pirr-10a^a.

	Atom	x	y	z	U_{iso} (Å²)	PP
	Si(1)	0.2012(2)	0.2091(3)	0.3247(1)	0.013(1) ^b	1
	Si(2)	0.2026(2)	0	0.0844(1)	0.013 ^b	1
	Si(3)	0	0.2923(4)	0.2720(2)	0.013 ^b	1
	Si(4)	0	0	0.1523(2)	0.013 ^b	1
	O(1)	0	0.5	0.2463(4)	0.032(1) ^c	1
	O(2)	0	0.1756(6)	0.2010(2)	0.032 ^c	1
	O(3)	0.0912(3)	0	0.1021(3)	0.032 ^c	1
	O(4)	0.2188(5)	0	0.3430(3)	0.032 ^c	1
	O(5)	0.2107(7)	0	0	0.032 ^c	1
	O(6)	0.2500	0.2500	0.2500	0.032 ^c	1
	O(7)	0.2466(3)	0.3214(5)	0.3869(2)	0.032 ^c	1
	O(8)	0.0904(2)	0.2473(7)	0.3202(2)	0.032 ^c	1
<i>pyrrolidine-cavity</i>	N(1)	0.449(2)	0	0.590(1)	0.03 ^d	0.269(2)
	C(11)	0.415(2)	0	0.464(1)	0.04 ^e	0.269
	C(12)	0.523(2)	0	0.473(2)	0.04 ^e	0.269
	C(13)	0.542(2)	0	0.553(2)	0.04 ^e	0.269
	C(14)	0.371(1)	0	0.538(2)	0.04 ^e	0.269
<i>pyrrolidine-channel</i>	N(2)	0.417(2)	0.191(3)	0	0.03 ^d	0.265(2)
	C(21)	0.522(2)	0.186(3)	0	0.04 ^e	0.265
	C(22)	0.384(2)	0.380(4)	0	0.04 ^e	0.265
	C(23)	0.557(2)	0.382(4)	0	0.04 ^e	0.265
	C(24)	0.470(2)	0.506(2)	0	0.04 ^e	0.265

^aNumbers in parentheses are the esds in the units of the least significant digit given.

^{b-e}Atomic displacement factors with the same superscript were constrained to be equal.

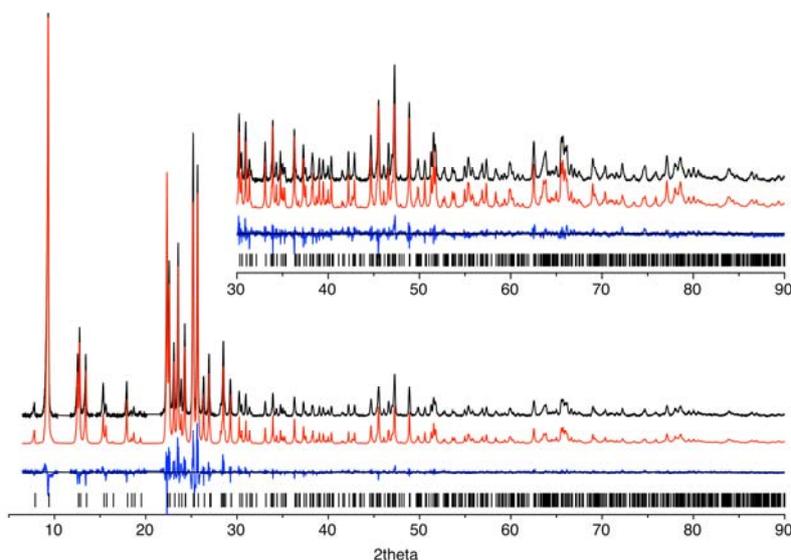


Figure 8. 1. Observed (upper), calculated (middle) and difference (bottom) profiles for the Rietveld refinement of pirr-10a. The profiles in the inset have been scaled up by a factor of 3 to show more detail. Reflection positions are marked as vertical bars.

Table 8. 2. Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for sample pirr-10a.

Si - O	min	1.58			
	max	1.62			
	avg	1.60			
O - Si - O	min	105.3	Si - O - Si	min	145.0
	max	112.6		max	171.8
	avg	108.9		avg	155.2
C - N (pyrr)	min	1.48	C - C - C	min	105.6
	max	1.48		max	107.8
	avg	1.48		avg	106.7
C - C - N	min	107.8			
	max	109.2			
	avg	108.5			

A simplified drawing of the full framework structure and the location of the pyrrolidine species is given in Figure 8. 2a (in the next section). These results are similar to the results found for this sample in the Rietveld refinement that I carried out in the laboratory of Dr. P.A. Wright in St Andrews [2]. We studied this sample again in the laboratory of Dr. Lynne McCusker in the ETH-Zürich for a better comparison with sample pirr-TMA-10a, which will be detailed in the next section.

8.2.2 FERRIERITE SAMPLE PREPARED WITH PYRROLIDINE AND TMA AS SDAS

Structure refinement of the pirr-TMA sample obtained after 10 days of hydrothermal treatment was performed in the orthorhombic space group *Immm*, which is the highest symmetry possible for the **FER** framework type. The structure of the natural aluminosilicate form from single-crystal data was first determined in this space group [3], and it was subsequently confirmed by other studies [4,5]. However, Yokomori et al. used *I222* [6], and several other subgroups have also been reported for different ferrierite samples. For example, the all-silica form, first prepared by Kuperman et al [7] required a reduction of the symmetry to *Pnmm* [8,9,10]. Morris et al. [11,12] studied the structure of a purely siliceous ferrierite by a combination of ²⁹Si MAS NMR spectroscopy and X ray diffraction, and found that there is a phase transition at ~ 127 °C from the low symmetry (*Pnmm*) to the high symmetry (*Immm*) form of the material. A thorough examination of the diffraction data for pirr-TMA-10a sample did not reveal any violations of the body-centring condition, but to make sure, refinement in *Pnmm* was also tried. No deviation from *Immm* symmetry was observed in that refinement, so *Immm* was used thereafter, even though one of the oxygens lies on an inversion centre in this space group, causing the associated Si-O-Si angle to be 180°.

Structure refinement was initiated using the atomic coordinates of the framework atoms reported by Morris et al. [10] in *Pnmm*. The coordinates were symmetrized to *Immm* and then the geometry was optimized using a distance-least-squares procedure. All the atoms in tetrahedral coordination were modelled as Si, because the amount of Al is rather low and the Si and Al scattering factors are very similar. The first difference Fourier map revealed the presence of electron density clouds in the middle of the ferrierite cavity and along the 10-ring channel. A certain amount of chemical interpretation was required in order to fit the organic molecules into these electron density clouds. Furthermore, because both TMA and pyrrolidine are small molecules, they can both be accommodated at both sites.

After a stepwise interpretation of a series of difference Fourier maps, the organic molecules were eventually located. Careful study of the size and shape of the electron density cloud in the 10-ring channel, showed it to be pyrrolidine located close to the intersection of the 10- and 8-ring channels. The other electron density cloud in the ferrierite cavity appeared to have more the shape of a TMA⁺ ion, so it was interpreted accordingly.

Refinement of this model with geometric restraints on the bond lengths and angles of both the framework and the organic species was stable, so finer interpretation of the two SDA locations could be undertaken. The population parameter for the TMA⁺ ion refined to approximately 2 TMA⁺ ions per unit cell, which corresponds to 1 TMA⁺ ion occluded in each cavity. At this point, the difference electron density map indicated that some pyrrolidine might also be present at this location. Therefore, a pyrrolidine molecule was placed in the cavity, and its population refined together with that of TMA. Keeping in mind that the maximum number of molecules that the cavity can host is one, and that there are two cavities per unit cell, the TMA and pyrrolidine occupancies were constrained to allow no more than 2 molecules per unit cell at this location. The occupancies refined to 0.4 TMA ions and 1.6 pyrrolidine species per unit cell. The inclusion of pyrrolidine at this position reduced the *R* values significantly from those obtained with just TMA in the cavity. Refinement with only pyrrolidine in the cavity also led to higher *R* values, so the mixed occupancy appears to be the correct one.

The occupancy of the pyrrolidine species located in the 10-ring channels refined to 2 per unit cell, one of them located at each of the two (symmetry equivalent) intersections of the 10- and 8-ring channels in the unit cell. This makes a total of approximately 4 organic species per unit cell of ferrierite. This is in reasonable agreement with the chemical analysis results, although again they showed a slightly lower organic content, with 3.5 N atoms per unit cell.

Refinement of this model converged, but a small amount of residual electron density could be seen close to the pyrrolidine located in the 10-ring channel. As the synthesis was carried out in fluoride medium, it was reasoned that this electron density might be due to the presence of some fluoride in the ferrierite pores. The ¹⁹F MAS NMR spectrum (not shown) displayed a band, albeit with a very low signal-to-noise ratio, that indicates that a small amount of fluoride is occluded. However, placing fluorine atom at this position did not result in any significant improvement in the *R* values, so it was removed.

Regarding the arrangement of pyrrolidine species, the pyrrolidine located in the cavity is oriented with the plane of its ring perpendicular to the *b* axis, orthogonally to the pyrrolidine located in the 10-ring channel, which is oriented with the plane of its ring perpendicular to the *c* axis. As was already mentioned, this pyrrolidine accommodated in the 10-ring channel is located at its intersection the 8-ring channel, where the cross section of the 10-ring channel is largest. This is essentially the same arrangement of pyrrolidine molecules as the one found in the sample prepared with pyrrolidine as the only SDA, although some subtle differences in the positions of pyrrolidine molecules are apparent. Attempts to place the molecules in exactly the same positions failed in both cases (the channel and the cavity). This is a good indication that

the coordinates of pyrrolidine molecules in the two samples are in fact slightly different. A simplified drawing of the full framework structure and the location of the pyrrolidine and TMA species is given in Figure 8. 2*b*.

Refinement of this final model with 0.4 TMA and 1.6 pyrrolidine in the cavities and 2 pyrrolidine in the 10-ring channels converged with $R_F = 0.064$ and $R_{wp} = 0.155$. To keep the number of parameters to a minimum, only one displacement parameter was refined for each element. The crystallographic data and final atomic parameters are given in Table 8. 3 and in Table 8. 4, respectively, and the fit of the profile calculated for this model to the experimental data is shown in Figure 8. 3. Selected interatomic distances and bond angles are given in Table 8. 5.

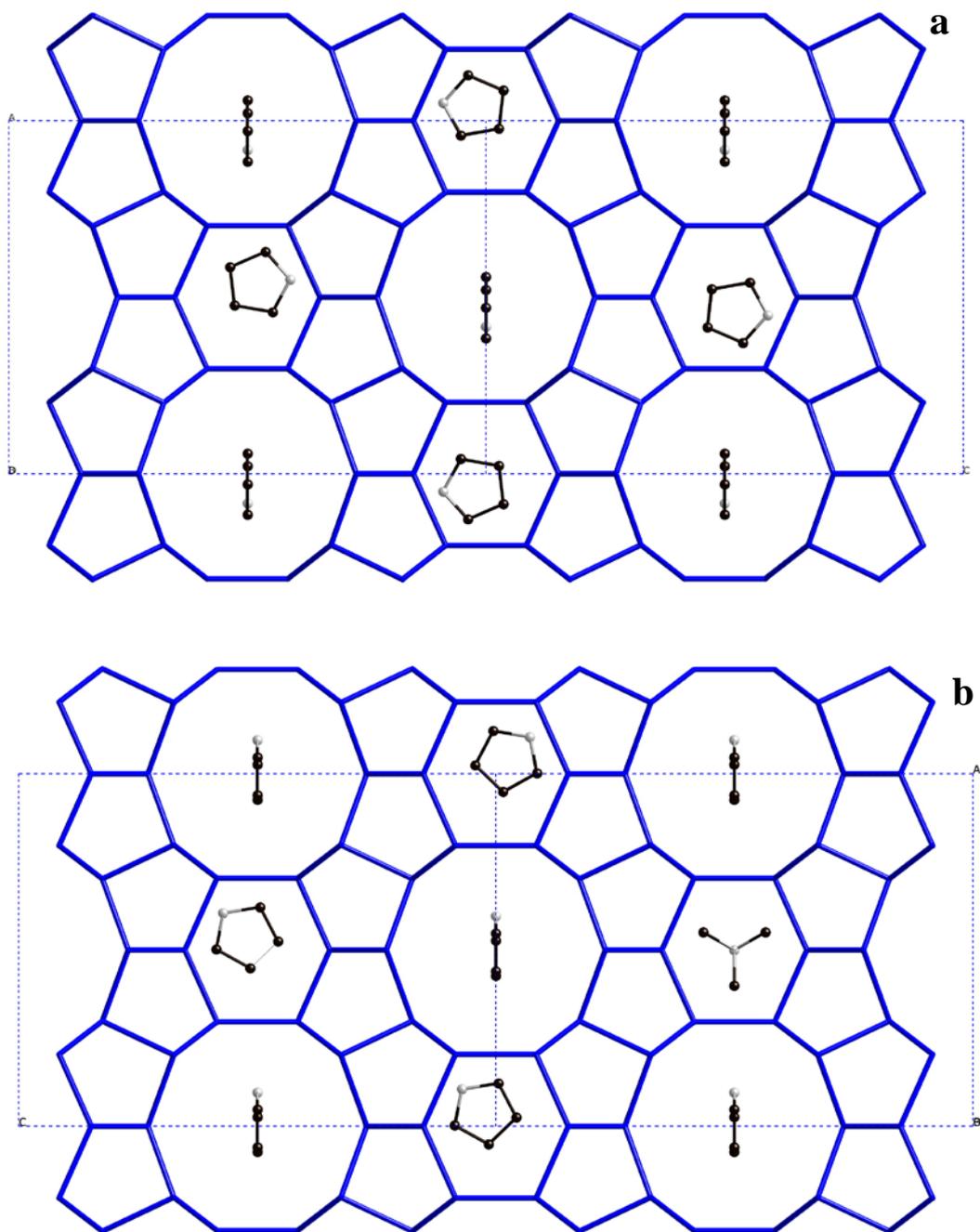


Figure 8. 2. [010] projections of the structures of (a) as-synthesized pirr-10a, and (b) pirr-TMA-10a. Oxygen atoms of the framework have been omitted for clarity. The ratio of pyrrolidine and TMA in (b) approximately reflects their occupancies.

Table 8. 3. Crystallographic Data from the Rietveld refinement of pirr-TMA-10a.

Chemical composition	((CH ₃) ₄ N) _{0.4} ((CH ₂) ₄ NH) _{3.6} H _{1.8} [Si _{33.8} Al _{2.2} O ₇₂]	
Unit cell		
<i>a</i>		14.1018(1) Å
<i>b</i>		7.4526(1) Å
<i>c</i>		18.9506(4) Å
Space Group		<i>Immm</i>
Standard peak for peak shape function (<i>hkl</i> , 2θ)		0 0 2, 6.05°
Peak range (number of FWHM)		16
Number of observations		15405
Number of contributing reflections		869
Number of geometric restraints ^a		64
Si-O	1.61(1) Å	12
O-Si-O	109.5(20) Å	17
Si-O-Si	145(8)°	7
C-N (pyrr)	1.48(1) Å	4
C-N (TMA)	1.51(1) Å	4
C-C	1.54(1) Å	6
C-N-C	109.5(20)°	6
C-C-C	109.5(20)°	4
C-C-N	109.5(20)°	4
Number of parameters		
structural		49
profile		8
<i>R_F</i>		0.064
<i>R_{wp}</i>		0.155
<i>R_{exp}</i>		0.032

^aThe numbers given in parentheses are the esd's assumed for each of the restraints in the units of the least significant digit given. Each restraint was given a weight equivalent to the reciprocal of its esd.

Table 8. 4. Atomic parameters for sample pirr-TMA-10a^a.

	Atom	x	y	z	U_{iso} (Å²)	PP
	Si(1)	0.2019(1)	0.2071(2)	0.3249(1)	0.013(1) ^b	1
	Si(2)	0.2039(2)	0	0.0845(1)	0.013 ^b	1
	Si(3)	0	0.2926(3)	0.2706(1)	0.013 ^b	1
	Si(4)	0	0	0.1519(2)	0.013 ^b	1
	O(1)	0	0.5	0.2464(3)	0.027(1) ^c	1
	O(2)	0	0.1782(3)	0.1998(2)	0.027 ^c	1
	O(3)	0.0914(2)	0	0.1010(2)	0.027 ^c	1
	O(4)	0.2218(3)	0	0.3483(2)	0.027 ^c	1
	O(5)	0.2166(4)	0	0	0.027 ^c	1
	O(6)	0.2500	0.2500	0.2500	0.027 ^c	1
	O(7)	0.2456(2)	0.3240(3)	0.3855(1)	0.027 ^c	1
	O(8)	0.0905(1)	0.2461(5)	0.3174(2)	0.027 ^c	1
<i>TMA</i> (cavity)	N(1)	0.5	0.0675(6)	0.5	0.03 ^d	0.099(6)
	C(11)	0.399(1)	0	0.5	0.04 ^e	0.099
	C(12)	0.551(1)	0	0.435(1)	0.04 ^e	0.099
	C(14)	0.5	0.270(1)	0.5	0.04 ^e	0.099
<i>pyrrolidine</i> (cavity)	N(4)	0.395(1)	0	0.429(1)	0.03 ^d	0.200(1)
	C(41)	0.379(2)	0	0.506(1)	0.04 ^e	0.200
	C(42)	0.498	0	0.414(2)	0.04 ^e	0.400
	C(43)	0.551(2)	0	0.485(2)	0.04 ^e	0.200
	C(44)	0.475(3)	0	0.543(2)	0.04 ^e	0.200
<i>pyrrolidine</i> (channel)	N(2)	0.596(2)	0.339(4)	0	0.03 ^d	0.254(1)
	C(21)	0.547(4)	0.163(2)	0	0.04 ^e	0.254
	C(22)	0.440(3)	0.199(4)	0	0.04 ^e	0.254
	C(23)	0.427(1)	0.404(4)	0	0.04 ^e	0.254
	C(24)	0.526(1)	0.487(2)	0	0.04 ^e	0.254

^aNumbers in parentheses are the esds in the units of the least significant digit given.^{b-c}Atomic displacement factors with the same superscript were constrained to be equal.

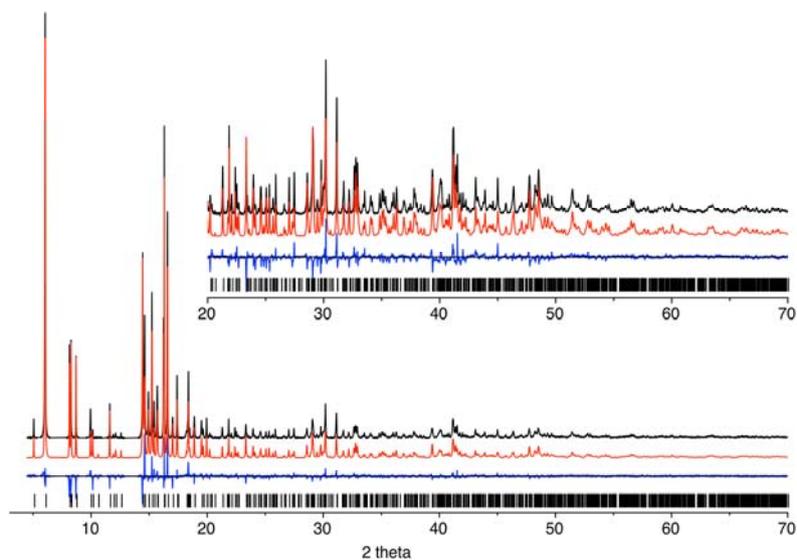


Figure 8. 3. Observed (upper), calculated (middle) and difference (bottom) profiles for the Rietveld refinement of sample pirr-TMA-10a. The profiles in the inset have been scaled up by a factor of 5 to show more detail. Reflection positions are marked as vertical bars.

Table 8. 5. Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for sample pirr-TMA-10a.

Si - O	min	1.57			
	max	1.63			
	avg	1.60			
O - Si - O	min	105.0	Si - O - Si	min	142.4
	max	111.8		max	167.2
	avg	109.3		avg	154.1
C - N (TMA)	min	1.51	C - N - C	min	110.4
	max	1.51		max	109.5
	avg	1.51		avg	109.5
C - N (pyrr)	min	1.48	C - C - C	min	106.7
	max	1.48		max	108.5
	avg	1.48		avg	106.8
C - C - N	min	107.8			
	max	108.5			
	avg	108.2			

8.3. DISCUSSION OF THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION RESULTS

When TMA is used as an SDA together with pyrrolidine, it is incorporated into the zeolite void volume even though it is not required to crystallize ferrierite under these synthesis conditions (the zeolite is also obtained from a gel containing pyrrolidine as the only SDA, as was found for the sample *pirr-10a*). Approximately 80% of the ferrierite cavities host pyrrolidine and about 20% a TMA cation. The TMA cation is situated in the middle of the cavity with one of its methyl groups pointing towards the centre of the 6-ring (Figure 8. 4, *up*). The C atom of this methyl group makes the shortest contact with a framework oxygen ($C \cdots O = 2.87 \text{ \AA}$). The shortest $N \cdots O$ distance, which provides the main electrostatic interaction between the TMA cation and the ferrierite framework, is 3.96 \AA .

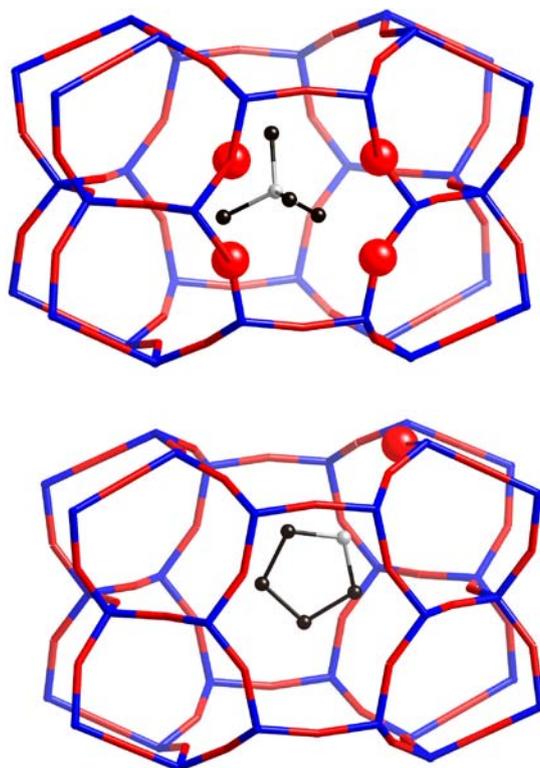


Figure 8. 4. Detail of the ferrierite ($[5^8 6^6 8^2]$) cavity containing TMA (up) and pyrrolidine (down) (sample *pirr-TMA-10a*). The oxygen atoms that have the shortest contact with the organic species are displayed as red balls.

The pyrrolidine in the cavity lies with its ring perpendicular to the *b* axis (Figure 8. 4, *down*), and the atom closest to a framework oxygen was assumed to be the nitrogen. The short distance

($N\cdots O = 2.87 \text{ \AA}$) reveals that there is a strong hydrogen bonding interaction between this pyrrolidine and the framework, which indicates that it is probably protonated [13].

The pyrrolidine located in the 10-ring channel lies on the mirror plane perpendicular to the c axis (Figure 8. 5), at the intersection of the 10- and 8-ring channels, where the cross section of the 10-ring channel is largest; and it is oriented orthogonally to the pyrrolidine occluded within the ferrierite cavity. The shortest distance of this pyrrolidine in the channel to a framework oxygen is 3.26 \AA , indicating a much weaker interaction with the inorganic framework than that of the pyrrolidine occluded in the cavity.

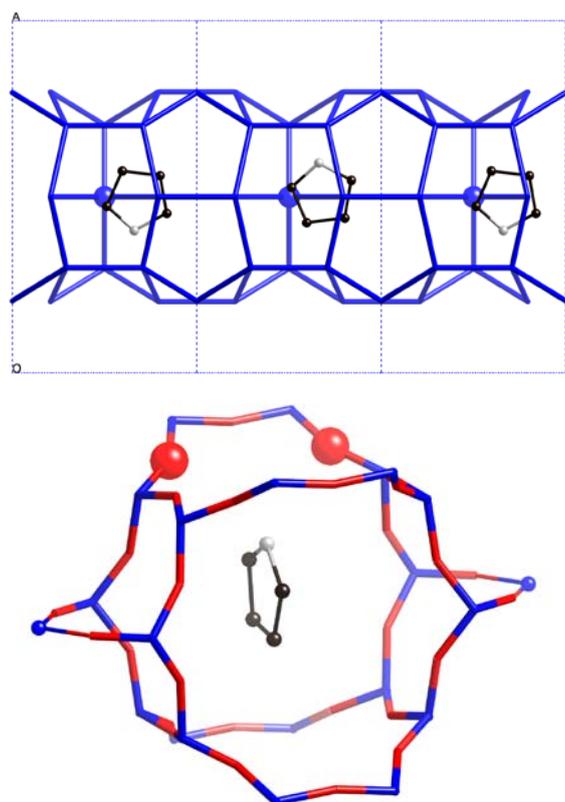


Figure 8. 5. Up: View of the 10-ring channel in pirr-TMA along the [010] direction. Three unit cells are displayed. The Si atoms that delimit the enlarged section of the channel where pyrrolidine is located are displayed as blue balls. Down: detail of the channel down the [010] direction. The oxygen atoms with the shortest contacts with pyrrolidine are displayed as red balls.

Information about the interactions between the framework and the entrapped molecules can be gleaned from the distances between the C and N atoms of the guest molecules and the oxygen atoms of the host framework (summarized in Table 8. 6). The shortest distance between the atoms of the pyrrolidine and a framework oxygen atom is 2.87 \AA for the pirr-TMA-10a sample and 3.04 \AA for the pirr-10a sample. These are both indicative of the presence of $N-H\cdots O$ hydrogen bonds. Gies et al. reported a similar distance of 3.17 \AA for pyrrolidine in the pure silica RUB-10 structure (RUT framework type) [14].

Table 8. 6. Shortest framework oxygen-organic distances in samples pirr-10a and pirr-TMA-10a.

	distance (Å)	T-O-T bond angle	Value of the T-O-T bond angle (°)
pirr-TMA-10a			
<i>pyrrolidine cavity</i>			
[C,N]•••O4	2.87	T1-O4-T1	142.2
[C,N]•••O1	3.04	T3-O1-T3	146.9
[C,N]•••O2	3.22	T4-O2-T3	156.8
<i>pyrrolidine channel</i>			
[C,N]•••O7	3.26	T2-O7-T1	153.2
[C,N]•••O7	3.40	T2-O7-T1	153.2
[C,N]•••O5	3.48	T2-O5-T2	167.2
<i>TMA (cavity)</i>			
C•••O3	2.87	T4-O3-T2	154.3
C•••O1	3.51	T3-O1-T3	146.9
N•••O3	3.96	T4-O3-T2	154.3
pirr-10a			
<i>pyrrolidine cavity</i>			
[C,N]•••O1	3.04	T3-O1-T3	145.2
[C,N]•••O4	3.12	T1-O4-T1	149.4
[C,N]•••O2	3.28	T4-O2-T3	158.0
<i>pyrrolidine channel</i>			
[C,N]•••O7	3.15	T1-O7-T2	150.6
[C,N]•••O7	3.20	T1-O7-T2	150.6
[C,N]•••O5	3.24	T2-O5-T2	171.8

For TMA, the shortest C···O contact in pirr-TMA sample is 2.87 Å. The closest contact distances reported for TMA trapped in sodalite (**SOD**) [15], gismondine (**GIS**) [16], zeolite omega (**MAZ**) [17] and the clathrasil octadecasil (**AST**) [18] are 3.06 Å, 2.9 Å, 3.25 Å and 3.5 Å, respectively. The interaction between TMA and the framework oxygens in pirr-TMA appears to be a particularly strong one, comparable to those found in sodalite and gismondine. In those cases, a CH···O hydrogen bond between the methyl group and the framework was suggested. However, this interaction is significantly weaker than the N-H···O hydrogen bond [19] of pyrrolidine, because C is less electronegative than is N. Nonetheless, the efficiency of the TMA cation in directing the formation of the cavity, which was also corroborated by the computational study, is readily apparent.

Comparison of the structures of the two samples revealed that the arrangements of the pyrrolidine molecules in their pore systems are similar (see Figure 8. 2). In both samples, the pyrrolidine molecules lying in the 10-ring channel show a clear preference for a certain position in the channel, close to where it intersects the 8-ring channels (Figure 8. 5). This intersection leads to an enlargement of the cross section of the main channel, so there is more room available to accommodate the pyrrolidine molecule, which is oriented with its plane perpendicular to the *c*

axis. The pyrrolidine occluded within the ferrierite cavity is oriented orthogonally to the one in the 10-ring channel in both samples. This arrangement of pyrrolidine is not influenced by the presence of TMA, and appears to be a particularly stable one. Indeed, a similar arrangement of pyridine molecules in the ferrierite pores is found when this molecule, which is closely related to pyrrolidine, is used as the SDA [5,20].

The presence of pyrrolidine within the pores of the ferrierite framework structure, both in the 10-ring channel and in the cavity, does not prevent TMA from occupying the cavity. Indeed, the strong affinity of TMA for this site, even in competition with pyrrolidine is reflected in the high TMA/pyrrolidine ratio in the cavities (0.25), which is double that of the synthesis gel (0.125). This observation is in good agreement with our computational results (Table 8. 7), which predict a slightly higher interaction energy for TMA (−101.6 kcal/mol) than for pyrrolidine (−99.9 kcal/mol) at this site [21].

Table 8. 7. Calculated interaction energy for the SDAs at the two sites in the ferrierite structure (kcal/mol).

molecule	FER cavity	10-ring channel
pyrrolidine	-99.9	-97.7
TMA	-101.6	-92.1

This strong preference of TMA for small zeolitic cages has been known since the early work of Aiello and Barrer [22], when they synthesized several zeolites with small cages in the presence of TMA and an inorganic cation. These included sodalite with Na⁺, and omega, offretite and erionite with K⁺. Their structures contain the small *sod*, *gme* and *can* cages [23], and in all cases, TMA was observed to be occluded within them. It was not found in the wide channels. The same tendency was observed in our pirt-TMA sample, where no TMA was found in the 10-ring channel. This can be explained by the large differences in the organic-framework interaction energies found in the computational study for TMA located in the cavity (−101.6 kcal/mol) and in the channel (−92.1 kcal/mol). The fact that the interaction energy of pyrrolidine in the 10-ring channel (−97.7 kcal/mol) is higher than that of TMA (−92.1 kcal/mol) also gives evidence that pyrrolidine rather than TMA is preferred in the channel. Pyrrolidine, on the other hand, is located in both structural elements of the ferrierite topology, the cavity and the main 10-ring channel. This is explained by the similar high interaction energy with the framework in both locations. In fact, pyrrolidine alone is able to experimentally direct the formation of ferrierite, as was shown in Chapter 6, because of its ability to stabilize both framework topological entities.

Each SDA molecule occupies a well-defined position within the ferrierite void volume. The TMA cation is found only in the ferrierite cavity, whereas pyrrolidine is accommodated in both the cavity and the 10-ring channel. The shortest interactions between pyrrolidine and framework oxygen atoms involve different oxygens in the two samples, and in Chapter 10 (Discussion) we will use this information to help us to understand the “chemical” reasons for the differences in aluminum location and acid site distribution for the two preparations. These differences have been experimentally observed by FTIR and pyridine adsorption, as described in Chapter 7, and they have a strong impact on the catalytic behaviour of the samples, as will be shown in the next Chapter.

Bibliografía

- [1] A.B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5617.
- [2] A.B. Pinar, P.A. Wright, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 164.
- [3] Vaughan, P.A. *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 983.
- [4] G.M. Meier, W.M. Meier, B.K. Smith, *Z. Kristallogr.* 169 (1984) 201.
- [5] A. Alberti, C. Sabelli, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 249.
- [6] Y. Yokomori, J. Wachsmith, K. Nishi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 137.
- [7] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garces, M.M. Olken, *Nature* 365 (1993) 239.
- [8] Weigel, S.J., Gabriel, J.C., Gutierrez-Puebla, E., Monge-Bravo, A., Henson, N.J., Bull, L.M., Cheetham, A.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2427.
- [9] R. Meier, T.K. Ha, *Phys. Chem. Minerals* **1980**, 6, 37.
- [10] R.E. Morris, S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, A.K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11849.
- [11] I. Bull, P. Lightfoot, L.A. Villaescusa, L.M. Bull, R.K.B. Gover, J.S.O. Evans, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **125 (2003)**, 125,4342
- [12] R.J. Darton, P. Wormald, R. Morris, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2036.
- [13] T. Steiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 101
- [14] B. Marler, U. Werthmann, H. Gies, *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 329.
- [15] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Helvetica Chimica Acta* 52 (1969) 1853.
- [16] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Helvetica Chimica Acta* 53 (1970) 1285.
- [17] A. Martucci, A. Alberti, M.L. Guzmán-Castillo, F. di Renzo, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mater.* 63 (2003) 33.
- [18] X. Yang, *Mater. Research Bulletin* 41 (2006) 54.

-
- [19] X. Bu, T.E. Gier, P. Feng, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.* 20 (1998) 371.
- [20] J.E. Lewis, C.C. Freyhardt, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 2039.[21] A.B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, L.B. McCusker, J. Pérez-Pariente, to be published.
- [22] Aiello, R; Barrer, R.M. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1470.
- [23] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2007; <http://iza-structures.org/databases/>.

**9. *ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MUESTRAS
 DE INTERÉS: EFECTO DE LAS
 DIFERENCIAS EN DISTRIBUCIÓN DE
 CENTROS ÁCIDOS EN CADA MUESTRA.***

9.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 7 se presentaron los resultados de caracterización de acidez mediante FTIR monitorizado con piridina de las diferentes muestras de ferrierita obtenidas a partir de geles de síntesis que no contienen cationes alcalinos, empleando diferentes combinaciones de ADEs orgánicos. Se observaron diferencias significativas en la accesibilidad a la piridina a los centros ácidos de las muestras en función de la especie o especies orgánicas empleadas como ADEs en cada caso. Como referencia, se había sintetizado una muestra de ferrierita siguiendo el procedimiento convencional, con cationes sodio en el gel de síntesis y empleando pirrolidina como ADE. Se había observado que la accesibilidad de la piridina a los centros ácidos de esta muestra es muy superior a la encontrada para las muestras sintetizadas según el procedimiento desarrollado en el presente trabajo, en ausencia de cationes alcalinos en el gel.

La diferente accesibilidad de la piridina a los centros ácidos de las muestras en función de sus condiciones de síntesis se debe a una diferente proporción de centros ácidos en el canal principal de ferrierita y en el interior de la cavidad, ya que estos últimos no son accesibles a la piridina, que es demasiado voluminosa para atravesar el anillo de 8 T que da acceso a la cavidad.

Una vez comprobada la capacidad de los ADEs orgánicos y el Na^+ de influir en la distribución de centros ácidos entre el canal y la cavidad ferrierita, el siguiente paso sería estudiar si estas diferencias en la localización de los centros ácidos repercuten en la actividad catalítica de los materiales. Cabe en principio pensar que va a ser así, puesto que al menos parte de los centros ácidos a los que no puede acceder la piridina podrían ser también no accesibles para las moléculas de reactivo. Para estudiar si esto sucede y tratar de comprender las causas, se han llevado a cabo ensayos catalíticos en dos reacciones químicas, y los resultados obtenidos se van a describir en este Capítulo.

En primer lugar, se ensayaron las muestras en la reacción de isomerización de meta-xileno (m-xileno). Se trata de una reacción test que se emplea habitualmente para estudiar la topología de materiales zeolíticos, como se ha detallado en el apartado 1.3.1 de la Introducción. En esta Tesis se ha llevado a cabo esta reacción para tener una primera idea de cómo influye la distribución de centros ácidos de las muestras en su actividad catalítica. La molécula de m-xileno es demasiado voluminosa para acceder a los centros ácidos que estén en el interior de la cavidad ferrierita, y probablemente tampoco pueda interaccionar con los que se encuentren en el canal principal pero cerca del anillo de 8 T que lo comunica con la cavidad, ya que en esta sección el canal de 10 T

tiene menor espacio disponible. De esta manera, es esperable que las muestras que tengan una elevada densidad de centros ácidos en la cavidad y, por tanto, baja densidad de centros ácidos en el canal principal de 10 T, tengan una actividad catalítica muy baja. Por ello, a la vista de los resultados de accesibilidad de piridina a los centros ácidos, se pensó que la reacción de isomerización de m-xileno sería útil para encontrar diferencias claras en la actividad catalítica de las muestras según su distribución de centros ácidos en la red de ferrierita.

Posteriormente, como los resultados catalíticos obtenidos en esta reacción test parecían prometedores, se decidió probar las muestras en una reacción de interés aplicado: la isomerización de esqueleto de n-buteno a isobuteno. En esta reacción se emplea ferrierita como catalizador a escala industrial, como se describió en el apartado 1.3.2 de la Introducción, en el que se comentaron también algunas de las modificaciones realizadas en la zeolita ferrierita para tratar mejorar su comportamiento catalítico. Es importante destacar en este punto que el objetivo de esta Tesis no es optimizar un catalizador para la reacción de isomerización de n-buteno, sino que se ha trabajado en condiciones de reacción severas para la zeolita, con el objetivo de poner a prueba la selectividad y la resistencia a la desactivación de los catalizadores en condiciones desfavorables. Se pretendía así comprobar si con el método de síntesis desarrollado en este trabajo era posible obtener zeolita ferrierita cuyo comportamiento catalítico fuera ventajoso respecto del que presenta la muestra preparada según el método convencional.

Las muestras de ferrierita que se han ensayado en este capítulo son las mismas que se estudiaron en el capítulo 7, es decir, las obtenidas en medio fluoruro, en ausencia de cationes alcalinos, con pirrolidina y TMA, con BMP y TMA y con pirrolidina único ADE, y también la muestra obtenida a partir de un gel que contiene pirrolidina y sodio. Al igual que en el estudio de distribución de acidez, se han ensayado las muestras en forma ácida, tras ser sometidas a los tratamientos post-síntesis de calcinación e intercambio iónico, en el caso de la muestra obtenida con sodio, que se describieron en el Procedimiento Experimental.

9.2 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN/DESPROPORCIONACIÓN DE M-XILENO

La actividad de las muestras preparadas con las diferentes combinaciones de ADEs en medio fluoruro y en ausencia de sodio, así como la de la muestra preparada con sodio según el procedimiento convencional se evaluó en la reacción de isomerización/desproporciónación de m-xileno, en las condiciones que se detallan en el Procedimiento Experimental. Como se comentó en aquel apartado, los productos de la transformación de m-xileno son los dos isómeros orto- y para-xileno, formados en la reacción de isomerización, y tolueno y trimetilbencenos (TMB), formados en la reacción de desproporciónación. Los resultados de actividad catalítica se presentan en la Tabla 9. 1, en la que se presenta la velocidad inicial total de reacción (tanto de isomerización como de desproporciónación) para cada muestra. El tiempo de contacto se varió para obtener conversiones alrededor del 5 %.

Tabla 9. 1. Resultados de actividad catalítica de las diferentes muestras en la reacción de isomerización/desproporciónación de m-xileno, y superficie específica de las muestras.

Muestra	Velocidad de reacción (mol/g h) ^b	Relación p/o ^c	Relación I/D ^d	X (mol. %) ^e	S _{BET} (m ² /g) ^f
pirr-10aqozc ^a	5,60·10 ⁻⁴	n.d. ^g	n.d.	9,6	356
pirr-TMA-10aqozc	6,40·10 ⁻³	1,4	4,3	14,8	366
BMP-TMA1-20aqozc	2,20·10 ⁻²	1,4	10,9	24,0	306
FER1H	3,90·10 ⁻²	4,6	46,2	40,2	261

^a: conversión menor que 0,1 %.

^b: calculado para conversiones menores que 5 %.

^c: relación entre las cantidades de isómeros para- y orto-xileno producidas.

^d: relación entre las velocidades iniciales de reacción de isomerización (I) y desproporciónación (D).

^e: conversión a t.o.s. = 30 minutos.

^f: calculada a partir de los resultados de adsorción de nitrógeno.

^g: no determinada porque el resultado tendría un error grande debido a la baja conversión obtenida con esta muestra.

Se observan diferencias muy significativas, de casi dos órdenes de magnitud, entre la muestra más activa, sintetizada en presencia de sodio con pirrolidina como ADE (FER1H) y la menos activa, sintetizada también con pirrolidina pero en medio fluoruro. Entre las muestras preparadas en ausencia de sodio, es precisamente la obtenida a partir de un gel que contiene pirrolidina como único ADE la que presenta la menor actividad.

El método de síntesis empleado para obtener la muestra de ferrierita también influye significativamente en la proporción p-xileno/o-xileno. El catalizador más activo (FER1H)

presenta la relación p/o esperable para zeolitas con canales de 10 T unidireccionales [1,2,3], y una actividad de desproporción despreciable, de manera que la formación de productos voluminosos (tolueno y trimetilbencenos) está muy desfavorecida. Estos resultados indican que la reacción ocurre principalmente dentro de los canales de 10 T de ferrierita, con una contribución muy pequeña de la superficie externa. Por el contrario, las muestras sintetizadas en medio fluoruro muestran valores de relación p/o relativamente bajos y comparativamente mayor actividad en desproporción que el catalizador FER1H obtenido en presencia de sodio. Esta mayor tendencia a la formación de especies voluminosas como o-xileno y productos de desproporción es una indicación de un entorno más “abierto” y menos restricciones difusionales para la reacción en los catalizadores sintetizados en medio fluoruro. Esto implica que la relación entre número de centros ácidos accesibles para las moléculas de reaccionante en la superficie externa y el número de centros ácidos accesibles total del cristal es mayor en estos catalizadores que en la muestra FER1H.

A pesar de ello, las muestras preparadas en medio fluoruro presentan menor actividad que la FER1H, lo cual sugiere que tendrían una mayor proporción de centros activos no accesibles para la molécula de reactivo de m-xileno. De hecho, estas diferencias en actividad no podrían atribuirse a diferencias en superficie específica. En la Tabla 9. 1 se observa una tendencia opuesta entre área superficial y actividad, es decir, la muestra con la menor actividad posee la mayor área superficial. Este resultado, de acuerdo con las relaciones p/o obtenidas, es una evidencia adicional de que la contribución relativa de los centros ácidos situados en la superficie externa al total de actividad de las muestras preparadas en medio fluoruro sería mayor que la de la muestra obtenida en medio básico (FER1H), y sugiere que la reacción no se ve apenas afectada por las diferencias en tamaño de cristal comentadas en los Capítulos 5 y 6 entre las diferentes muestras.

Por tanto, las diferencias en actividad catalítica deberían atribuirse a diferencias en la accesibilidad de la molécula de reactivo de m-xileno a los centros ácidos de cada muestra de ferrierita sintetizada.

En la Figura 9. 1 se representa la relación entre la actividad de los catalizadores y la accesibilidad de sus centros ácidos Brønsted medida mediante adsorción de piridina en el Capítulo 7 (ver Tabla 7.1). En el eje y se representa la velocidad inicial total de reacción (tanto de isomerización como de desproporción) para cada muestra. La accesibilidad a los centros ácidos se da como porcentaje del total de hidroxilos puente que protonan la piridina después de tiempos de contacto prolongados. Como se comentó en el Capítulo 7, para las muestras sintetizadas en medio fluoruro, este parámetro sería proporcional al número de centros

ácidos por unidad de masa de catalizador que puede ser alcanzado por la piridina y puede protonarla, ya que todas estas muestras poseen similar densidad de hidroxilos puente. Para la muestra FER1H, sin embargo, hay que tener en cuenta que la concentración de hidroxilos puente es aproximadamente un 25 % inferior. Aún así, debido a que la accesibilidad de centros ácidos encontrada para esta muestra es notablemente mayor, poseería el mayor contenido de centros ácidos capaces de protonar piridina, y se ha incluido también en la Figura 9. 1. En esta figura se observa claramente que la actividad en isomerización de m-xileno aumenta con el aumento de porcentaje de centros ácidos que son accesibles a la piridina, debido al mayor número de centros ácidos que estarían disponibles para activar la molécula de reactivo de m-xileno. Estas variaciones en actividad se deben a que las muestras tienen distintas distribuciones de centros ácidos entre las posiciones no accesibles de la cavidad y las más accesibles del canal. La relación entre la actividad catalítica y el número de centros ácidos que interaccionan con la piridina no es lineal, sino que el aumento de actividad es más acusado a mayores porcentajes de grupos OH accesibles. Este resultado sugiere que una fracción de los grupos hidroxilo que son capaces de interaccionar con piridina a 150 °C no está disponible para activar las moléculas de m-xileno, más voluminosas, incluso a temperaturas tan altas como 350 °C, a la que se ha llevado a cabo la reacción, sobre todo para la muestra con menor porcentaje de centros accesibles.

Ya se comentó en el Capítulo 7 que la accesibilidad de los centros ácidos de ferrierita es un fenómeno complejo que no depende sólo de la localización de los átomos de Al en la red de ferrierita. Todos los protones ácidos asociados a un átomo de Al situado en posición T4 serían inaccesibles a las moléculas de reactivo voluminosas situadas en el canal de 10 T, tanto a la piridina como al m-xileno. La accesibilidad de los protones ácidos asociados a T1, T2 y T3 depende de cuál de los cuatro átomos de oxígeno unidos a cada uno de esos Al es el que soporta la carga positiva del protón. Algunos protones estarían orientados hacia el interior de la cavidad, y serían por tanto no accesibles, mientras que los orientados al canal de 10 T sí serían, en principio, accesibles a moléculas voluminosas que no puedan introducirse en la cavidad ferrierita, como la piridina. Sin embargo, dependiendo de la localización particular de cada protón, incluso a pesar de estar orientados hacia el canal de 10 T podrían no interaccionar de manera eficaz con moléculas más voluminosas como el m-xileno, por ejemplo si se encuentran próximos al pequeño anillo de 8 T que da acceso a la cavidad ferrierita. Esto estaría de acuerdo con la relación no lineal entre la actividad de las muestras en isomerización de m-xileno y la accesibilidad de la piridina a sus centros ácidos.

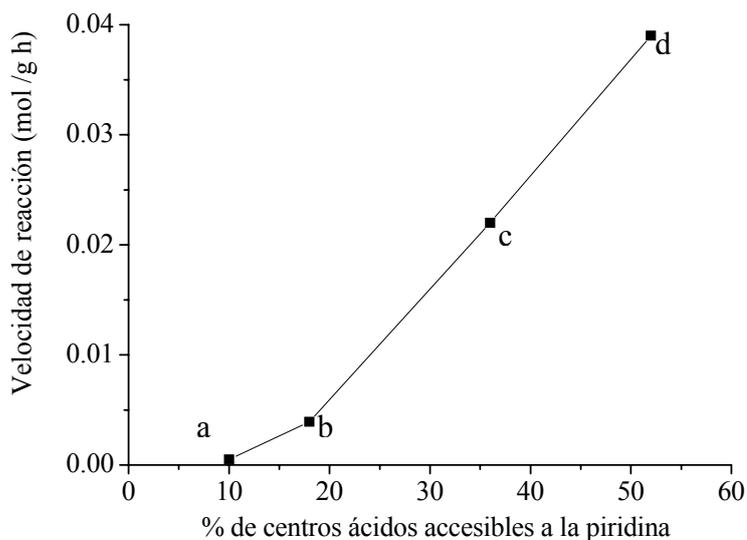


Figura 9. 1. Actividad de las diferentes muestras en la reacción de isomerización de m-xileno en función del porcentaje de centros ácidos accesibles a la piridina según los espectros de IR. Cada letra se refiere a una de las muestras: *pirr-10a-qozc* (a), *pirr-TMA-10a-qozc* (b), *BMP-TMA1-20a-qozc* (c) y *FER1H* (d).

Como conclusión de este apartado, se ha visto que las diferencias en distribución de centros ácidos en función de la especie o combinación de especies orgánicas empleadas como ADEs en la síntesis de ferrierita tienen un efecto claro en el comportamiento catalítico de las muestras en la reacción test de isomerización de m-xileno. Las muestras con una mayor proporción de centros ácidos accesibles a la piridina presentan mayor actividad catalítica, debido probablemente a que la molécula de reaccionante de m-xileno puede acceder a un mayor número de centros activos que catalicen la reacción.

9.3 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE N-BUTENO

La actividad de las muestras preparadas tanto en ausencia de sodio, siguiendo nuestro procedimiento de síntesis, como en presencia de sodio según el método convencional, se evaluó también en la reacción de isomerización de n-buteno. Como se comentó en la Introducción, se trata de una reacción de interés aplicado, en la que se emplea zeolita ferrierita como catalizador a escala industrial. El objetivo de los experimentos que se detallan en este apartado es estudiar si el procedimiento de síntesis desarrollado en este trabajo permite obtener muestras de ferrierita con propiedades catalíticas ventajosas respecto de las de una muestra sintetizada según el procedimiento convencional.

En la Tabla 9. 2 se muestran los resultados de actividad catalítica de las muestras en la isomerización de m-xileno y de n-buteno. Se observa un aumento de la actividad a medida que

aumenta el porcentaje de centros ácidos Brönsted accesibles a la piridina a 150 °C (calculado en el Capítulo 7 como el porcentaje del total de hidroxilos puente que puede protonar a la piridina después de tiempos de adsorción prolongados).

Tabla 9. 2. Resultados de actividad y selectividad de las diferentes muestras en la reacción de isomerización de n-buteno.

Muestra	X (mol. %) ^a	S _(i-C₄) (mol. %) ^b	Accesibilidad a los centros Brönsted (%) ^c
pirr-10aqozc	9,6	79,3	10
pirr-TMA-10aqozc	14,8	79,1	18
BMP-TMA1-20aqozc	24,0	69,2	36
FER1H	40,2	24,6	52

^a: conversión a t.o.s. = 30 minutos.

^b: selectividad a isobuteno (t.o.s. = 30 minutos).

^c: Disminución de la intensidad de la banda de hidroxilos puente a 3601 cm⁻¹ tras adsorción de piridina a 150 °C durante 4h (ver Capítulo 7).

En la Figura 9. 2 se presentan los resultados de actividad en isomerización de n-buteno frente a accesibilidad de la piridina a los centros ácidos Brönsted de las diferentes muestras. De la misma forma que en el caso de la reacción de isomerización de m-xileno (Figura 9. 1), se observa que la actividad catalítica aumenta con el aumento del porcentaje de centros ácidos accesibles a la piridina, debido al aumento del número de centros ácidos disponibles para activar la molécula de reactivo de n-buteno. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos en la conversión de m-xileno, en este caso sí se obtiene una relación prácticamente lineal entre la acidez y la actividad para las muestras preparadas en medio fluoruro. Esto estaría de acuerdo con el menor tamaño molecular del 1-buteno comparado con el m-xileno, que le permitiría acceder a todos los centros ácidos con los que puede interaccionar la piridina, mientras que el m-xileno no podría acceder a algunos de estos protones ácidos.

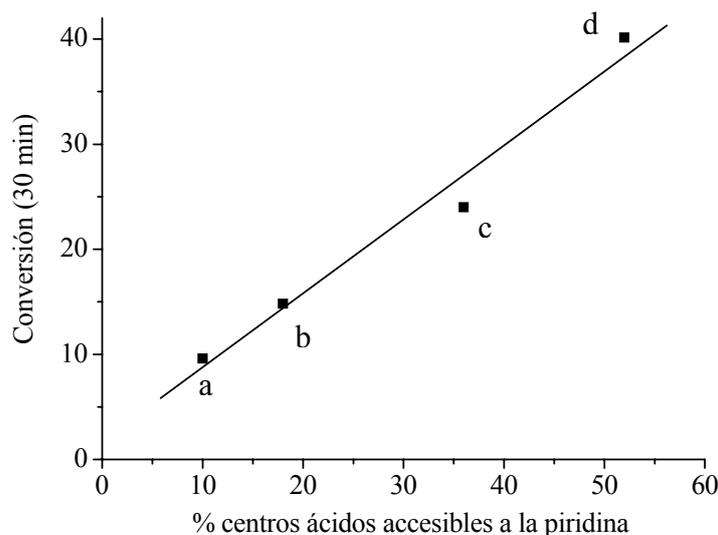


Figura 9. 2. Actividad de las diferentes muestras en la reacción de isomerización de n-buteno en función del porcentaje de centros ácidos accesibles a la piridina según los espectros de IR. Cada letra se refiere a una de las muestras: pirr-10a-*gozc* (a), pirr-TMA-10a-*gozc* (b), BMP-TMA1-20a-*gozc* (c) y FER1H (d).

Hay que tener en cuenta que los átomos de aluminio en las posiciones T1, T2 y T3 pueden dar lugar a centros ácidos situados en el interior de la cavidad o en el canal principal en función de cuál de sus cuatro oxígenos es el que está asociado al protón. Sin embargo, los centros ácidos que en principio serían accesibles desde el canal de ferrierita, pueden no serlo según el volumen de la molécula adsorbida ya que pueden encontrarse en el anillo de 8 T que comunica la cavidad con el canal, y las moléculas voluminosas pueden tener problemas para alcanzar esa posición. Estos centros ácidos podrían ser accesibles para la molécula de n-buteno pero no para la de m-xileno, de mayor volumen.

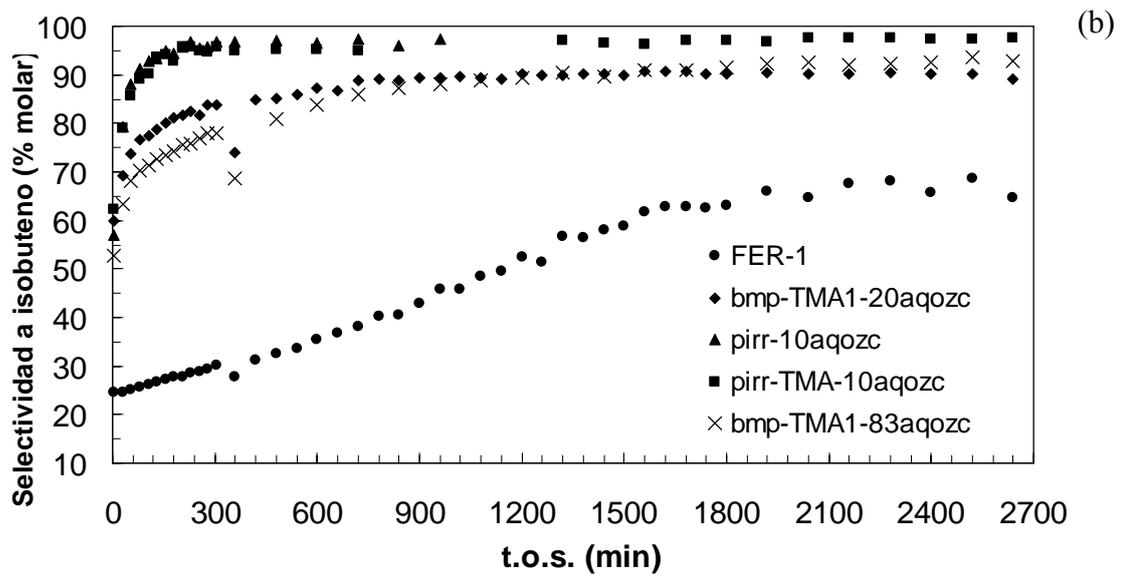
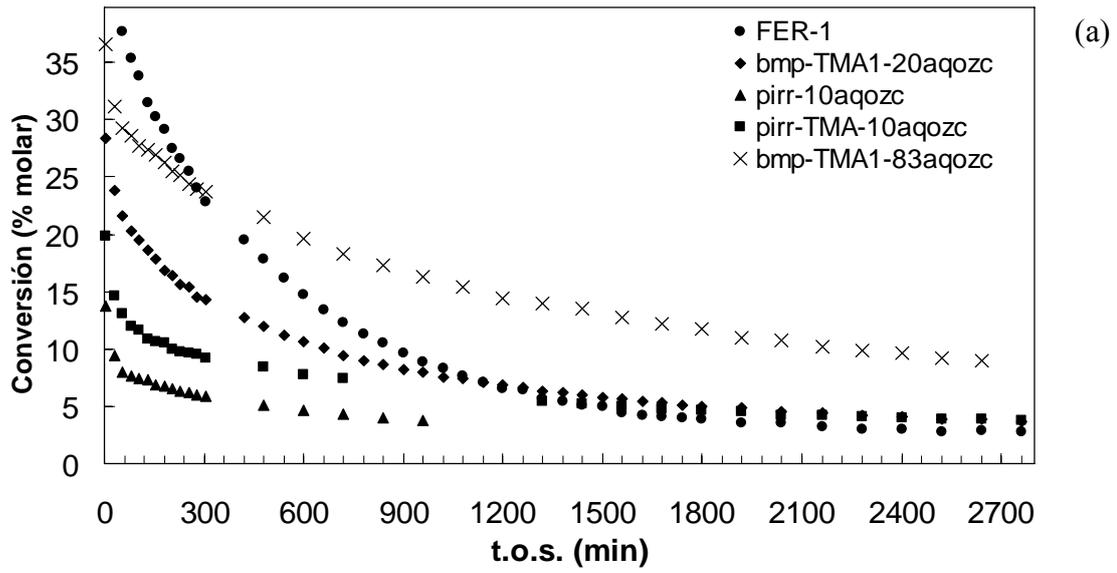
Como se ha comentado anteriormente, debido al interés aplicado que tiene esta reacción, estudiamos más en profundidad la actividad de las diferentes muestras de ferrierita para analizar cómo influye la combinación de ADEs y comprobar si las muestras preparadas según nuestro método de síntesis presentan ventajas respecto de la obtenida siguiendo el procedimiento convencional.

En la Tabla 9. 3 se presentan los resultados de conversión expresada como la de todos los isómeros de n-buteno, 1-, 2-trans y 2-cis, ya que las reacciones de isomerización de doble enlace y la isomerización cis-trans de n-butenos alcanzan el equilibrio y son mucho más rápidas que la isomerización de esqueleto. Se presenta también la selectividad a los diferentes productos para dos tiempos de reacción diferentes (*time on stream*, t.o.s.), 5 y 720 minutos. En la Figura 9. 3 se

representa la dependencia de la conversión de n-buteno, selectividad y rendimiento a isobuteno con el t.o.s.

Tabla 9. 3. Actividad catalítica en la isomerización de n-buteno de las muestras preparadas con las diferentes combinaciones de ADEs.

Muestras	FER1H		BMP-TMA1-20aqozc		BMP-TMA1-83aqozc		pirr-10aqozc		pirr-TMA-10aqozc	
Tiempo (min.)	5	720	5	720	5	720	5	720	5	720
Conversión (% molar)	40,15	12,54	28,58	9,66	36,67	18,52	13,95	4,52	20,07	7,61
Selectividad (% molar)										
C1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,10	0,00
C2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
C2 ⁼	0,83	0,18	1,09	0,00	1,16	0,00	2,83	0,00	2,11	0,00
C3	0,86	0,15	0,81	0,00	1,10	0,00	1,51	0,00	1,07	0,00
C3 ⁼	27,45	21,16	16,61	1,56	17,28	2,02	22,97	0,62	19,36	0,61
I-C4	1,10	0,73	0,73	0,37	2,09	0,30	0,35	0,67	0,38	0,40
N-C4	1,67	1,26	4,27	0,78	3,94	0,68	4,21	0,79	3,69	0,59
I-C4 ⁼	24,55	38,16	59,88	88,88	52,77	85,92	57,05	97,28	62,43	95,00
C5	1,58	0,31	0,18	0,00	0,55	0,00	0,24	0,00	0,19	0,00
C5 ⁼	26,07	23,37	12,94	2,00	16,04	2,79	9,06	0,64	9,02	0,63
C6	13,08	6,86	2,49	0,00	3,65	0,00	1,40	0,00	1,34	2,77
C7	2,82	2,77	1,00	0,00	1,44	0,17	0,15	0,00	0,32	0,00
>C7	0,00	5,05	0,00	6,40	0,00	8,12	0,00	0,00	0,00	0,00



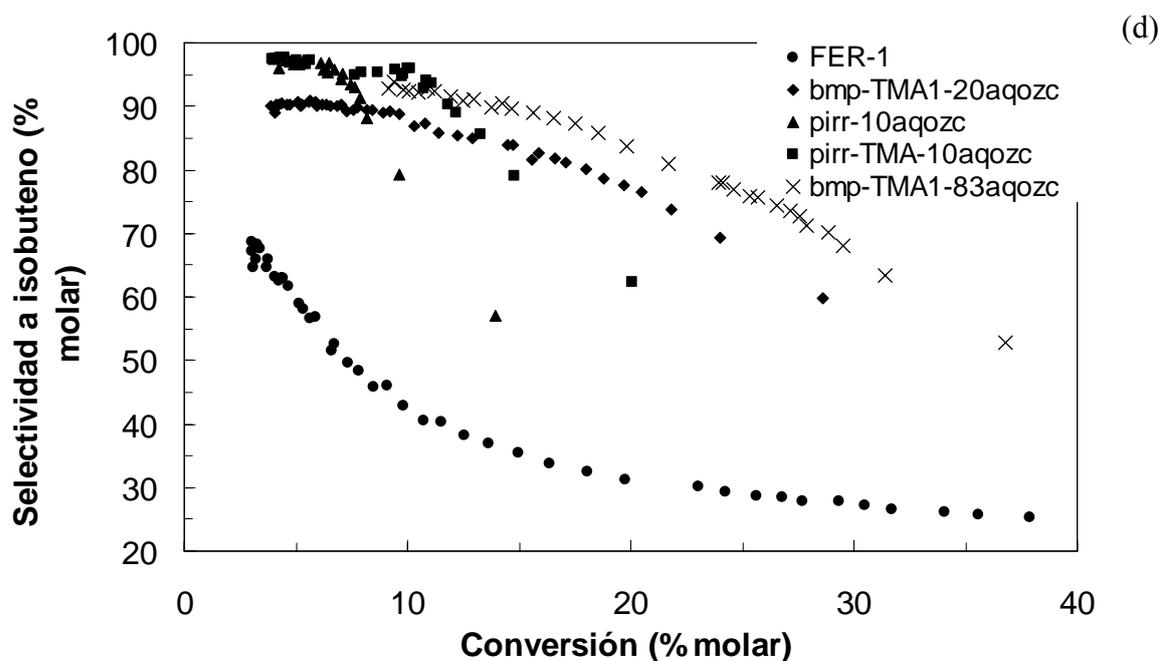
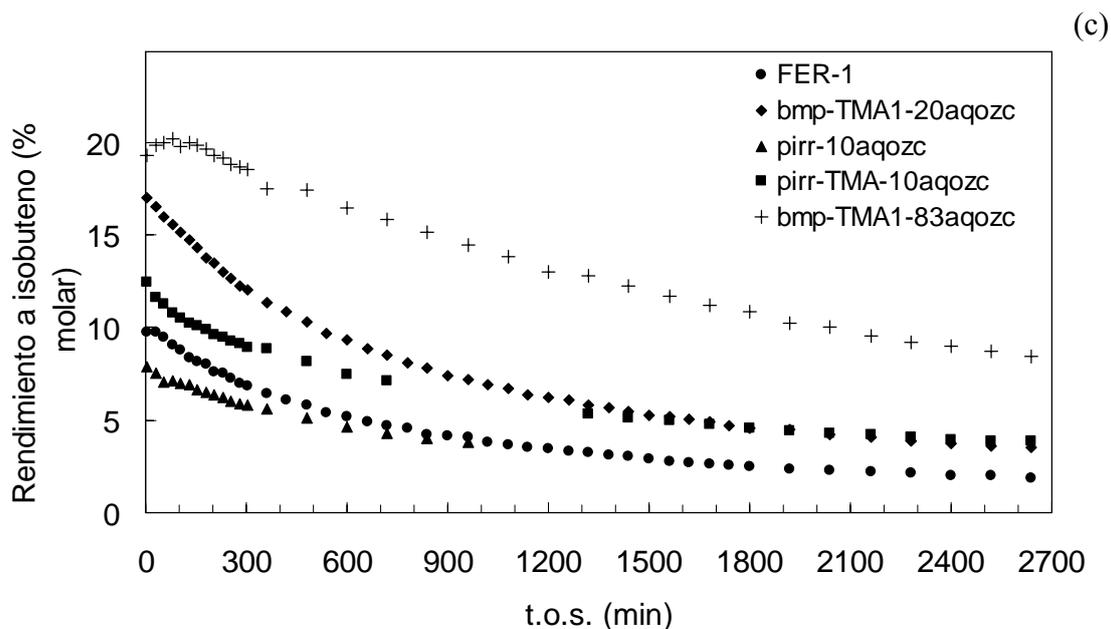


Figura 9. 3. Conversión (a), selectividad a isobuteno (b), rendimiento a isobuteno (c) y selectividad a isobuteno en función de la conversión (d) para las muestras preparadas con las diferentes combinaciones de ADEs.

Se puede observar que a 5 minutos de reacción el catalizador preparado por el método convencional (FER1H) presenta la mayor conversión, pero la menor selectividad a isobuteno. La selectividad a los otros dos productos mayoritarios, propeno y penteno, son en general muy parecidas entre ellas, lo cual sugiere que se forman vía dimerización y posterior craqueo de buteno. Sin embargo, las dos muestras obtenidas con pirrolidina (pirr-10aqzsc y pirr-TMA-

10a $qozc$) presentan selectividades a propeno que son aproximadamente el doble que la selectividad a pentenos, lo que sugiere que hay alguna otra reacción involucrada en la formación de estos subproductos. La selectividad a C6 es en general mayor que la selectividad a C7. Además, se forman pequeñas cantidades de *n*- e *i*-butano, además de etileno, propano y C5. La desactivación provoca un aumento en la selectividad a productos > C7, excepto para las muestras preparadas con pirrolidina, en las que no se observa la formación de estos productos. Para todos los catalizadores, la conversión disminuye con el t.o.s. (Figura 9. 3a), pero se observan diferencias claras en la velocidad de desactivación de las muestras de ferrierita, dependiendo de su método de síntesis. Todas las muestras presentan un descenso de la selectividad a los dos principales subproductos (C3⁼ y C5⁼) al avanzar el t.o.s., y también un aumento de selectividad al producto de interés (isobuteno). Sin embargo, la velocidad a la que disminuye la selectividad a los subproductos y aumenta la selectividad a isobuteno es muy diferente según el método de síntesis de las muestras, como se va a detallar a continuación.

Para el catalizador preparado según el procedimiento convencional, FER1H, se produce un descenso de actividad de un 70 % después de 720 minutos (12 horas) de t.o.s. A este tiempo las reacciones no selectivas de dimerización/oligomerización de buteno seguidas de craqueo aún contribuye notablemente a la conversión total de buteno, ya que la selectividad a C3⁼ sólo disminuye un 23 %. Como consecuencia de esta elevada selectividad a los subproductos, la selectividad a isobuteno sólo ha aumentado del 24 % al 38 % a t.o.s. de 12 horas. Por el contrario, la muestra obtenida en medio fluoruro con BMP y TMA a 20 días (BMP-TMA1-20a $qozc$) no sólo posee una selectividad a isobuteno mayor a tiempos cortos (t.o.s. = 5 minutos), sino que también se desactiva a menor velocidad. Para esta muestra, las reacciones no selectivas de dimerización/oligomerización de buteno seguidas de craqueo, que dan lugar a la producción de C3⁼ y C5⁼, se suprime en más de un 90 % después de 12 horas de t.o.s., lo cual da como resultado una selectividad a isobuteno mayor del 90 %. Por tanto, la desactivación selectiva de los procesos de dimerización/oligomerización y craqueo con el t.o.s. es la principal contribución a la elevada selectividad a isobuteno, el producto de interés. Como se ha comentado, en la muestra convencional FER1H la formación de los subproductos C3⁼ y C5⁼ apenas se ve desfavorecida al aumentar el tiempo de reacción, y esto lleva a obtener una baja selectividad a isobuteno y además a una desactivación más rápida del catalizador por la formación de compuestos de alto peso molecular en los poros de ferrierita.

Es interesante el comportamiento de la muestra sintetizada con TMA y BMP a tiempos de cristalización largos (83 días), que presenta el mayor rendimiento a isobuteno y la menor velocidad de desactivación.

Las muestras preparadas en medio fluoruro a partir de geles que contienen pirrolidina (pirr-10a_{qozc} y pirr-TMA-10a_{qozc}) son mucho menos activas, y, aunque las muestras muy desactivadas presentan una buena selectividad a isobuteno, ésta decrece rápidamente con la conversión (Figura 9. 3d), y por tanto se obtiene un rendimiento a isobuteno muy bajo a largos t.o.s. Como se comentó anteriormente, una particularidad de estas muestras es que no se obtienen productos >C7 cuando están desactivadas, y sin embargo sí se observan para el resto de muestras cuando se desactivan.

Estos resultados sugerirían que la vía principal de formación de isobuteno en estos catalizadores es la isomerización monomolecular de *n*-buteno, ya que, como se comentó en el apartado 1.3, el mecanismo bimolecular implica la formación de subproductos, que parece estar desfavorecida en las muestras preparadas en ausencia de sodio, según se deduce de las bajas selectividades a C3⁻ y C5⁻. Sin embargo, el estudio del mecanismo de reacción, sobre el que se ha discutido ampliamente en la bibliografía, no es el objetivo de esta Tesis, por lo que no se va a tratar en mayor profundidad.

En el Capítulo 7 se vio que, cuando se adsorbe piridina sobre estas muestras de ferrierita, sólo una fracción de los centros ácidos puede interactuar con ella y protonarla, y estos centros estarían localizados en el canal principal de 10 T y serían los implicados en la activación de la molécula de reactivo de *n*-buteno [4,5].

La distribución de centros ácidos en la red de ferrierita depende de la combinación particular de especies orgánicas empleadas como ADEs, tal y como se concluyó en el Capítulo 7. En este capítulo se comentó que los átomos de Al que se incorporen en la posición T4 de la cavidad darán lugar a la formación de centros ácidos no disponibles para interactuar con la molécula de *n*-buteno; aunque también pueden existir centros ácidos no accesibles asociados al resto de posiciones T de la red. En las muestras con un bajo porcentaje de centros ácidos accesibles, el Al estará situado preferentemente en T4, y, como consecuencia, habrá menos aluminio disponible para ocupar los sitios T que dan lugar a centros ácidos accesibles desde el canal principal de 10 T. Esto reduce considerablemente la densidad de centros ácidos de los canales; por tanto, la relación Si/Al real en los canales debe ser muy inferior a la relación Si/Al media en el cristal.

El descenso en la densidad de centros ácidos en los canales disminuiría notablemente la capacidad del catalizador para promover las reacciones bimoleculares no selectivas de dimerización/oligomerización, ya que se reduce la probabilidad de que existan dos centros ácidos suficientemente cercanos como para poder catalizar la reacción bimolecular. Esto hace

que, por una parte, la selectividad a isobuteno sea elevada, al verse desfavorecidas las reacciones en las que se forman los subproductos, y por otra parte, disminuye la velocidad de desactivación, ya que esos subproductos (olefinas de alto peso molecular) serían los que darían lugar a la formación de coque que bloquearía los poros de la zeolita.

Estas son, probablemente, las causas de la elevada selectividad a isobuteno y la mayor resistencia a la desactivación de las muestras preparadas según el procedimiento de síntesis desarrollado en esta Tesis, en comparación con la muestra preparada según el método convencional (FER1H). En esta muestra, debido a la presencia de sodio en el gel de síntesis, habrá una distribución al azar de aluminio en la red zeolítica. Por ello la densidad de centros ácidos en el canal principal será elevada, similar a la media del cristal, y esto favorece las reacciones bimoleculares no selectivas en las que se forman los subproductos, lo que explicaría la menor selectividad a isobuteno de esta muestra y su mayor velocidad de desactivación.

Se ha descrito en la bibliografía la baja selectividad inicial de la ferrierita a isobuteno, debido a la formación de subproductos, principalmente propeno y pentenos. A tiempos más largos de reacción, se obtiene una mayor selectividad al producto de interés, y por ello se ha descrito que es necesaria una desactivación parcial del material por acumulación de depósitos carbonosos para conseguir una selectividad elevada.

El aumento de la selectividad a isobuteno de la ferrierita parcialmente desactivada se ha explicado de varias maneras. Por ejemplo, de Jong y col. [6] sugirieron que parte del isobuteno (y subproductos) se forman a partir de los depósitos carbonosos ricos en hidrógeno. En este trabajo, los espectros de infrarrojo de las muestras con diferentes grados de desactivación demuestran que la naturaleza de los depósitos carbonosos va cambiando con el tiempo de reacción de especies ricas en hidrógeno a otras más pobres y menos reactivas. Se propuso que el descenso de la actividad de estos depósitos con el tiempo de reacción hace que no se produzcan esas reacciones no selectivas a partir de ellos y aumenta en consecuencia la selectividad a isobuteno.

Sin embargo, el hecho de que se desfavorezcan las reacciones no selectivas que tienen lugar a partir del coque, si existen, no puede ser la única razón del aumento observado en la selectividad a isobuteno con el tiempo de reacción, ya que con ferrierita pobre en aluminio (relación Si/Al = 49) se han conseguido elevadas selectividades a isobuteno sin la formación significativa de coque [7]. En este caso, la baja tendencia a la formación de coque se ha atribuido a la baja densidad de centros ácidos, que desfavorece las reacciones bimoleculares no selectivas

(oligomerización, ciclación, aromatización, etc.) que llevan a la formación de especies de elevado peso molecular que finalmente forman el coque.

En muestras con mayor cantidad de aluminio, y por tanto mayor concentración de centros ácidos, el aumento de selectividad de las muestras parcialmente desactivadas se ha atribuido también a la reducción del espacio disponible entre los centros ácidos debida a la presencia de depósitos de coque, que impide la formación de los intermedios de reacción voluminosos que se producen en las reacciones bimoleculares que dan lugar a los subproductos [8,9].

Por otra parte, estos depósitos carbonosos desactivan algunos de los centros ácidos de ferrierita, de manera que baja la probabilidad de que existan dos centros ácidos lo suficientemente próximos como para catalizar las reacciones bimoleculares no selectivas. De Jong y col. [6] observaron que ya en las primeras 2 horas de reacción se produce un descenso significativo de la intensidad de la banda de IR característica de los hidroxilo puente debido a la formación de depósitos carbonosos. Mediante adsorción de acetonitrilo monitorizado por FTIR, se observó que en las muestras desactivadas, el acetonitrilo no puede acceder a todos los centros ácidos. En la bibliografía se ha descrito la capacidad de esta especie básica para interactuar con todos los centros ácidos de la estructura ferrierita, ya que su pequeño tamaño le permite acceder al interior de la cavidad. Por tanto, la no accesibilidad del acetonitrilo a algunos de los centros ácidos de las muestras parcialmente desactivadas se debe al bloqueo de los poros por los depósitos carbonosos, que impiden a la molécula básica acceder a los centros ácidos que quedan en esos poros, de manera que disminuye el número de centros ácidos disponibles de la estructura.

El efecto beneficioso en la selectividad a isobuteno del descenso progresivo, logrado mediante tratamientos post-síntesis, del número de centros ácidos de muestras de ferrierita con densidad inicial de centros ácidos elevada se ha descrito en la bibliografía [10,7], y también para otras estructuras como MCM-22 [11]. Domokos y col. [5] partieron de ferrierita en forma sódica ($\text{Si/Al} = 8$) y aumentaron progresivamente la concentración de centros Brønsted mediante intercambio iónico con nitrato de amonio y posterior calcinación. En este estudio se observó que la velocidad de formación de isobuteno es proporcional al porcentaje de centros ácidos de la muestra de ferrierita (porcentaje de cationes alcalinos que se han intercambiado por protones) hasta aproximadamente un 65 %; a partir de ahí un aumento de concentración de centros ácidos hace que disminuya la velocidad de formación de isobuteno, pero no la de formación de subproductos (principalmente eteno, propeno y penteno). Estos autores calcularon, a partir de la deconvolución del espectro de FTIR, la concentración de OH ácidos en el canal principal y en la cavidad ferrierita, y observaron que a partir de un cierto porcentaje (aproximadamente 65 %) de cationes alcalinos intercambiados por sodio, el aumento de la concentración de protones en la muestra no provoca un aumento en la concentración de protones en el canal, sino solamente en

los anillos de 8 T que dan acceso a la cavidad ferrierita. Basándose en esta observación, los autores concluyeron que los centros ácidos que no están en el canal no contribuyen a la formación de isobuteno, y por eso la velocidad de formación de isobuteno no aumenta aunque se aumente la concentración de protones, porque estos se están intercambiando por el sodio de la cavidad. Sin embargo, aunque se ha descrito en varios trabajos, parece difícil distinguir las señales en el espectro de FTIR correspondientes a hidroxilos puente en distintos anillos de la ferrierita.

Otra explicación para el descenso de selectividad a isobuteno cuando se incrementa la densidad de centros ácidos por encima de cierto límite puede ser que esté aumentando la densidad de centros ácidos en el canal principal de ferrierita, y esto favorecería las reacciones bimoleculares no selectivas en las que también se formarían subproductos.

Wichterlová y col. [4] prepararon muestras de ferrierita ($\text{Si/Al} = 8,4$) con diferente concentración de centros Brønsted intercambiando parte de los protones por sodio, y observaron que la conversión de *n*-buteno y el rendimiento a isobuteno no disminuye significativamente a bajas tasas de intercambio, y sólo se observa un descenso apreciable de la conversión y selectividad a isobuteno cuando la mayor parte de los protones se han intercambiado por sodio. Los resultados de ^{23}Na MAS RMN mostraron que el sodio tiende inicialmente a sustituir a los protones de la cavidad ferrierita, y a medida que aumenta el porcentaje de protones intercambiados por sodio, este comienza a ocupar las posiciones del canal. Por tanto, se concluyó que la formación de isobuteno depende de la concentración de centros ácidos en el canal principal de ferrierita, más accesibles para el isobuteno que los situados en la cavidad, ya que a bajas tasas de intercambio, sólo los protones de la cavidad han sido sustituidos por sodio, quedando la mayoría de los centros ácidos del canal aún disponibles, y por ello el rendimiento a isobuteno no disminuye hasta que, a elevadas tasas de intercambio, también parte de los protones del canal son reemplazados por sodio.

Peixoto y col. [12] disminuyeron la concentración de centros ácidos de la ferrierita sintetizada ($\text{Si/Al} = 8,2$) someténdola a diversos procesos de desaluminización, y observaron que la selectividad a isobuteno aumenta al desaluminizar las muestras, alcanzando un máximo cuando tienen aproximadamente un 60 % de la cantidad inicial de aluminio en la red.

A la vista de los trabajos en los que se estudia el comportamiento catalítico de la zeolita ferrierita en la isomerización de *n*-buteno, no hay aún acuerdo sobre el mecanismo de la reacción ni sobre la causa del aumento de selectividad de la zeolita parcialmente desactivada. Lo que sí parece claro es, en primer lugar, que los centros ácidos situados en el canal principal

son los más implicados en la formación de isobuteno, y que, para conseguir una elevada selectividad a este producto, la clave es conseguir que los centros ácidos del canal estén lo suficientemente separados como para que no puedan catalizar las reacciones bimoleculares no selectivas que llevan a la formación de subproductos. Existen varias maneras de conseguir esto. Por un lado, se puede trabajar con un material en el que el coque haya desactivado algunos de los centros ácidos. También se puede someter a la muestra a tratamientos post-síntesis que eliminen parte de los centros ácidos, como el intercambio de protones por cationes alcalinos o la desaluminización. Sin embargo, la distribución al azar de átomos de aluminio obliga a llevar a cabo procesos severos de desaluminización si se quiere reducir significativamente la probabilidad de que un aluminio tenga otro aluminio vecino en sus esferas de coordinación próximas. Estos procesos, además del posible deterioro de la estructura, implican un aumento significativo de la relación Si/Al y por tanto un descenso en la actividad del material. La otra alternativa para tener un material sin centros ácidos próximos en el canal, es sintetizarlo con poco Al (alta relación Si/Al); sin embargo, esto también daría lugar a muestras de ferrierita que, si bien tendrían una alta selectividad a isobuteno, serían poco activas por su baja concentración de centros ácidos, lo que llevaría a la obtención de bajos rendimientos a isobuteno.

La ventaja del procedimiento de síntesis desarrollado en esta Tesis radica en la posibilidad de obtener zeolita ferrierita con centros ácidos “aislados” en el canal (lo suficientemente separados como para no favorecer las reacciones bimoleculares no selectivas) directamente de síntesis, sin necesidad de someter al material a tratamientos post-síntesis de desaluminización y además con una relación Si/Al media, es decir, sin tener que sintetizar el material con muy poco aluminio, lo que implicaría una baja actividad.

Bibliografía

- [1] J. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *App. Catal.* 45 (1988) 85.
- [2] A. Corma, E. Sastre, *J. Catal.* 129 (1991) 177.
- [3] G. Mirth, J. Čejka, J.A. Lercher, *J. Catal.* 139 (1993) 24.
- [4] B. Wichterlová, N. Žilková, E. Uvarova, J. Čejka, P. Sarv, C. Paganini, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A* 182 (1999) 297.
- [5] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal. A* 162 (2000) 147.
- [6] S. van Donk, E. Bus, A. Broersma, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 573.
- [7] A. Martínez, M.A. Asensi, *App. Catal. A Gen.* 183 (1999)155.

-
- [8] J. Houzvicka, V. Ponec, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1424.
- [9] P. Meriaudeau, C. Naccache, H.N. Le, T.A. Vu, *J. Mol. Catal. A* 123 (1997).
- [10] W.-Q. Xu, Y. -G. Yin, S. L. Suib, J. C. Edwards, C.-L. O'Young, *J. Catal.*, 163 (1996) 232.
- [11] M. A. Asensi, A. Corma, A. Martínez, *J. Catal.* 158 (1996) 561.
- [12] D.P.B. Peixoto, S.M. Cabral de Meneses, M.O. Pais da Silva, *Materials Letters* 57 (2003) 3933.

10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los capítulos anteriores se han descrito las diferencias en accesibilidad a sus centros ácidos entre las muestras de ferrierita en función de la presencia o ausencia de sodio en el gel de síntesis, y de la especie o combinación de especies orgánicas empleadas como ADEs.

La comparación de los espectros de ^{29}Si BD MAS RMN de las muestras BMP-TMA1-20a $qozc$ y pirr-10a $qozc$ (Capítulo 6) también indica que la distribución de Al en los diferentes sitios T de ferrierita no es la misma en las dos muestras, ya que la relación de intensidades entre las señales de sus espectros difiere significativamente. Si las muestras tuvieran una distribución de Al similar, la intensidad de las cuatro señales correspondientes a entornos Si(0Al) de una muestra serían parecidas a las de la otra muestra, ya que la intensidad de la señal correspondiente a un átomo de Si determinado disminuiría en la misma proporción en ambas muestras debido a la sustitución de alguno de los cuatro Si de la segunda esfera de coordinación por Al.

Se ha observado también que las diferencias en accesibilidad a los centros ácidos se reflejan claramente en el comportamiento catalítico de las muestras en las reacciones de isomerización de m-xileno y de 1-buteno.

La muestra preparada con sodio en el gel es la que presenta una mayor accesibilidad a sus centros ácidos. En esta muestra, la carga negativa de la red zeolítica, debida a la sustitución de átomos de Si por Al, puede ser compensada tanto por la carga positiva del sodio como por la de la pirrolidina. El catión inorgánico, gracias a su pequeño tamaño, no tiene restricciones en cuanto al lugar donde acomodarse en el interior de la estructura de ferrierita, ya que puede situarse tanto en el canal principal como en la cavidad. Por ello, la incorporación de los átomos de Al asociados al sodio no ocurrirá preferentemente ni en las posiciones T del canal ni en las de la cavidad, que darían lugar a centros ácidos menos accesibles. En este caso, en el que el catión Na^+ de compensación de carga no ejerce una influencia significativa sobre la distribución de aluminio, ésta estaría gobernada sólo por la tendencia de los átomos de aluminio a situarse en aquellas posiciones cristalográficas con menor ángulo T-O-T promedio. En presencia de Na^+ , la elevada proporción de Al en el canal (presumiblemente similar a la que exista en el total del cristal) da lugar a una elevada proporción de centros ácidos accesibles.

En cambio, en el resto de muestras, preparadas sin añadir cationes alcalinos al gel de síntesis, la carga negativa debida a la incorporación del Al sólo puede compensarse por la carga positiva de las especies orgánicas, que debido a su mayor volumen, sí se acomodan en lugares más específicos dentro del espacio vacío de la estructura zeolítica. Esto implica una mayor restricción en las posiciones T que puede ocupar el Al compensado por estas especies orgánicas, haciendo que la localización del aluminio sea más específica también.

Así, es precisamente la muestra preparada con pirrolidina (como la muestra convencional) pero en ausencia de sodio, la que tiene un menor porcentaje de centros ácidos accesibles (10 %). La sustitución de pirrolidina por otras especies orgánicas produjo los cambios en accesibilidad de centros ácidos que se han descrito, que se pueden racionalizar de la siguiente manera. Cuando se reemplaza parte de la pirrolidina del gel por TMA, se observa un aumento de la accesibilidad de los centros ácidos (en la muestra pirr-TMA-10a, comparada con la pirr-10a). Los resultados de caracterización estructural de esta muestra revelan que el TMA sustituye a la pirrolidina exclusivamente en las cavidades ferrierita, por lo que algunas estarán ocupadas por TMA (~ 20 %) y otras seguirán ocupadas por pirrolidina (~ 80 %). La sustitución parcial de pirrolidina por TMA en las cavidades parece “bombear” protones desde las posiciones poco accesibles de la cavidad hacia otras en espacios “más abiertos” accesibles desde el canal principal de la estructura ferrierita.

Cuando todas las moléculas de pirrolidina de la cavidad se reemplazan por TMA y todas las del canal por BMP (muestras BMP-TMA1, comparadas con las pirr-TMA), la accesibilidad de los centros ácidos aumenta aún más. La sustitución de la pirrolidina por estas especies provoca que una mayor proporción de átomos de aluminio se coloquen en posiciones T donde los grupos hidroxilo puente están más accesibles para interactuar con la piridina.

Para tratar de racionalizar estos resultados, se puede establecer una escala, en términos de tendencia relativa del aluminio a situarse bien en los sitios T del canal o bien en los de la cavidad con los diferentes ADEs de la siguiente manera. La pirrolidina ocluida en la cavidad sería la más demandante en cuanto a atracción de Al hacia las posiciones T próximas a ella, más que la pirrolidina en el canal. Esto explicaría que la muestra sintetizada pirrolidina como único ADE en medio fluoruro sea la que presenta una menor accesibilidad a sus centros ácidos, pues la pirrolidina de la cavidad estaría provocando una población preferente de los sitios T de la cavidad por parte del Al. Cuando parte de la pirrolidina de la cavidad es sustituida por TMA, manteniéndose la pirrolidina del canal, el aumento del porcentaje de centros ácidos accesibles sugiere que el sistema se “libera” del efecto atractor de aluminio de la pirrolidina en la cavidad, y por ello hay una mayor proporción de aluminio en posiciones más accesibles del canal. Se podría decir que la pirrolidina situada en el canal tiene una mayor tendencia que el TMA en la cavidad por atraer Al hacia las posiciones T cercanas a ellos. Sin embargo, debido a que la pirrolidina está ocupando gran parte de las cavidades (aproximadamente un 80 %), esta muestra presenta aún un bajo porcentaje de centros accesibles. Al sustituir toda la pirrolidina de la cavidad por TMA y toda la pirrolidina del canal por BMP, el aumento de porcentaje de centros ácidos accesibles estaría relacionado con la escasa tendencia de estos dos cationes a atraer aluminio a las posiciones T de su alrededor. En este caso, la población de aluminio en las

distintas posiciones T es más parecida a la que se daría sólo en función de las diferencias en ángulos T-O-T, sin la influencia de las especies orgánicas. El siguiente esquema resume esta discusión basada en las observaciones experimentales, tanto en la caracterización mediante FTIR como en los ensayos catalíticos:

Tendencia a atraer Al a las posiciones T próximas a la especie orgánica:

Pirrolidina en cavidad > pirrolidina en canal > TMA en cavidad y BMP en canal

Estas observaciones sugieren que las aminas tienen una mayor tendencia que los cationes de amonio cuaternario a atraer Al hacia las posiciones T cercanas a ellas, lo que podría deberse a la presencia de los protones de los átomos de nitrógeno de las aminas (NH_2^+) capaces de establecer enlaces de H ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) con los átomos de oxígeno unidos al Al, que soportan la carga negativa de la red. En el caso de los cationes de amonio cuaternarios, la carga positiva está apantallada por los sustituyentes orgánicos, como los grupos metilo en el TMA y también el anillo aromático en el BMP; y esto les impide establecer interacciones intensas con la red zeolítica, lo que explicaría su baja tendencia a dirigir la incorporación de Al. Estas especies podrían también establecer enlaces de H con los oxígenos de la zeolita, pero estos enlaces $\text{C-H}\cdots\text{O}$ serían más débiles que los enlaces $\text{N-H}\cdots\text{O}$ debido a la menor electronegatividad del C comparado con el N.

A continuación vamos a tratar de explicar estas evidencias experimentales, en un intento de comprender cuáles son las razones últimas de estas diferencias en accesibilidad de centros ácidos. Para ello se analizan más a fondo los resultados de caracterización estructural mediante refinamiento Rietveld, presentados en el Capítulo 8, y también los resultados de un estudio computacional de estas muestras llevado a cabo en nuestro laboratorio.

La distancia más corta entre un átomo de pirrolidina y un átomo de oxígeno de la red en la muestra pirr-TMA-10a corresponde a O4 ($[\text{C,N}]\cdots\text{O4} = 2,87 \text{ \AA}$) (Tabla 10. 1). Los siguientes átomos, en términos de distancia a la pirrolidina, son O1 y O2 ($[\text{C,N}]\cdots\text{O1} = 3,04 \text{ \AA}$ y $[\text{C,N}]\cdots\text{O2} = 3,22 \text{ \AA}$), todos ellos dentro del rango que corresponde a la formación de enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Estos oxígenos con interacción más intensa con las especies orgánicas serían los que tendrían mayor probabilidad de estar enlazados a átomos de Al y ser los que soporten el protón ácido. Los ángulos T-O-T están de acuerdo con estas observaciones, ya que los ángulos menores corresponden a los átomos de oxígeno que presentan las distancias más cortas a átomos de pirrolidina. El ángulo T-O-T formado por dos átomos T y su oxígeno puente disminuye con la disminución de la distancia orgánico-oxígeno. Teniendo en cuenta la preferencia del Al por ocupar posiciones T con ángulos T-O-T bajos, estos tres átomos de

oxígeno O4, O1 y O2 serían los que tendrían la mayor probabilidad de estar unidos a un átomo de Al, y esta probabilidad disminuye con el aumento de la distancia átomo orgánico-átomo de oxígeno.

Tabla 10. 1. Distancias más cortas entre los átomos de oxígeno de la red y las especies orgánicas para cada ADE, y ángulos T-O-T correspondientes a cada oxígeno, para las muestras pirr-TMA-10a y pirr-10a.

	distancia (Å)	Ángulo T-O-T	Valor del ángulo T-O-T (°)
pirr-TMA-10a			
<i>pirrolidina cavidad</i>			
[C,N]•••O4	2.87	T1-O4-T1	142.2
[C,N]•••O1	3.04	T3-O1-T3	146.9
[C,N]•••O2	3.22	T4-O2-T3	156.8
<i>pirrolidina canal</i>			
[C,N]•••O7	3.26	T2-O7-T1	153.2
[C,N]•••O7	3.40	T2-O7-T1	153.2
[C,N]•••O5	3.48	T2-O5-T2	167.2
<i>TMA (cavidad)</i>			
C•••O3	2.87	T4-O3-T2	154.3
C•••O1	3.51	T3-O1-T3	146.9
N•••O3	3.96	T4-O3-T2	154.3
pirr-10a			
<i>pirrolidina cavidad</i>			
[C,N]•••O1	3.04	T3-O1-T3	145.2
[C,N]•••O4	3.12	T1-O4-T1	149.4
[C,N]•••O2	3.28	T4-O2-T3	158.0
<i>pirrolidina canal</i>			
[C,N]•••O7	3.15	T1-O7-T2	150.6
[C,N]•••O7	3.20	T1-O7-T2	150.6
[C,N]•••O5	3.24	T2-O5-T2	171.8

En las muestras de ferrierita sintetizadas con pirrolidina como único ADE, las distancias más cortas entre átomos de pirrolidina y los oxígenos O1 y O2 ([C,N]•••O1 = 3,04 Å y [C,N]•••O2 = 3,28 Å) son similares a las encontradas en la muestra pirr-TMA, pero la distancia a O4 es más larga ([C,N]•••O4) = 3,12 Å). Por lo tanto, la escala, en términos de tendencia relativa del aluminio a estar unido a uno de estos oxígenos, tiene un orden diferente en esta muestra, en la que el O1 se ha convertido en el contacto más próximo a un átomo de pirrolidina y por tanto el oxígeno que tiene mayor probabilidad de estar unido a un aluminio (Al1) y de interactuar con el protón ácido.

En los centros ácidos Brønsted, es conocido que los protones vibran en el plano formado por el oxígeno con el que interacciona el protón y los dos átomos T unidos a este oxígeno. En este sentido, es importante observar en la Figura 10. 1, que el ángulo T-O-T formado por el oxígeno O1 y los dos átomos T a los que está unido, T3-O1-T3, está orientado hacia el interior de la cavidad, y, por tanto, un protón asociado a O1 no sería accesible para una molécula voluminosa

situada en el canal principal de ferrierita. Por el contrario, un protón asociado a O4 sí sería accesible desde el canal, ya que el ángulo que forma con los dos átomos T a los que está unido, T1-O4-T1, no está orientado hacia el interior de la cavidad, sino que se encuentra en el canal.

Esto está de acuerdo con los resultados de FTIR, que indicaban un mayor porcentaje de centros ácidos accesibles de la muestra preparada con pirrolidina y TMA, comparada con la preparada con sólo pirrolidina.

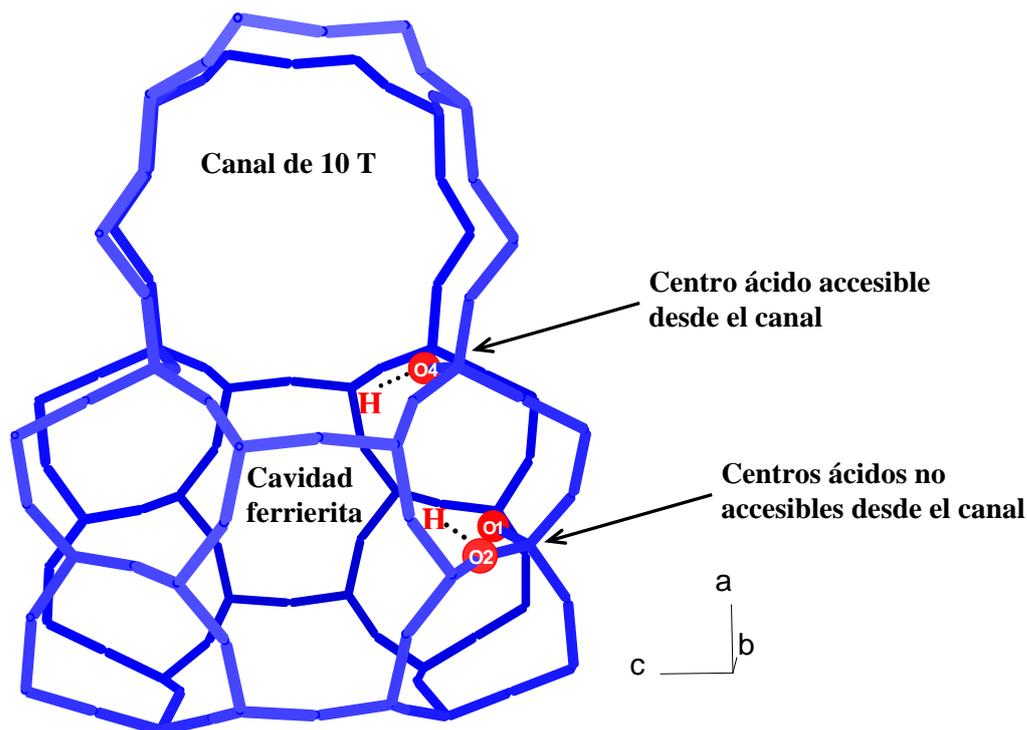


Figura 10. 1. Orientación de los protones en los oxígenos que presentan las menores distancias a los átomos de pirrolidina.

Así, la incorporación de TMA a las cavidades de la estructura ferrierita hace que el sistema se reorganice, de manera que la interacción más intensa entre los oxígenos de la red y la pirrolidina, que está ligeramente desplazada respecto de la muestra en la que no existe TMA, se dé con otros oxígenos. En particular, según se ha comentado anteriormente, es la distancia al oxígeno O4 la que más varía con la incorporación del TMA, y este oxígeno pasa a ser el más cercano a la pirrolidina y el que mayor probabilidad tiene de estar asociado a un protón ácido. Por supuesto, esto no significa que todos los centros ácidos de esta muestra estén asociados a O4. La discusión basada en las distancias de los oxígenos a la pirrolidina y en los ángulos T-O-T se refiere a tendencias relativas, es decir, a la mayor probabilidad de que el centro Brønsted

esté asociado al oxígeno que presenta el contacto más próximo con la pirrolidina, al que además le corresponde el menor ángulo T-O-T.

Estos resultados demuestran que la influencia de las especies orgánicas en la distribución de centros ácidos en estas muestras de ferrierita no es sólo una cuestión geométrica que dependa de cuál sea la localización de estas especies en el volumen vacío de la zeolita, sino que también son determinantes las propiedades químicas de los compuestos orgánicos. En este caso, se ha visto que el hecho de que el átomo de N pueda establecer una interacción “directa” con los oxígenos de la red confiere a la pirrolidina una mayor capacidad para dirigir la incorporación del aluminio a las posiciones T próximas a ella de la cavidad, comparado con el TMA, en el que la interacción con la carga negativa concentrada en los oxígenos no puede ser tan intensa debido a que el N se encuentra “rodeado” de los grupos metilo.

Todas estas observaciones están de acuerdo con los resultados de un estudio computacional de estas muestras llevado a cabo en nuestro laboratorio, cuyos detalles pueden encontrarse en la referencia [1]. Según los resultados de este estudio, en la muestra preparada con pirrolidina como único ADE, la estabilidad del Al en las posiciones T3, unidas a O1, que dan lugar a centros ácidos no accesibles, se debe a que el Al en esta posición permite la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de la red unidos a Al y los grupos NH_2^+ de la pirrolidina, lo que proporciona estabilidad a esta configuración respecto del resto de posiciones posibles para el Al. En la muestra de ferrierita obtenida con pirrolidina y TMA, la posición más estable para el aluminio es, según este estudio, la T1, unido a O4, de acuerdo con los resultados del refinamiento Rietveld. En este caso, la pirrolidina ocluida en el canal establece enlaces de hidrógeno con el oxígeno O4, unido al aluminio situado en T1. El hecho de que la posición más estable para el Al coincida con aquella en las que se maximizan las interacciones de la pirrolidina con la red zeolítica, a pesar de que interacciona de manera más intensa con Al situado en otras posiciones T, demuestra la mayor tendencia de la pirrolidina, comparada con el TMA, a dirigir la incorporación de aluminio en las posiciones T cercanas a ella. Finalmente, en la muestra de ferrierita obtenida con BMP y TMA, en la que el BMP se encuentra en el canal y el TMA en la cavidad, la posición más estable para el aluminio coincide con la intrínsecamente más estable, es decir, con la posición más estable para el aluminio en ausencia de especies orgánicas. Este resultado estaría de acuerdo con la débil tendencia de los dos cationes de amonio cuaternario, BMP y TMA, a dirigir la incorporación de Al, ya que su presencia en el interior de la estructura ferrierita no modifica la tendencia intrínseca del aluminio, es decir, la que obedece sólo a cuestiones geométricas relacionadas con el ángulo T-O-T, a situarse en una u otra posición.

A modo de resumen, tanto los resultados experimentales como los obtenidos en el estudio computacional, sugieren que las aminas, como la pirrolidina, tienen una mayor capacidad para atraer al Al hacia las posiciones T de su alrededor, comparadas con las sales de amonio cuaternario, en las que los sustituyentes orgánicos “apantallan” la carga positiva, impidiendo que exista una interacción tan fuerte con la red zeolítica como la que se da en el caso de las aminas.

Estas observaciones sugieren que la distribución de aluminio en una determinada estructura zeolítica, podría eventualmente controlarse empleando como agente director de estructura una combinación de dos especies orgánicas cuidadosamente seleccionada, siempre que estas especies tengan diferente capacidad para influir en la localización del Al, y que se acomoden en posiciones concretas en el interior de la estructura zeolítica.

Los resultados de actividad catalítica, presentados en el Capítulo 9, han ilustrado las ventajas que supone tener una distribución heterogénea de aluminio en la red zeolítica, pues en el caso de isomerización de buteno lineal a isobuteno, se ha visto que una concentración de centros ácidos en el canal de ferrierita inferior a la concentración promedio en el cristal, aumenta la selectividad y la resistencia a la desactivación del catalizador.

Esta posibilidad de modificar la distribución de centros ácidos en función de las características de la reacción determinada en la que se vaya a utilizar el catalizador, que tendría un gran impacto en catálisis, se puede definir como un nuevo tipo de selectividad de forma, en este caso “selectividad de localización de centros ácidos”, que se referiría a que la selectividad se debe a la distribución particular de aluminio en la estructura zeolítica.

Bibliografía

[1] L. Gómez-Hortigüela, A.B. Pinar, F. Corà, J. Pérez-Pariente, Chem. Commun. 46 (2010) 2073.

11. CONCLUSIONS

In this thesis it has been demonstrated that the nature and location of the organic SDAs employed in the synthesis have a strong influence on the distribution of acid sites of zeolite ferrierite.

Different combinations of small cations and bulkier ones have been employed as SDAs in the absence of alkaline cations and in fluoride medium, and in some cases a dual-void zeolite has been obtained as a result of the cooperative structure directing role of both SDAs.

Two different bulky cations have been employed, 1-benzyl-1-methylhexamethyleammonium (BMHMI) cation and the smaller 1-benzyl-1-methylpyrrolidinium (BMP). Both cations are constituted by a benzyl group bonded to a nitrogen-containing ring, which contain 6 carbon atoms in the case of BMHMI cation and 4 carbon atoms in the case of BMP. Both bulky cations have been employed alone as SDAs and also combined with the small tetramethylammonium cation (TMA), in various synthesis conditions. Zeolite MCM-22 was obtained in some cases as a result of the cooperative structure directing effect of BMHMI and TMA cations. However, zeolite beta co-crystallized, probably due to the strong tendency of BMHMI to direct the crystallization of this large-pore structure, as it also crystallizes when BMHMI is used alone as SDA.

By contrast, BMP and TMA cations used in the same ratio SDA1/SDA2 cooperate in the crystallization of zeolite ferrierite, which contains 10-ring channels, smaller than the 12-ring channels of beta, probably due to the smaller size of BMP compared to BMHMI. No other phase favored by one of the SDAs was obtained. BMP cation shows no tendency to promote the crystallization of a particular zeolite (a mixture of up to three different phases is obtained with BMP as the only SDA). This seems to be the key to achieve the cooperation of two SDAs in the crystallization of a dual-void zeolite: the SDAs must not possess a strong tendency to direct the crystallization of any particular zeolite, because in this case it is very difficult to find the experimental conditions in which a dual-void zeolite is more stable than the zeolite structure directed by one of the SDAs. When the ratio TMA/BMP was increased, octadecasil and RUB-10, whose frameworks are composed exclusively of small cavities, are stabilized by TMA, and they co-crystallized with ferrierite. A further increase in the TMA/BMP ratio led to the crystallization of RUB-10 as a pure phase. Therefore, apart from finding the appropriate combination of SDAs, a delicate balance between the ratio SDA1/SDA2 needs to be achieved. Unbalance of this ratio has generally led to the crystallization of a zeolite favored by the SDA which is in excess.

Apart from the 10-ring channel, the ferrierite framework contains a cavity, accessible through only 8-ring windows. This dual-void topology introduces a high degree of complexity in the distribution of acid sites, and it is suitable to prove if the co-templating synthesis strategy is adequate to obtain zeolites with modified acid sites distribution.

Zeolite ferrierite with similar aluminum content than that obtained with BMP and TMA crystallizes with pyrrolidine and TMA as SDAs (substituting BMP by pyrrolidine), and also with pyrrolidine as the only SDA (substituting also TMA by pyrrolidine). All these syntheses were performed in the absence of alkaline cations in the gel.

FTIR spectroscopy using pyridine as probe molecule has demonstrated that the distribution of acid sites of these ferrierite samples is strongly influenced by the combination of organic SDAs employed in each case. Considering also the ferrierite sample prepared following the conventional procedure (from a gel containing pyrrolidine and sodium cations), the proportion of Brönsted acid sites that are accessible for pyridine at 150 °C decreases in the following order: Na⁺-pyrrolidine > BMP-TMA > pyrrolidine-TMA > pyrrolidine. Pyridine is not able to pass through the 8-ring window which gives access to the ferrierite cavity. Therefore, the higher or lower accessibility of the acid sites of these samples is determined by the distribution of acid sites in the non accessible positions of the cavity or in more open environments accessible from the 10-ring channel.

The presence of sodium cations in the synthesis gel increases the percentage of accessible acid sites of ferrierite, as only 10 % of the acid sites are accessible in the sample prepared with pyrrolidine in the absence of sodium, while this percentage increases to 52 % when sodium is added to the pyrrolidine-containing synthesis gel.

Rietveld refinement results have shown that in the sample prepared with pyrrolidine and TMA, TMA cations are located exclusively in the ferrierite cavities, substituting pyrrolidine in ~ 20 % of them (the remaining 80 % of the cavities are occupied by pyrrolidine), while the ferrierite channels are occupied by pyrrolidine only. In the sample prepared with pyrrolidine as the only SDA, in fluoride medium, a similar arrangement of pyrrolidine molecules was found, occupying the ferrierite cavity and also the channels, though their position is slightly different from that found in the sample prepared with pyrrolidine and TMA. Finally, for the sample obtained with BMP and TMA cations as SDAs, computational results and ¹³C NMR spectroscopy showed a clear preferential location of TMA in the cavities, while the bulkier BMP is accommodated in the ferrierite channel.

Among the organic SDAs, pyrrolidine located in the ferrierite cavity showed the strongest tendency to attract aluminum to the T sites in its vicinity, due to the H-bond interactions which are established between the NH_2^+ group of protonated pyrrolidine and the negatively charged oxygen atoms bonded to aluminum, according to the computational results. This is in agreement with the short distance found in the Rietveld refinement between the nitrogen atom of pyrrolidine in the cavity and this oxygen atom. As a result, the sample prepared with pyrrolidine as the only SDA showed the lowest concentration of accessible acid sites. As pyrrolidine is gradually substituted by TMA and BMP, the distribution of acid sites of ferrierite approaches the distribution that would result only from the intrinsic tendency of aluminum to occupy the T sites with low average T-O-T bond angle. Partial substitution of pyrrolidine in the cavity by TMA resulted in an increase of the percentage of acid sites located in positions accessible from the 10-ring channel. A further increase in the accessibility of acid sites was found when all the pyrrolidine in the cavity was replaced by TMA and all the pyrrolidine in the channel was replaced by BMP.

A good correlation between acid sites accessibility and catalytic activity has been found for the m-xylene isomerization and 1-butene isomerization, the most active samples being those with higher percentages of bridging hydroxyl groups accessible to pyridine. The ferrierite samples prepared with a combination of organic cations, in the absence of sodium, are not only more selective to isobutene, but also more resistant to deactivation, compared with the ferrierite sample obtained by the conventional synthesis procedure. The reason for this is probably that the density of acid sites in the channel is lower than that of the overall crystal, which decreases the catalyst's ability to promote the non-selective dimerization/oligomerization bimolecular reactions, responsible for the formation of by-products, which eventually form coke deposits.

This example illustrates the advantages of the use of the co-templating synthesis strategy, as it allows gaining control on the distribution of acid sites in the ferrierite framework, and it opens the possibility of tailoring the location of aluminum as required for a specific target catalytic reaction. Furthermore, the relevance of the synthesis approach developed in this thesis lies on the fact that it can be extended to other zeolite materials, provided suitable changes are made to adapt it to every specific microporous framework.

***ANEXO I: PUBLICACIONES DERIVADAS DE
ESTA TESIS DOCTORAL***

Las publicaciones derivadas de los resultados presentados en esta tesis son las siguientes:

Artículos científicos:

1) Autores: **Ana Belén Pinar**, Raquel García, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Synthesis of ferrierite from gels containing a mixture of two templates

Revista: Collection of Czechoslovak Chemical Communications 72 (2007) 666-678.

2) Autores: **A.B. Pinar**, R. García, M. Arranz, J. Pérez-Pariente

Título: Co-directing role of template mixtures in zeolite synthesis

Revista: Studies in Surface Science and Catalysis 170 (2007) 383-388.

3) Autores: **Ana Belén Pinar**, Luis Gómez-Hortigüela, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Cooperative structure directing role of the cage-forming tetramethylammonium cation and the bulkier benzylmethylpyrrolidinium in the synthesis of the zeolite ferrierite

Revista: Chemistry of Materials 19 (2007) 5617-5626.

4) Autores: J. Pérez-Pariente, R. García, **A.B. Pinar**, L. Gómez-Hortigüela, E. Sastre, C.

Márquez-Álvarez

Título: Synthesis of open zeolite frameworks by using a combination of bulky and cage-forming structure directing agents

Revista: Studies in Surface Science and Catalysis 174A (2008) 135-140.

5) Autores: Raquel García, **Ana Belén Pinar**, Carlos Márquez-Álvarez, Enrique Sastre, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Synthesis and catalytic evaluation of ferrierite-related materials synthesized in the presence of co-structure directing agents

Revista: Collection of Czechoslovak Chemical Communications 73 (2008) 1089-1104.

6) Autores: C. Márquez-Álvarez, **A.B. Pinar**, R. García, M. Grande-Casas, J. Pérez-Pariente

Título: Influence of aluminium distribution and defects concentration of ferrierite catalysts synthesised from Na-free gels in the skeletal isomerization of n-butene

Revista: Topics in Catalysis 52 (2009) 1281-1291.

7) Autores: **Ana B. Pinar**, Carlos Márquez-Álvarez, Marisol Grande-Casas, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals

Revista: Journal of Catalysis 263 (2009) 258-265.

8) Autores: **Ana B. Pinar**, Paul A. Wright, Luis Gómez-Hortigüela, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Synthesis of zeolite ferrierite with pyrrolidine as structure directing agent: a combined X-ray diffraction and computational study

Revista: Microporous and Mesoporous Materials 129 (2010) 164-172.

9) Autores: Luis Gómez-Hortigüela, **Ana B. Pinar**, Furio Corà, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Dopant-siting selectivity in nanoporous catalysts: control of proton accessibility in zeolite catalysts through the rational use of templates

Revista: Chemical Communications 46 (2010) 2073.

10) Autores: **Ana B. Pinar**, Luis Gómez-Hortigüela, Lynne B. McCusker, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Location of the organic structure directing agents in ferrierite synthesized in the presence of co-templates

Revista: Manuscrito para enviar.

Capítulos de libro

J. Pérez-Pariente, R. García, L. Gómez-Hortigüela, **A. B. Pinar**, *Co-templates in synthesis of zeolites*, en J. Cejka, A. Corma, S.I. Zones, (Eds.), *Zeolites and catalysis: Synthesis, reactions and applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (Alemania), 2010, capítulo 14, pp. 107-129.

Patentes

1) Inventores: **Ana Belén Pinar**, Joaquín Pérez Pariente, Luis Gómez-Hortigüela

Título: Procedimiento de preparación de un aluminosilicato con estructura tipo ferrierita a partir de geles que contienen tetrametilamonio y bencil-metilpirrolidinio y sus aplicaciones

Número de patente: ES2 304 308A1

Entidad: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

2) Inventores: **Ana Belén Pinar**, Joaquín Pérez Pariente, Luis Gómez-Hortigüela
Título: Method for preparation of an aluminosilicate with ferrierite structure from gels containing tetramethylammonium and benzylmethylpyrrolidine and uses thereof.
Número de patente: WO2008116958-A1
Entidad: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Menciones especiales

- Presentando una parte de los resultados de esta tesis, fui seleccionada como finalista de la 10ª edición del premio bienal convocado por el Programa Europeo de Ciencias e Ingeniería (ESEP), de la compañía química ExxonMobil. Fui invitada a presentar una comunicación oral en el simposio celebrado en Diegem (Bélgica) en diciembre de 2009.
- La presentación oral de una parte de los resultados de esta tesis que realicé en el congreso de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2009) en Ciudad Real, recibió el premio a la mejor comunicación oral del congreso.

***ANEXO II: PUBLICACIONES DERIVADAS
DE DIFERENTES TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN
REALIZADOS DURANTE EL PERIODO DE TESIS
DOCTORAL***

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral, aparte del trabajo descrito en esta Memoria, se ha explorado también el campo de cristalización de aluminofosfatos dopados con diversos metales, tanto en medio acuoso como bifásico.

Uno de los resultados más interesantes de este trabajo ha sido la síntesis, por primera vez, del aluminofosfato con estructura **SAO** dopado con Zn^{2+} en lugar de Mg^{2+} , que es como se había obtenido el único material con estructura **SAO** publicado hasta ahora.

Las síntesis se realizaron empleando como ADEs bencilpirrolidina (BP) y un derivado quiral, (S)-N-bencilpirrolidina-2-metanol (BPM), especies orgánicas similares a las empleadas en la síntesis de zeolitas que se han descrito en la tesis.

Estudios computacionales de estas muestras han demostrado el efecto director de estructura cooperativo que existe en ambos casos, para las especies BP y BPM, entre las especies orgánicas y el agua. Esta estructura es de potencial interés para aplicaciones en procesos que involucren moléculas voluminosas, pues posee una de las menores densidades de red entre los materiales microporosos conocidos. Sin embargo, no existen prácticamente estudios sobre este material en la bibliografía desde que se publicó su síntesis, como aluminofosfato dopado con magnesio. Esto probablemente se debe a la pérdida de cristalinidad observada tras el proceso de eliminación de la materia orgánica del interior de los canales. Con el fin de tratar de averiguar las causas de esta pérdida de cristalinidad, se ha estudiado la estabilidad térmica de las muestras en atmósfera de aire en una cámara de reacción acoplada al difractor de rayos X. Los resultados indican que, en esas condiciones, las muestras son estables hasta al menos 500 °C, pero experimentan una rápida degradación si se exponen al aire a temperatura ambiente. Por lo tanto, la exposición al aire húmedo de los cristales desprovistos de materia orgánica ocluida, y no la propia eliminación de esta materia orgánica, parece ser la verdadera causa de la pérdida de cristalinidad. Esta conclusión preliminar, que será objeto de una confirmación definitiva mediante un estudio más detallado, ofrece perspectivas interesantes para poder utilizar este material de densidad de red tan baja como catalizador en diversas reacciones que involucren moléculas voluminosas.

Este trabajo experimental se ha complementado con simulación molecular de los materiales, para comprender mejor la estabilidad de la estructura SAO en presencia de Zn y de estos ADEs orgánicos.

Los resultados de este trabajo se recogen en tres artículos científicos, dos de ellos ya publicados y uno listo para enviar:

1) Autores: **Ana B. Pinar**, Luis Gómez-Hortigüela, Lynne B. McCusker, Joaquín Pérez-Pariente

Título: Synthesis of Zn-containing microporous aluminophosphate with the STA-1 structure

Revista: Manuscrito para enviar

2) Autores: Luis Gómez-Hortigüela, **Ana B. Pinar**, Joaquín Pérez-Pariente, Furio Corá

Título: Structure-directing effect of (S)-(-)-N-benzylpyrrolidine-2-methanol and benzylpyrrolidine in the synthesis of STA-1: a new computational model for structure direction of nanoporous systems

Revista: Chemistry of Materials 21 (14) (2009) 3447-3457.

3) Autores: Luis Gómez-Hortigüela, Said Hamad, Fernando López-Arbeloa, **Ana B. Pinar**, Joaquín Pérez-Pariente, Furio Corá

Título: Molecular insights into the structure directing role of self-aggregating aromatic molecules in the synthesis of nanoporous aluminophosphates

Revista: Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 16509-16524.