

# Zeolitas estables basadas en sílice con sistemas 3D de poros extragrandes

**Miguel A. Camblor**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC. c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049, Madrid (España)

## Resumen

En esta presentación mostraré tres nuevas zeolitas basadas en sílice, muy estables térmica e hidrotérmicamente, que contienen por primera vez sistemas tridimensionales interconectados de poros extragrandes (más de 12 tetraedros en la ventana que limita la difusión). Discutiré sus métodos de preparación y su estabilidad, así como la clara ventaja de su mayor porosidad en procesos de catálisis y adsorción en los que intervienen moléculas de gran tamaño. Dos de las zeolitas se han obtenido a través de métodos inéditos hasta ahora (condensación topotáctica de un silicato en cadena y reacción de expansión entre cadenas).

**Palabras clave:** Zeolitas; síntesis; poros extragrandes; estabilidad; catálisis; adsorción

## Abstract

In this presentation I will show three new silica-based zeolites, very thermally and hydrothermally stable, containing for the first time interconnected 3D systems of extra-large pores (more than 12 tetrahedra in the diffusion-limiting window). I will discuss their preparation methods and stability, as well as the clear advantage of their increased porosity in catalysis and adsorption processes involving large molecules. Two of the zeolites have been obtained through previously unprecedented methods (1D to 3D topotactic condensation and interchain expansion).

**Key-words:** Zeolites; synthesis; extralarge pores; stability; catalysis, adsorption

## INTRODUCCIÓN

La gran variabilidad estructural y composicional de las zeolitas está en la base de su enorme éxito comercial, dado que brinda la oportunidad de un ajuste fino para aplicaciones específicas (Camblor y Hong, 2010). Estas incluyen, entre otras, aplicaciones basadas en el intercambio de cationes, procesos catalíticos y de adsorción/separación. Sin embargo, el tamaño de los poros limita el tamaño de las moléculas que pueden acceder al espacio zeolítico interior donde tienen lugar la adsorción y la catálisis. Una de las zeolitas más porosas, el catalizador de gran éxito con estructura tipo faujasita [9] tiene poros de alrededor de 7,4 Å de apertura libre. La dimensionalidad del sistema de poros de la zeolita también es de gran importancia. En primer lugar, para un tamaño de poro similar, una mayor dimensionalidad implica

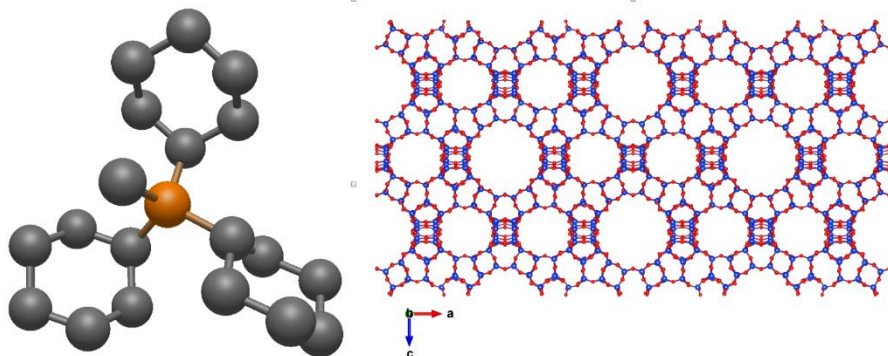
una mayor porosidad y una mejor difusión molecular. En segundo lugar, una mayor dimensionalidad puede impedir la obstrucción de los poros por subproductos o impurezas en una corriente tratada.

Pese al gran interés práctico de disponer de zeolitas más porosas para tratar moléculas de mayor tamaño y a pesar del enorme esfuerzo realizado en los últimos 80 años en todo el mundo, sólo muy recientemente ha sido posible sintetizar zeolitas estables con un sistema 3D de poros extragrandes (para un review de síntesis de zeolitas de poro extragrande ver Yu et al. 2024).

### ZEO-1: síntesis hidrotermal

La primera zeolita estable con un sistema 3D de poros extragrandes, ZEO-1, fue sintetizada a través de un tratamiento hidrotermal convencional a una temperatura relativamente alta (190 °C) usando el catión triciclohexilmetilfosfonio (Lin et al. 2021). El uso de un catión fosfonio (Fig. 1, izquierda) en lugar de amonio es importante por al menos dos razones (Yu et al. 2024). Primero, siendo el P mayor que el N, admite sustituyentes de mayor tamaño. En segundo lugar, los cationes fosfonio son típicamente más estables que los amonio en las condiciones de la síntesis de zeolitas. La alta temperatura requerida por ZEO-1 para cristalizar sugiere un energía de activación aparente global alta. Y, contrariamente a lo que se podría suponer, no llevó a una fase densa, termodinámicamente más estable, sino a una zeolita con un sistema de poros de tamaño grande (12 tetraedros) y extragrande (16 tetraedros), todos ellos interconectados (Fig. 1, derecha) alcanzando los 11,5 Å de apertura.

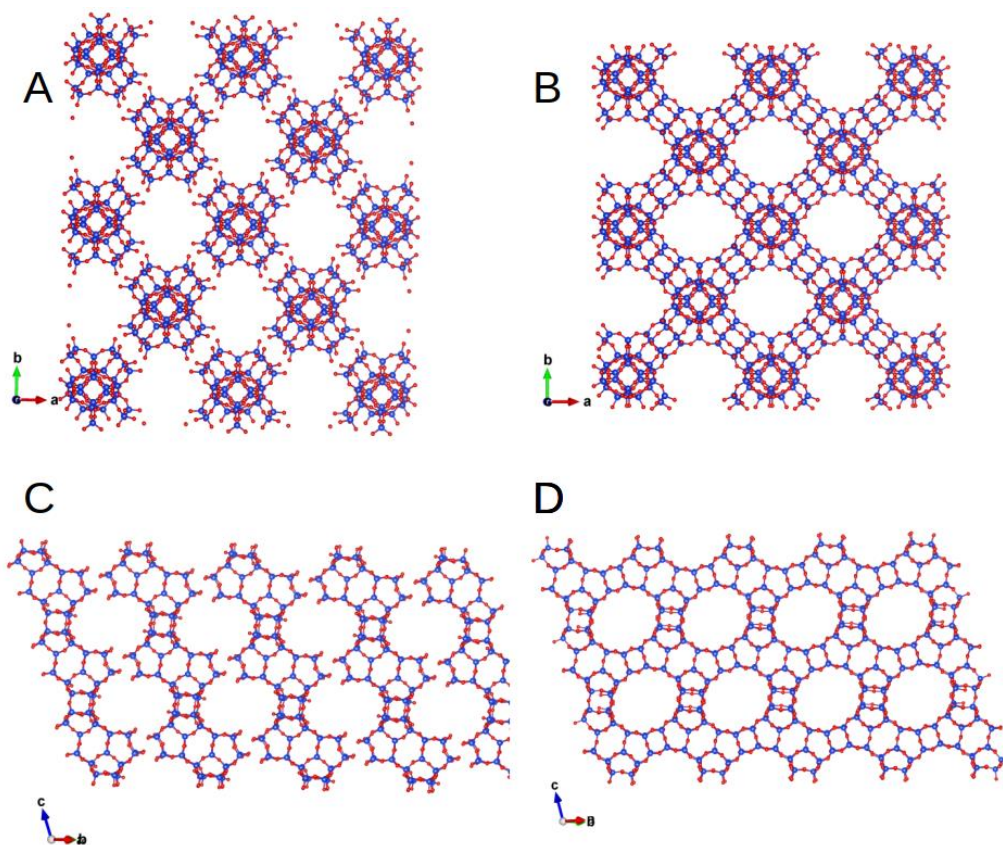
Dado que ZEO-1 es un aluminosilicato, en forma calcinada posee centros ácidos activos en catálisis ( $[AlOSi_4H^+]$ ). La alta porosidad de ZEO-1 (con una superficie específica de más de 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, record entre las zeolitas) le permite superar a las zeolitas tipo faujasita (sistema 3D de poro grande) tanto en adsorción de moléculas colorantes como en el craqueo catalítico de crudo pesado.



**Fig.1.** El catión  $Cy_3MeP^+$  (Izquierda) dirige la cristalización de ZEO-1 la primera zeolita con un sistema 3D de poros extragrandes (y poros grandes) interconectados, claramente visibles en la imagen de la derecha. Azul Si o Al, rojo O, negro C, dorado P.

### ZEO-3: condensación topotáctica de un silicato en cadena

Cuando la síntesis tipo ZEO-1 se realiza sin aluminio y a menor temperatura (175 °C) se obtiene un silicato en cadena complejo, ZEO-2, en el que las cadenas se mantienen juntas mediante enlaces de hidrógeno y atracción coulombica. Al calcinar, ZEO-2 condensa topotácticamente (es decir, la cadena misma no se altera, simplemente condensan cadenas vecinas) para dar lugar a una zeolita con poros de 16, 14 y 14 tetraedros en diferentes direcciones, ZEO-3 (Li et al. 2023, Fig. 2). Este es el primer ejemplo en zeolitas de una condensación topotáctica 1D a 3D (silicato en cadena a tectosilicato). Mientras que ZEO-2 contiene tanto átomos de Si de tipo  $Q^3$  como  $Q^4$ , ZEO-3 sólo contiene Si  $Q^4$ , dado que la condensación se produce a través de  $Q^3$  terminales en cadenas adyacentes.



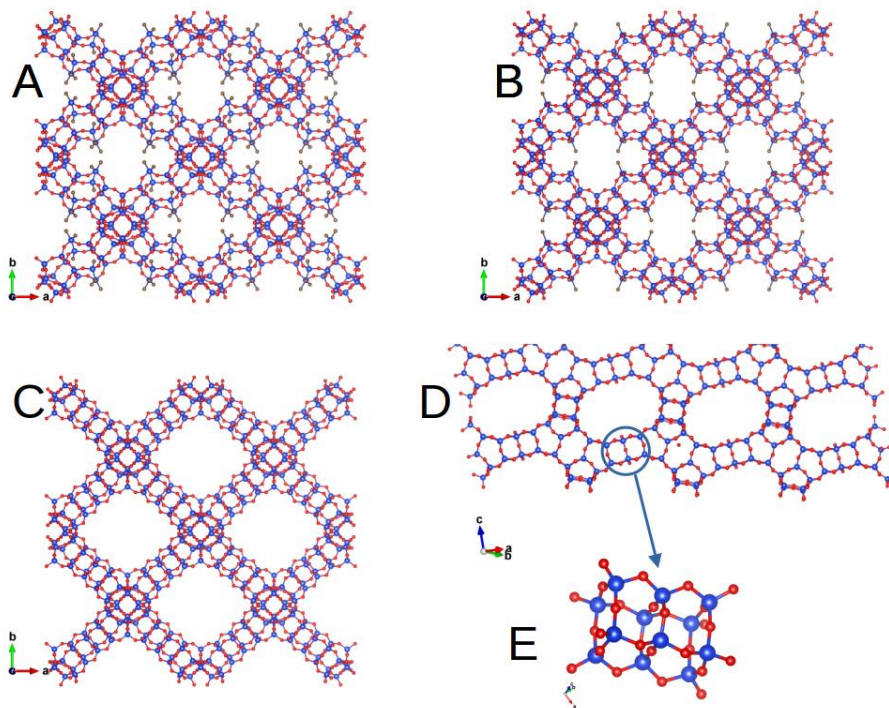
**Fig.2.** El silicato en cadena ZEO-2 (A y C) condensa topotácticamente al calcinar, dando lugar a la zeolita ZEO-3 con un sistema 3D de poros extragrandes (16 tetraedros, B, 14 tetraedros, D).

Con poros de casi 11 Å, ZEO-3 posee una superficie específica similar a la de ZEO-1 y es capaz de absorber contaminantes en corrientes líquidas más eficientemente que

la zeolita Beta (poros 3D grandes) de composición silícea. También es capaz de retener compuestos orgánicos volátiles de corrientes gaseosas y devolverlos para su recuperación de una manera mucho más efectiva que la Beta, incluso en presencia de agua.

### ZEO-5: reacción de expansión entre cadenas

La tercera zeolita que discutiremos parte del mismo silicato en cadena, ZEO-2, y va un paso más allá: es posible introducir silanos entre las cadenas, reaccionando con los silanoles terminales para dar lugar a un material (ZEO-4A o ZEO-4B, dependiendo del silano) que contiene aún los grupos orgánicos presentes en el silano. Sin embargo, cuando se calignan estos materiales se produce una condensación, de nuevo topotáctica, que da lugar a un mismo material, ZEO-5, que es una zeolita de poro extragrande (20, 16 y 16 tetraedros, llegando a casi 17 Å) con una superficie específica que alcanza los 1800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, superando a ZEO-1 y ZEO-3 (Fig. 3, Gao et al. 2024). ZEO-5 contiene una unidad estructural nunca vista antes en zeolitas, un triple anillo de 4 tetraedros (dos cubos compartiendo una cara).



**Fig.3.** Al introducir silanos entre las cadenas de ZEO-2 se obtienen, dependiendo del silano, ZEO-4A (A) y ZEO-4B (B), que contienen grupos metilos (marrón) originalmente en el silano y carecen por tanto de una conectividad zeolítica completa. Sin embargo, su calcinación elimina esos grupos y produce una condensación topotáctica, dando lugar a una única zeolita, ZEO-5, con un sistema 3D de poros extragrandes (20 tetraedros, C, 16 tetraedros, D) y una nueva unidad estructural t4r (E).

Es posible introducir Ti en ZEO-5 mediante tratamientos con vapores de  $\text{TiCl}_4$  a 300 °C, resultando un catalizador de oxidación que supera al catalizador comercial, Ti-HMS, en la epoxidación selectiva de propeno usando hidroperóxido de cumeno (una reacción limpia que sólo produce óxido de propileno y agua). Esto es así a pesar de que los poros de Ti-HMS son mayores de los de ZEO-5, demostrándose una mayor actividad intrínseca de Ti-ZEO-5.

## DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

La determinación estructural de zeolitas es, generalmente, muy complicada, debido a la complejidad que suelen tener sus estructuras y al tamaño generalmente muy pequeño (micro-, submicro- o nanométrico) de sus cristales. Por ejemplo, los cristales de ZEO-1 miden menos de 200 nm y su estructura, con una celda unidad de casi  $47000 \text{ \AA}^3$  y una celda asimétrica con 21 Si y 43 O, es una de las más complejas que se han resuelto. Afortunadamente, desde hace poco más de una década, la cristalografía de difracción de electrones ha experimentado grandes avances que permiten convertir un microscopio de transmisión en un difractómetro de electrones. Es posible ahora obtener datos con calidad de monocristal combinando la difracción de electrones de múltiples cristales, tomados a diferentes ángulos. En estos trabajos se usó la técnica *cRED* (Zhang et al. 2009), difracción de electrones bajo rotación continua para resolver las estructuras, que luego se refinaron por el método de Rietveld usando datos de radiación sincrotrón (en el caso de ZEO-5 combinado con datos de difracción de neutrones, debido a la incredulidad de un referee). Las estructuras propuestas fueron plenamente coincidentes con datos de microscopía de alta resolución y mostraron un buen acuerdo con los resultados de resonancia magnética nuclear en ángulo mágico de  $^{29}\text{Si}$ .

## CONCLUSIONES

Las zeolitas discutidas en este trabajo demuestran que el límite de porosidad en zeolitas estaba lejos de haberse alcanzado. También demuestran que es posible obtener materiales no convencionales usando técnicas no convencionales. Por último, muestran las ventajas de ese aumento de porosidad en procesos tanto de adsorción como catalíticos.

## REFERENCIAS

- Cambor, M. A., Hong, S. B. (2010): Synthetic Silicate Zeolites: Diverse Materials Accessible through Geoinspiration, in "Porous Materials"; John Wiley & Sons, Ltd, 2010; 265–325.
- Gao, Z. R., Yu, H., Chen, F. J., Mayoral, A., Niu, Z., Niu, Z., Li, X., Deng, H., Márquez-Álvarez, C., He, H., Xu, S., Zhou, Y., Xu, J., Xu, H., Fan, W., Balestra, S. R. G., Ma, C.,

- Hao, J., Li, J., Wu, P., Yu, J., Cambor, M. A. (2024): Interchain Expanded Extra-Large Pore Zeolites, *Nature*, **628**, 99-103.
- Li, J., Gao, Z. R., Lin, Q.-F., Liu, C., Gao, ., Lin, C., Zhang, S., Deng, H., Mayoral, A., Fan, W., Luo, S., Chen, X., He, H., Cambor, M. A., Chen, F. J., Yu, J. (2023): A 3D Extra-Large Pore Zeolite Enabled by 1D-to-3D Topotactic Condensation of a Chain Silicate, *Science*, **379**, 283-287.
- Lin, Q.F., Gao, Z. R., Lin, C., Zhang, S., Chen, J., Li, Z., Liu, X., Fan, W., Li, J., Chen, X., Cambor, M. A., Chenm F. J., (2021): A Stable Zeolite Catalyst with Intersecting Three-Dimensional Extra-Large Plus Large Pores, *Science*, **374**, 1605-1608.
- Yu, H., Villaescusa, L. A., Gao, Z. R., Cambor, M. A. (2024): Stable Silica-Based Zeolites with Three-Dimensional Systems of Extra-Large Pores, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, in press, 10.1002/anie.202412170