ESTUDIO DE ZEOLITAS POR RMN DE ESTADO SÓLIDO

Caracterización de la Acidez de Zeolita Tipo Y Modificada por Tratamiento Hidrotérmico y Químico

Oscar Javier Martínez Villabona Qco.

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Química

Director:
Juan Carlos Poveda Jaramillo
Doctor en Ciencias Químicas

Codirectores:
Daniel Ricardo Molina Velazco
Doctor en Química
Alexander Guzmán Monsalve
Doctor en Química Técnica

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Magister en Química
Bucaramanga
2018

DEDICATORIA

A mis padres, por su valiosa confianza y apoyo que me han brindado durante este proceso para poder cumplir con este proyecto trazado en mi vida.

A Lina Morantes, por brindarme su compañía y darme fuerza en los momentos que más necesitaba.

A mis hermanos, familiares y amigos, por los buenos consejos que permitieron alcanzar la realización de mis metas.

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 15

Objetivos 20

1.1. Objetivo general..... 20

1.2. Objetivos específicos..... 20

Estado del arte 21

Metodología 24

1.3. Tratamiento hidrotérmico..... 24

1.4. Tratamiento químico..... 25

1.5. Deshidratación..... 25

1.6. Difracción de rayos X..... 26

1.7. Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (ssNMR)..... 27

1.7.1. ^{1}H MAS NMR. 28

1.7.2. ^{29}Si MAS NMR. 29

1.7.3. ^{27}Al MAS NMR. 30

1.7.4. ^{27}Al MQ MAS NMR. 31

1.7.5. ^{31}P MAS NMR 33

1.7.6. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR 34

1.8. Adsorción y desorción de Trimetilfosfina 35

1.9. Adsorción de óxido de trifenilfosfina 37

Resultados y discusión 38

1.10. Tratamiento hidrotérmico 38

1.11. Tratamiento químico 43

1.12. Difracción de rayos X 44

1.13. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido 46

1.13.1. ^{1}H MAS NMR 46

1.13.2. ^{29}Si MAS NMR 54

1.13.3. ^{27}Al MQ-MAS NMR 60

1.13.4. ^{27}Al MAS NMR 67

1.14. Adsorción de la trimetilfosfina 70

1.14.1. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR 70

1.14.2. ^{31}P MAS NMR 73

1.15. Adsorción del óxido de trifenilfosfina 82

1.15.1. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR 82

1.15.2. ^{31}P MAS NMR 84

Conclusiones 90

Referencias Bibliográficas 93

Lista de Figuras

Figura 1. Zeolita faujasita tipo HY (izquierda) y modelo molecular de los sitios ácidos de Brönsted (derecha). Adaptado de Li, S., et al. (2007b)..... 15

Figura 2. Pulso de radiofrecuencia empleado para la excitación del núcleo ^{1}H. 28

Figura 3. Secuencia de pulsos de radiofrecuencia empleado para la excitación del núcleo de ^{29}Si..... 30

Figura 4. Secuencia de pulsos zgig30 empleada en el experimento ^{27}Al NMR en condiciones de MAS. 31

Figura 5. Secuencia de pulsos del experimento 3Q con Z-Filter en condiciones de MAS.. 32

Figura 6. Secuencia de pulsos zgig30 empleada para la cuantificación del ^{31}P..... 33

Figura 7. Secuencia de pulsos para el experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR..... 35

Figura 8. Diagrama del procedimiento estándar para la adsorción de TMP..... 36

Figura 9. Procedimiento de desorción de la TMP a diferentes temperaturas. 36

Figura 10. Procedimiento típico para la adsorción de TPPO en la superficie externa de las zeolitas. 37

Figura 11**.** Eliminación de los átomos de Al con coordinación tetraédrica de las zeolitas. Adaptado de (Beyerlein & McVicker, 2001; Z. Yu et al., 2010)..... 39

Figura 12. Geometría pentacoordinada de la especie $AlOH^{2+}$(izquierda) y $AlOH^{2+}$+ H_2O (derecha) tetracoordinada con dos átomos de oxígeno de la estructura. Adaptado de Yu et al., (2010). 43

Figura 13. Espectros ^{1}H MAS NMR de las zeolitas analizadas..... 49

Figura 14. El espectro experimental de ^{29}Si MAS NMR es mostrado en azul y las líneas rojas son curvas Gaussianas simuladas para los diferentes ambientes químicos. 56

Figura 15. Espectros MQ MAS de las zeolitas HY deshidratadas..... 61

Figura 16. Especies de Al(IV) que se encuentran en la estructura de las zeolitas. 62

Figura 17. Esquema del Al(VI) presentes en la estructura de las zeolitas. 63

Figura 18. Especie de Al(V) que se puede encontrar en la red de las zeolitas tipo Y. 63

Figura 19. Espectros de ^{27}Al MAS NMR de las muestras CBV 400, HT600, EDTA 600, CBV 712 y CBV 760 deshidratadas..... 68

Figura 20. Experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR de la zeolita CBV 400 donde en F2 se observa el δ ^{31}P y en F1 el desplazamiento químico del ^{1}H. 71

Figura 21. Posibles adsorciones de la fosfina en la superficie de la zeolita (a) quimisorción en sitio acido de Brönsted (b) fisisorción (c) quimisorción en sitio ácido de Lewis. Adaptado de (Chu et al., 2011; Zheng, Liu, & Deng, 2013) 73

Figura 22**.** Espectros ^{31}P MAS NMR de la TMP absorbida en las zeolitas Y. 76

Figura 23. Desorción a diferentes temperaturas de la TMP cargada en la zeolita CBV 400. 80

Figura 24. Experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR de las zeolitas CBV 400 y CBV 760. En F2 se observa el δ ^{31}P y en F1 se observa el desplazamiento químico del ^{1}H. 83

Figura 25. Posibles adsorciones de la TPPO en la superficie de la zeolita (a) quimisorción en sitio acido de Brönsted y (b) fisisorción. Adaptado de (Chu et al., 2011; Zheng et al., 2013). 85

Figura 26. Espectros de ^{31}P MAS NMR de la TPPO absorbida en la superficie de las zeolitas. 87

Figura 27. Localización de los sitios ácidos accesibles a TMP y TPPO. 90

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones y parámetros empleados para adquirir los diferentes espectros de NMR. 27

Tabla 2. Reflexiones usadas para el cálculo de la dimensión de la celda unidad. 45

Tabla 3. Caracterización de las zeolitas y determinación del aluminio estructural por u.c. 46

Tabla 4. Concentración de los grupos hidroxilo en mmol/g de zeolita..... 51

Tabla 5. Concentración de la acidez de Brönsted y Lewis en las zeolitas tipo Y..... 54

Tabla 6. Desplazamientos químicos del ^{29}Si, área relativa y relación SiO_2/Al_2O_3 de las zeolitas HY obtenida por deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS NMR. 57

Tabla 7. Desplazamientos químicos y determinación de la relación SiO_2/Al_2O_3 por ^{29}Si MAS NMR. 59

Tabla 8. Comparación de las intensidades relativas de los experimentos de ^{27}Al MQ MAS. 65

Tabla 9. Parámetros obtenidos de las simulaciones de los espectros de ^{27}Al MQ MAS..... 66

Tabla 10. Desplazamientos químicos del ^{1}H y ^{31}P (F1 y F2) en el espectro LG HETCOR de la zeolita CBV 400 con TMP absorbida. 72

Tabla 11. Cuantificación de los grupos ácidos y fosfina fisisorbida en la superficie de las zeolitas. 77

Tabla 12. Corrimientos químicos y porcentaje de la intensidad de la señal del ^{31}P adsorbido en la superficie de las zeolitas. 79

Tabla 13. Desplazamientos químicos del ^{1}H y ^{31}P (F1 y F2) en el espectro LG HETCOR de la zeolita CBV 400 cargada con TPPO. 84

Tabla 14. Cuantificación de la acidez en la superficie externa de las zeolitas con TPPO... 88

Lista de Abreviaturas

DNP	Polarización Dinámica nuclear
EDTA	Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético
EFAl	Especies de aluminio extrared
MAS	Ángulo Mágico de Giro
MQ	Múltiple Cuanto
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
PA	Afinidad de Protones
RF	Radio frecuencia
ssNMR	Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido
TBPO	Óxido de tributilfosfina
TMP	Trimetilfosfina
TMPO	Óxido de Trimetilfosfina
TPPO	Óxido de trifenilfosfina
XRD	Difracción de Rayos X

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ DE ZEOLITA TIPO Y MODIFICADA POR TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO Y QUÍMICO*

AUTOR: OSCAR JAVIER MARTINEZ VILLABONA†

PALABRAS CLAVE: ZEOLITAS, ACIDEZ, RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, MOLÉCULAS SONDA.

DESCRIPCIÓN:

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados en la industria porque sus propiedades ácidas y fisicoquímicas pueden modificarse al cambiar la composición química. En este trabajo se estudió el efecto del tratamiento hidrotérmico que generó especies de aluminio extra-red (EFAl) y el tratamiento químico que consistió en la adición de EDTA en solución acuosa, funcionando como agente selectivo para la extracción de EFAl. Las propiedades estructurales fueron estudiadas por ^{29}Si MAS NMR que proporciona la distribución de los átomos de silicio que se encuentran en la estructura, evidenciando cinco entornos distintos Si(SinAl) (donde n =0-4). Que permitieron calcular la relación SiO_2/Al_2O_3 estructural, demostrar que la desaluminación aumentaba la señal del ^{29}Si amorfo y que la cristalinidad disminuye al atenuarse el ancho medio de $Si(Si_3Al)$. La coordinación del aluminio (IV, V y VI) fue investigada por ^{27}Al MAS NMR y ^{27}Al 3Q-MAS que permitió la caracterización del corrimiento químico isotrópico de las especies en la estructura y EFAl. La acidez de Brönsted y Lewis fue cuantificada por ^{1}H MAS NMR en muestras deshidratadas y se halló que la concentración de los protones ácidos estuvo entre 1-3 mmol/g de zeolita. Las moléculas sonda permiten la caracterización de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted, accesibles a sustratos mediante la adsorción de Trimetilfosfina (TMP) y óxido de trifenilfosfina (TPPO), y se utilizan para cuantificar la acidez total y superficial de las zeolitas respectivamente. El espectro de ^{31}P MAS NMR de la TMP adsorbida en la zeolita estableció los sitios ácidos de Brönsted a -4,8 ppm, de concentración aproximada entre 0,27-0,92 mmol/g de zeolita y fue asignado al catión fosfonio $[(CH_3)_3P\text{-}H]^+$. El corrimiento químico del ^{31}P en los sitios ácidos de Lewis en las zeolitas-HY se asignó a 26,6 ppm con una concentración promedio de 0,2 mmol/g de zeolita.

---

* Trabajo de grado

† Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda. Codirectores: Daniel Ricardo Nolina y Alexander Guzmán.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF ZEOLITE ACIDITY TYPE Y MODIFIED BY HYDROTHERMIC AND CHEMICAL TREATMENT[‡]

AUTHOR: OSCAR JAVIER MARTINEZ VILLABONA[§]

KEYWORDS ZEOLITES, ACIDITY, NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE, PROBE MOLECULES.

DESCRIPTION:

The zeolites are the most used catalysts in the industry because their acidic and physicochemical properties can be modified when changing the chemical composition. The aim of this work we studied the effect of the hydrothermal treatment that generated extra-red aluminum species (EFAl) and the chemical treatment that consisted in the addition of EDTA in aqueous solution, functioning as a selective agent for the extraction of EFAl. The structural properties were studied by ^{29}Si MAS NMR, which provided information on the distribution of silicon atoms into the zeolite framework. Showed five different environments for the Si(SinAl) species where n = 0–4. That allowed to calculate the structural SiO_2/Al_2O_3 ratio, to demonstrate that the dealumination increased the signal of the amorphous ^{29}Si and that the crystallinity decreases when the average width of Si(Si_3Al) is attenuated. The coordination of aluminum (IV, V and VI) was investigated by ^{27}Al MAS NMR and ^{27}Al 3Q-MAS which allowed the characterization of the isotropic chemical shifts of the framework and EFAl species. The Brönsted and Lewis acidity was studied by ^{1}H MAS NMR in dehydrated samples and it was found that the concentration of the acid protons was between 1-3 mmol/g of zeolite. The probe molecules allow the characterization of the Lewis and Brönsted acids sites, accessible to substrates by means of the adsorption of trimethylphosphine (TMP) and triphenylphosphine oxide (TPPO), these molecules are used to get quantify the total and superficial acidity of the zeolites respectively. The ^{31}P MAS NMR spectrum of the TMP adsorbed on the zeolite established Brönsted acid sites at -4.8 ppm, of approximate concentration between 0.27-0.92 mmol/g of zeolite and was assigned to the phosphonium cation $[(CH_3)_3P\text{-}H]^+$. The chemical shift of ^{31}P in the Lewis acid sites in the zeolites-HY was assigned at 26.6 ppm with an average concentration of 0.2 mmol/g of zeolite.

[‡] Work Degree

[§] Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo. Co-directors: Daniel Ricardo Molina and Alexander Guzmán.

Introducción

Las zeolitas tipo Y son aluminosilicatos compuestos por tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$ que unidos forman una estructura tridimensional constituida por cajas de sodalita (con poros de dimensiones moleculares de 7,4 Å, formadas por 24 tetraedros) unidas por dobles anillos de seis, que conforman una cavidad interna denominada supercaja de 11,2 Å de diámetro. Las zeolitas son un subconjunto de la clase más grande de tamices moleculares y conservan una celda unitaria cúbica que contiene 192 tetraedros como se muestra en la Figura 1. Las zeolitas tipo Y tienen una relación SiO_2/Al_2O_3 mayor a 3,0, que favorece la estabilidad de los catalizadores frente al agua y ácidos a temperaturas elevadas (Baerlocher, Meier, & Olson, 2001).

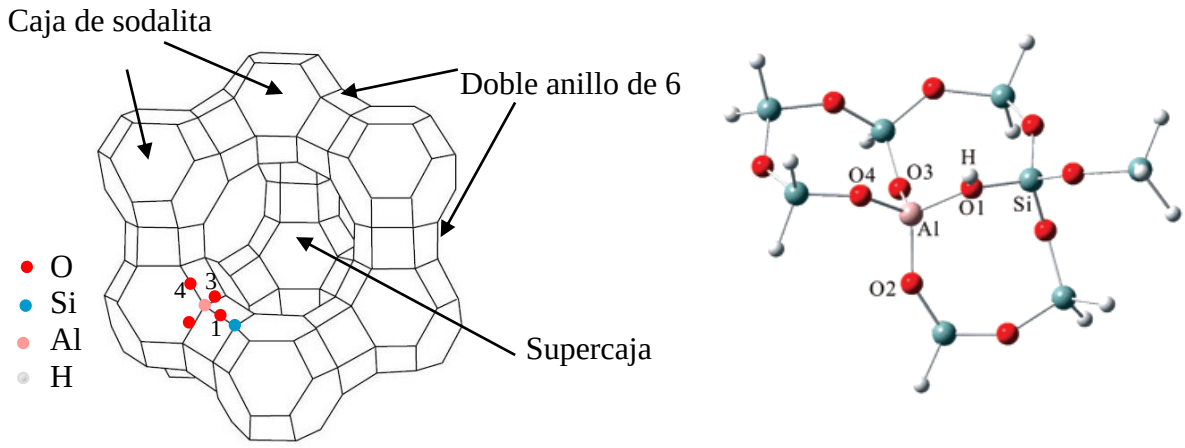


Figura 1. Zeolita faujasita tipo HY (izquierda) y modelo molecular de los sitios ácidos de Brönsted (derecha). Adaptado de Li, S., et al. (2007b).

La actividad catalítica de la zeolita depende esencialmente de la ruptura de la neutralidad otorgada por la red de silicio, considerando que la zeolita contiene mayoritariamente tetraedros de SiO_4, y cuando el silicio es sustituido por un átomo de aluminio, se crea una carga negativa en el entorno del tetraedro y puede atraer cationes. Los sitios ácidos de Brönsted en la estructura de la zeolita se generan cuando las cargas negativas del aluminio tetraédrico se compensan con protones formando grupos hidroxilo SiOHAl como se observa en el O1 de la Figura 1. En particular, el éxito industrial de las zeolitas como catalizador reside en la combinación de su estructura microporosa de dimensiones moleculares (poros < 2 nm), con las propiedades fisicoquímicas únicas que se pueden modificar por tratamiento hidrotérmico generando cambios en la composición química y en la estabilidad térmica e hidrotérmica del catalizador (Li et al., 2007b; Mafra, Vidal-Moya, & Blasco, 2012).

Los catalizadores ácidos como las zeolitas tienen una importante aplicación en la catálisis heterogénea, específicamente en los procesos de refinación como el craqueo catalítico, hidrocraqueo, isomerización y alquilación. La refinación del petróleo en Colombia y los procesos catalíticos aplicados en la industria petroquímica se enfrentan a varios desafíos debido al aumento en el consumo de crudos pesados y extrapesados en el total de la producción. Actualmente, la refinería destila crudos pesados y sus fracciones de vacío para satisfacer la demanda. Pero este tipo de hidrocarburos al tener moléculas más grandes, son más viscosos, restringiendo la difusión dentro del catalizador debido al tamaño limitado de los poros. Otro problema es encontrar información estructural de los sitios ácidos originados por protones, aluminios de la red y aluminios extrared ubicados en la superficie de las zeolitas y la dificultad de cuantificar los sitios activos en materiales sólidos. En consecuencia, se

desaprovechan los sitios ácidos dentro del catalizador incrementando los costos operacionales y de producción de toda la refinería (The International Council on Clean Transportation, 2011). Por ello, la extracción selectiva con EDTA de especies de aluminio extrared EFAL en zeolitas tipo Y tratadas hidrotérmicamente aumenta la accesibilidad a sitios ácidos no disponibles a moléculas sonda o a las presentes en fracciones de hidrocarburos, permitiendo mejorar las propiedades del catalizador. Por ello, se estudiaron las propiedades del catalizador como la cristalinidad, composición y acidez por Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (ssNMR) que ha demostrado ser una poderosa herramienta para observar los núcleos de silicio (^{29}Si MAS NMR), aluminio (^{27}Al MAS NMR y ^{27}Al MQ-MAS) e hidrógeno (^{1}H MAS NMR) presentes en sólidos, determinando la naturaleza de los diferentes sitios ácidos (Mafra et al., 2012). La implementación de los experimentos de ^{31}P MAS NMR permite explorar la superficie de la zeolita mediante la adsorción de diferentes moléculas sonda (fosfinas) sobre los catalizadores ácidos. Se usan como método para cuantificar la acidez en estado sólido y se utilizaron para medir la concentración relativa de ácido en los catalizadores abarcando dos facetas distintas: el número de sitios ácidos medidos (moles) por unidad másica (kg), y la fuerza ácida, que fue determinada cualitativamente por los experimentos de desorción de TMP a diferentes temperaturas.

Mediante el análisis del catalizador por ssNMR, se pretende identificar el efecto producido por el tratamiento hidrotérmico realizado en la industria y químico a escala de laboratorio. Estos estudios permitirán distinguir los cambios en los sitios activos del

catalizador, por qué se deteriora el catalizador y cómo se puede mejorar la eficiencia del proceso industrial.

En la actualidad la industria petroquímica en Colombia requiere el desarrollo de metodologías que permitan modificar y mejorar las características que los hacen importantes en los procesos petroquímicos. Por lo anterior, la investigación está dirigida a la modificación y caracterización del catalizador, con la finalidad de comprender su comportamiento en las condiciones industriales empleadas actualmente (Čejka, Corma, & Zones, 2010). Se han realizado amplias investigaciones para desarrollar técnicas de desaluminación adecuadas, investigar la estructura cristalina y caracterizar el comportamiento catalítico. Sin embargo, la caracterización de la acidez dentro del sistema de poro secundario formado en la estructura de la zeolita durante el proceso de desaluminación permaneció completamente inexplorado durante décadas, generando cuestionamientos sobre la existencia de diferentes especies de aluminio extrared, que pueden cambiar las propiedades catalíticas de estas zeolitas. Este trabajo de investigación ofrece una metodología para la caracterización de materiales porosos en estado sólido, evidencia los cambios en la acidez de la zeolita después de realizar el tratamiento hidrotérmico y químico. Asimismo, se proponen estructuras de especies de aluminio extrared en respuesta a las preguntas generadas durante varios años de estudio de estos catalizadores (Lutz, 2014).

La investigación tiene como alcance estudiar el efecto en la acidez del hidrotratamiento y la modificación química (Brönsted y Lewis) de las zeolitas tipo Y, por seguimientos a diferentes parámetros como: el desplazamiento químico, intensidad de la señal, coordinación

del aluminio, ensanchamiento dipolar y cuadrupolar. Simultáneamente relacionar la estructura del catalizador con su actividad catalítica, cuantificando los sitios ácidos de Brönsted y Lewis por NMR de estado sólido, en condiciones de MAS, midiendo las frecuencias de Larmor en núcleos de ^{27}Al, ^{29}Si, ^{1}H, y ^{31}P. Asimismo, determinar la relación SiO_2/Al_2O_3 de la zeolita Y empleando ^{29}Si MAS NMR de estado sólido y adicionalmente se obtendrá una metodología para la adsorción y desorción de la molécula sonda sobre el catalizador.

Objetivos

1.1. Objetivo General

Caracterizar los sitios ácidos (Lewis/Brönsted) y las especies extra-red de las zeolitas tipo Y modificadas por tratamiento hidrotérmico y químico mediante resonancia magnética nuclear de estado sólido.

1.2. Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de la desactivación hidrotérmica sobre las propiedades ácidas y texturales de zeolitas tipo Y comerciales, mediante NMR de estado sólido y difracción de rayos X.

- Estudiar mediante NMR la remoción selectiva de sitios ácidos de Lewis usando un agente quelante.

- Evaluar la fuerza de los sitios ácidos y localización de los mismos, empleando moléculas sonda de diferentes diámetros cinéticos y NMR de estado sólido unidimensional y bidimensional.

Estado del Arte

Li y Deng, concluyen que con el fin de obtener una comprensión profunda de la relación estructura-propiedad de las zeolitas, aún es deseable mejorar la sensibilidad y la resolución en la espectroscopía de NMR en estado sólido, y se lograría con métodos de adquisición rápida para reducir notablemente el tiempo de adquisición de los experimentos, especialmente para los experimentos HETCOR que involucran núcleos cuadrupolares (Li & Deng, 2013). Yu y Tian, estudiaron detalladamente la información cualitativa y cuantitativa sobre los tipos (Brönsted y Lewis), fuerza y distribuciones de los sitios ácidos en zeolita Y mediante resonancia magnética nuclear de ^{31}P en estado sólido, utilizando óxido de trimetilfosfina adsorbido (TMPO) y óxido de tributilfosfina (TBPO) como moléculas sonda. Identificaron un total de siete picos de resonancia ^{31}P, correspondientes a sitios con diferentes resistencias ácidas. Estos resultados experimentales se explicaron en términos de la influencia de los cationes con el Al estructural, Al extra-red y sobre la acidez de la zeolita Y (S. Yu & Tian, 2014). Mahmoud y Lobo, se enfocaron en el campo de la síntesis, caracterización y catálisis de la zeolita, y demostraron que está presentó una ola de innovación a diferentes niveles. Donde las contribuciones más importantes a la ciencia de la zeolita fue el compromiso con las necesidades ambientales e industriales de nuestra sociedad, y con la necesidad de producir productos útiles de una manera ambientalmente consciente (Mahmoud & Lobo, 2014). Agudelo y colaboradores, implementaron un proceso efectivo

para la desaluminización con vapor de agua y un método selectivo para la extracción del aluminio extra-red con EDTA. Encontrando el aumento de la micro y meso porosidad y la mejora en la actividad catalítica de las zeolitas debido a estos procedimientos (Agudelo, Mezari, Hensen, Giraldo, & Hoyos, 2014).

Li y colaboradores, publican que es deseable desarrollar técnicas de RMN de estado sólido que mejoren la sensibilidad y resolución espectral. Manifiestan que se pudo lograr mediante la polarización dinámica nuclear (DNP), que es una técnica muy prometedora para mejorar las señales de NMR, y puede ser utilizada para detectar señales de NMR indetectables en los sistemas de zeolita (Li, Zhou, Zheng, & Deng, 2015). Stepanov expuso que la caracterización detallada de la composición química, estructura, morfología, sitios activos, presencia de grupos funcionales, porosidad, capacidad de sorber y retener las moléculas, se puede obtener utilizando técnicas espectroscópicas, tales como análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear (NMR) y similares. Entre los numerosos métodos espectroscópicos, la espectroscopía de NMR en estado sólido podría considerarse como una de las técnicas más potentes y rutinarias que permite la caracterización tanto del material en sí, como de las especies de adsorbato (Stepanov, 2016). Haouas y colaboradores, publicaron que el uso de la espectroscopía de ^{27}Al NMR experimentó recientemente una considerable evolución y lograron conseguir información directa sobre el entorno de coordinación de aluminio a partir de espectros de RMN de alta resolución. Afirman que la diversidad de compuestos que pueden investigarse mediante espectroscopía de ^{27}Al NMR son probablemente los principales factores responsables de la creciente popularidad de la técnica (Haouas, Taulelle, & Martineau, 2016).

Däumer y colaboradores, mostraron que todas las especies extra-red se pueden considerar como solucionables y, por lo tanto, también como extraíbles con agentes quelantes. Con base en las caracterizaciones de estado sólido (NMR, IR, XRD) no se observaron cambios en las propiedades globales, aunque las pruebas catalíticas de las muestras tratadas mostraron mejoras significativas de durabilidad (Däumer, Seifert, & Reschetilowski, 2016).

Martineau y colaboradores informan recientes aplicaciones de experimentos ^{27}Al-^{27}Al DQ-SQ de NMR para la caracterización estructural de aluminio contenido en sólidos microporosos. En zeolitas, la información contenida en los espectros de NMR permitió la identificación del entorno de aluminio, que son clave para las actividades catalíticas de estas muestras. Los espectros ^{27}Al-^{27}Al DQ/SQ NMR permitieron la asignación de las resonancias de los sitios cristalográficos correspondientes y la resolución de ambigüedades estructurales (localización de H_2O/OH) en las unidades inorgánicas que no pudieron determinarse por datos de difracción (Martineau-Corcos, Dědeček, & Taulelle, 2017). En el 2018 Martineau publica que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de estado sólido (ssNMR) se ha convertido gradualmente en una herramienta necesaria para la elucidación de sólidos microporosos como zeolitas. En esta clase de materiales, la ssNMR puede proporcionar la clave para comprender mejor sus propiedades catalíticas. Los datos de NMR permitieron descripciones más precisas de la distribución de las especies que solo se pueden encontrar en los datos de difracción de rayos X. Finalmente, exponen que las mediciones más simples de NMR (one-pulse, CP) pueden proporcionar información clave sobre un sólido microporoso generando un impacto muy alto en la comunidad química. (Martineau-Corcos, 2018).

Metodología

Las zeolitas estudiadas fueron tres muestras comerciales: CBV 400, CBV 712 y CBV 760 (zeolita faujasita, Zeolyst International, H(Na)-Y, $(NH_4)^+$-Y y H-Y respectivamente),. con áreas superficiales aproximadas a 720 m^2/g y relación SiO_2/Al_2O_3 de 5,1, 12 y 60 respectivamente. Las zeolitas CBV 400 y CBV 760 tienen como catión de compensación de carga al H^+ y la muestra CBV 712 contiene al catión NH_4^+. La zeolita CBV 400 fue sometida a tratamiento hidrotérmico (punto 1.3) y se obtuvo la muestra denominada HT 600. Posteriormente la muestra HT 600 fue sometida a tratamiento químico (punto 1.4) y se obtuvo la muestra denominada como EDTA. Todas las muestras fueron previamente calcinadas a 550 ºC y después se realizó la caracterización.

1.3. Tratamiento hidrotérmico

Inicialmente la muestra CBV 400 (H(Na)-Y) se sometió a intercambio iónico con una solución de NH_4NO_3 al 15%w/v, con una relación de 6,7 ml / g de zeolita, durante una hora y a 85°C; y se obtuvo una zeolita NH_4-Y. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 105 °C durante 15 h. Como resultado, el contenido de Na_2O se redujo desde 2,8 a menos del 0,08% en peso.

Posteriormente, el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-Ecopetrol S. A.) suministro la muestra con el tratamiento hidrotérmico. El procedimiento consistió en tratar a la muestra de

NH_4-Y con flujo de vapor de agua. Se adicionaron 40 g de NH_4-Y a un reactor de cuarzo y se calentó a 600 ºC en contacto con un flujo de aire seco (100 ml/min), durante dos horas y después se introdujo vapor de agua (3 g de H_2O/min). El proceso con vapor se mantuvo a 600 ºC durante 5 h y después se dejó enfriar con el flujo de aire seco para obtener la muestra HT 600 (Agudelo et al., 2014).

1.4. Tratamiento químico

Con el objetivo de eliminar las especies extrared ($AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ y $Al(OH)_3$) de las muestras HT 600, CBV 712 y CBV 760, y obtener las muestras EDTA 600, EDTA 712 y EDTA 760 respectivamente, se preparó una suspensión de 3 gramos de cada zeolita en 60 ml de agua, a esta suspensión se le adicionó rápidamente Na_2H_2-EDTA·$2H_2O$ (EDTA) hasta obtener una concentración de 0,11 M de la sal disódica. La disolución se dejó reaccionar durante 2 h a 85 ºC y con agitación constante. El sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 105 ºC. Los cationes de sodio presentes en la muestra fueron intercambiados por cationes NH_4^+, con una solución de nitrato de amonio a 85 °C, seguido de filtración, lavado, secado a 105 °C y calcinación a 550 °C, este proceso fue realizado tres veces (Agudelo et al., 2014).

1.5. Deshidratación

La deshidratación de las zeolitas se realizó en una cámara con atmósfera de N_2, donde la muestra fue introducida en una ampolla de vidrio Pyrex, que conectaba con un sistema de

vacío, que mantenía la presión por debajo de $1* 10^{-3}$ Torr. Para elevar la temperatura de la muestra, se introdujo la ampolla en la mufla tubular y se programó una rampa de calentamiento de 1 ºC/min hasta llegar a los 250 ºC, esta temperatura se mantuvo durante 4 horas con vacío constante. Después se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, donde la ampolla fue retirada de la mufla y desconectada del sistema de vacío, para ser empacada en el rotor de óxido de zirconio con un diámetro de 4 mm.

1.6. Difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos-X (DRX) se emplearon en la determinación del sistema cristalino, grupo espacial y las constantes de la celda unidad. La muestra se pulverizó en un mortero de ágata y la adquisición de los datos se realizó a pasos en el rango de 2θ 3,5-70º y pasos de 0,01526°. Las reflexiones fueron indexadas usando el programa DICVOL06 (Boultif & Louër, 2004). El grupo espacial y los parámetros de la celda unidad fueron encontrados y refinados con el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993).

La dimensión de la celda unidad fue determinada con el método estándar ASTM D3942 – 03, el procedimiento únicamente se puede aplicar para encontrar la longitud de la celda unitaria de las zeolitas que tienen la estructura cristalina faujacita e incluye las zeolitas sintéticas X y Y (“Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite,” 2013). El número máximo de sitios ácidos de Brönsted por gramo de zeolita fue calculado usando como referencia la celda unidad de la zeolita sintética faujacita, que solo contenía el catión de sodio y de fórmula $|(Na^{+})_{58}(H_2O)_{240}|[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$ con un peso de 17118,74 g/mol.

1.7. Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (ssNMR)

Los espectros de ssNMR se adquirieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AscendWB 400 MHz (9,4T) y en la Tabla 1 se muestran las condiciones experimentales en las cuales fueron adquiridos los espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido, el MAS fue calibrado con KBr a 54,736º, y en los puntos 3.5.1 a 3.5.6 se describen dichas secuencias de pulsos.

Tabla 1.
Condiciones y parámetros empleados para adquirir los diferentes espectros de NMR.

Experimento	Secuencia de pulsos	MAS (kHz)	Diámetro del rotor	Número de barridas	Pulso de RF grados
^{1}H	onepulse	14	4 mm	128	90
^{29}Si	onepulse	10	4 mm	16.384	90
^{27}Al	zgig30	10	4 mm	4.096	30
^{1}H-^{31}P Hetcor	lghetfq	10	4 mm	64	90
^{31}P	zgig30	10	4 mm	458	30

El procesamiento de los espectros se realizó utilizando el software TOPSPIN® 3.5. Para los espectros 1D se realizó transformada de Fourier a la FID, ajuste manual de fase (0 y 1) y ajuste manual de línea base. Para los espectros 2D el procesamiento inició con la transformada de Fourier en F1 y F2, ajuste automático de las fases y de la línea base. Después de procesado el espectro se realizó la de convolución de las señales, para los espectros de

^{29}Si MAS NMR se empleó funciones gaussianas y para los espectros de ^{1}H y ^{27}Al se emplearon una mezcla de lorentzianas/gaussianas.

1.7.1. ^{1}H MAS NMR.

^{1}H MAS NMR proporciona información estructural acerca de los diferentes grupos hidroxilo y puede cuantificar la acidez de Brönsted y Lewis. Las muestras se introdujeron en rotores de ZrO_2 de 4 mm de diámetro. El espectro fue adquirido a la correspondiente frecuencia de Larmor de los hidrógenos presentes en las zeolitas con los parámetros; plw1: fuerza del pulso en watt; p1: duración del pulso de excitación en microsegundos, d1: el tiempo de retraso en unidades de segundo que son típicamente empleados y se muestran en la Figura 2 (Bohlmann & Michel, 2001; Z. Yu et al., 2010).

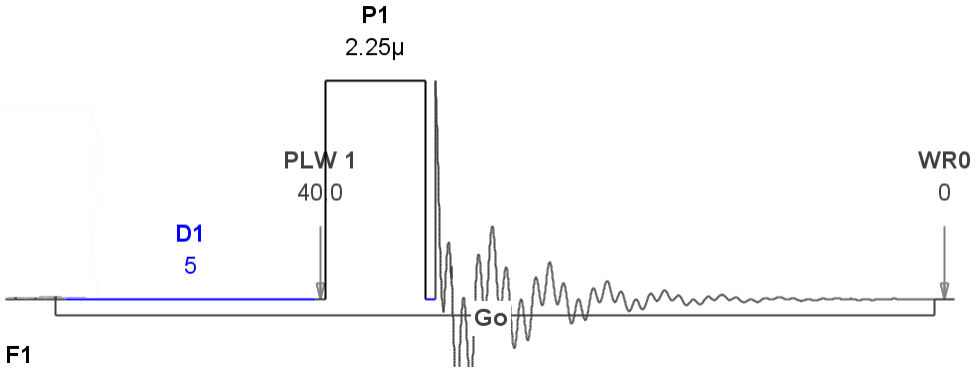


Figura 2. Pulso de radiofrecuencia empleado para la excitación del núcleo ^{1}H.

1.7.1.1. Cuantificación de los grupos hidroxilos. La concentración de los grupos hidroxilos fue determinada con el área bajo la curva de las diferentes señales obtenida por deconvolución y empleando como patrón Octakis(trimetilsiloxi)silsesquioxano Q8M8. La concentración fue calculada empleando la Ecuación 1 (Wider & Dreier, 2006):

$$\boldsymbol{C_{desc}} = \boldsymbol{F} \times \frac{\boldsymbol{C_{ref}} * \boldsymbol{A_{desc}}}{\boldsymbol{A_{ref}} * \boldsymbol{m_{muestra}}} \times \mathbf{10^3} \left(\frac{\mathrm{m}\boldsymbol{mol}}{\boldsymbol{g}}\right) \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde los subíndices desc y ref, significan desconocido y referencia respectivamente. A es el valor del área bajo la curva obtenido por la deconvolución o integral, C es la concentración, m es la masa de la muestra y F es un factor de corrección en los casos donde existen diferencias experimentales, como la ganancia del receptor y el número de barridas.

1.7.2. ^{29}Si MAS NMR.

Con los resultados de ^{29}Si MAS NMR se evaluó la cristalinidad de la zeolita y se determinó la relación SiO_2/Al_2O_3 que es un factor importante para la estabilidad y eficacia del catalizador. Para los espectros de ^{29}Si se utilizó la secuencia de pulsos one pulse descrita Figura 3 es la configuración tradicional de estos experimentos en condiciones de MAS. El parámetro plw1 es la potencia del pulso en watts, p1 es la duración del pulso de excitación en µs y d1 es el tiempo de repetición del pulso en segundos. El intervalo entre el tiempo de relajación y el pulso de radio frecuencia fue optimizado durante la aplicación de la secuencia de pulsos. Los espectros fueron tomados a 25 ºC con 16.384 barridas (Z. Yu et al., 2010).

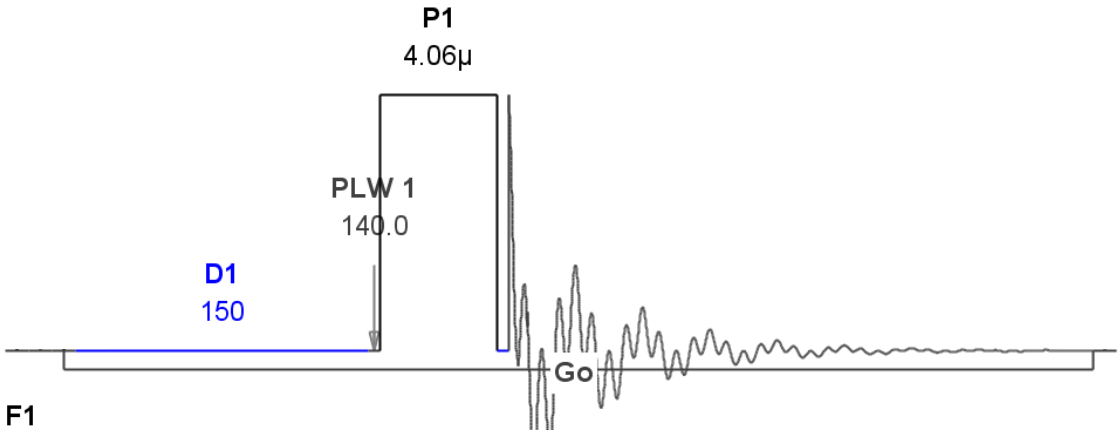


Figura 3. Secuencia de pulsos de radiofrecuencia empleado para la excitación del núcleo de ^{29}Si.

1.7.2.1. Determinación de la relación SiO_2/Al_2O_3. La relación SiO_2/Al_2O_3 estructural en las zeolitas se determinó directamente del espectro one-pulse de ^{29}Si MAS usando la Ecuación 2 (J Duer, 2002, pp. 442–445):

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{2\sum_{n=0}^{4} A_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^{4} \frac{n}{4} A_{Si(nAl)}} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde, A indica el área de la señal normalizada obtenida por medio de la deconvolución con formas de Gaussianas y n significa el número de aluminios en la segunda esfera de coordinación del silicio.

1.7.3. ^{27}Al MAS NMR.

Los experimentos de ^{27}Al MAS NMR determinan el cambio de coordinación del aluminio a medida que se aumenta la desaluminación de las zeolitas (Millot & Man, 2002). Los

experimentos ^{27}Al zgig30 fueron adquiridos a 10 kHz con un pulso de π/2 y una duración de 5 µs, el tiempo de reciclado fue de 1 s como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. En el canal F1 se observa el pulso pl1 que es empleado para excitar los núcleos de ^{27}Al y el canal F2 se emplea para desacoplar los protones con el pulso pl12 a 90º.

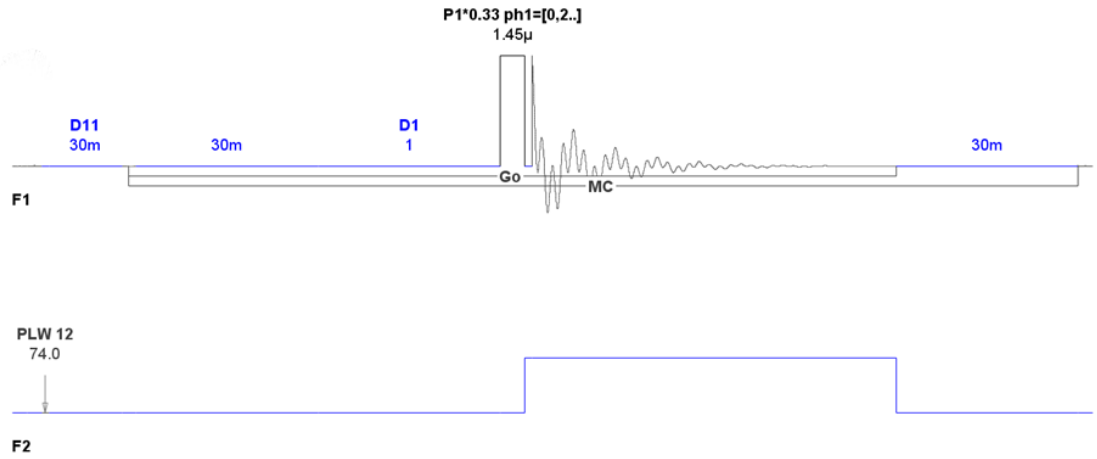


Figura 4. Secuencia de pulsos zgig30 empleada en el experimento ^{27}Al NMR en condiciones de MAS.

1.7.4. ^{27}Al MQ MAS NMR.

Los estudios por ^{27}Al 3Q-MAS detallan las especies de aluminio presentes en las zeolitas debido a las mejoras en la sensibilidad que ofrecen los experimentos 2D y especifican el desplazamiento químico isotrópico y la constante de acoplamiento cuadrupolar (Millot & Man, 2002). Las muestras fueron deshidratadas a 250 ºC (1,5 ºC/min) durante 4 horas y se introdujeron en rotores de ZrO_2 de 4mm de diámetro. Los experimentos triple quantum MAS (3Q-MAS) fueron obtenidos con una velocidad de 10 kHz para el MAS y con Z-filtering. En

la Figura 5 se representan las secuencias de pulsos, donde el pulso 1 (p1) es de excitación y el pulso 2 (p2) es de conversión con una potencia de 250 watts. El tiempo de excitación para p1 y p2 fue optimizado a 3,5 y 1,2 µs respectivamente.

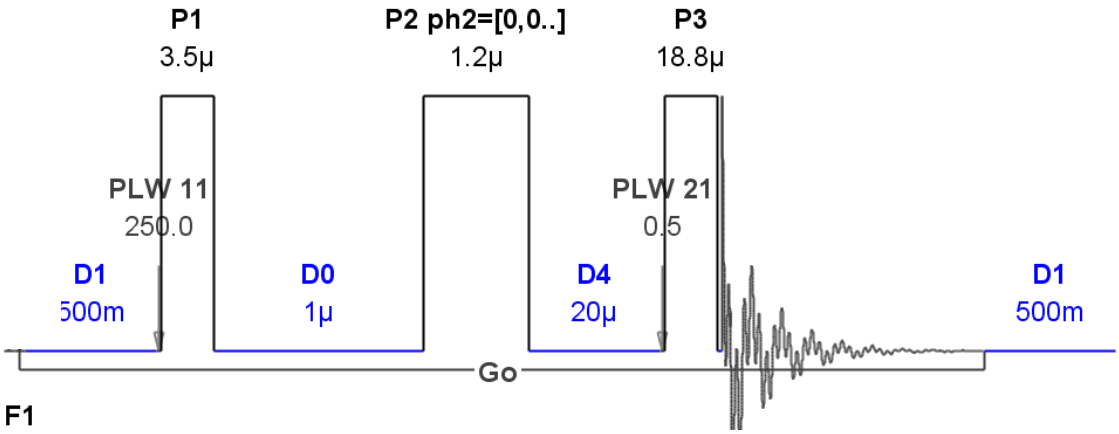


Figura 5. Secuencia de pulsos del experimento 3Q con Z-Filter en condiciones de MAS.

El tercer pulso (p3), es un pulso selectivo con una potencia de 0,5 watts y tiene una duración de 18,8 µs. Un total de 256 barridas fueron empleadas con un tiempo de reciclado (d1) de 1 s. El procesamiento de datos incluye el zero filling, ajuste de fase, línea base y shearing. El cálculo del corrimiento químico isotrópico, la constante cuadrupolar y el parámetro de asimetría se hizo mediante la Ecuación 3 y Ecuación 4.

$$\delta_{ISO} = \frac{17\delta_{F1} + 10\delta_{F2}}{27} \qquad \text{Ecuación 3}$$

$$P_Q = C_Q\sqrt{1 + \frac{n^2}{3}} = \left(\frac{17}{162000} v_L^2(\delta_{F1} - \delta_{F2})\right)^{1/2} \qquad \text{Ecuación 4}$$

Donde δ_{ISO} es el desplazamiento químico isotrópico, δ_{F1} y δ_{F2} son los desplazamientos químicos en los respectivos ejes, P_Q es el producto cuadrupolar o la función donde se

encuentran los parámetros cuadrupolares, C_Q es la constante de acoplamiento cuadrupolar, *n* es el parámetro de asimetría y ν_L es la frecuencia de Larmor del aluminio (Omegna, van Bokhoven, & Prins, 2003).

1.7.5. ^{31}P MAS NMR

Después de introducir la zeolita con la fosfina adsorbida dentro del rotor, se inició inmediatamente la adquisición del espectro empleando la secuencia zgig30 con el ángulo mágico de giro. La secuencia de pulsos se muestra en el Figura 6, donde el pulso 1 (p1) de 30º, es empleado para la excitación del ^{31}P en el canal F1 y el pulso 2 se empleó para desacoplar los protones en el canal F2. El tiempo de reciclado (d1) es de 60 s y el compuesto de referencia fue el Na_2HPO_4 (Andreev & Livadaris, 2017; Kao, Yu, & Yeh, 2002).

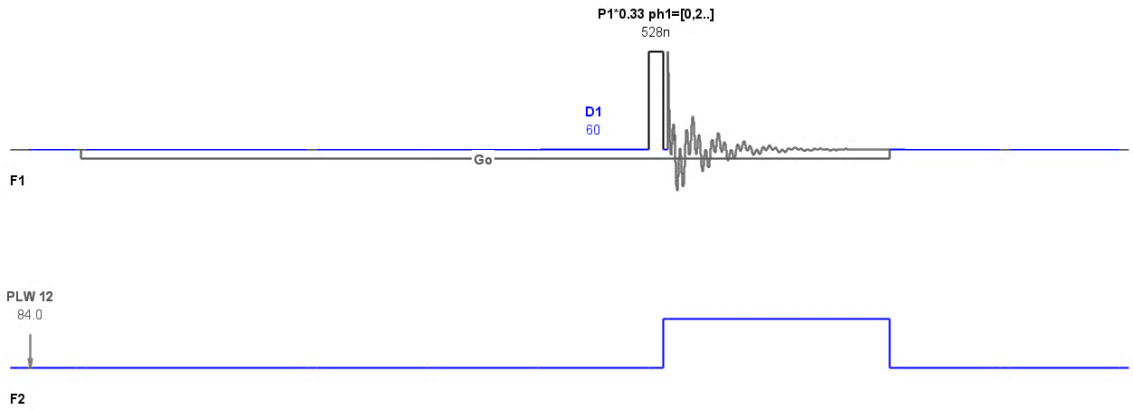


Figura 6. Secuencia de pulsos zgig30 empleada para la cuantificación del ^{31}P.

1.7.6. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR

La interacción entre la fosfina y el sitio ácido se determina por experimentos ^{1}H-^{31}P HETCOR MAS NMR. El experimento Frequency Switched Lee Goldburg Heteronuclear Correlation (FSLG HETCOR) correlaciona los desplazamientos químicos del ^{1}H con los corrimientos químicos de los núcleos ^{31}P. El experimento proporciona una excelente resolución en la dimensión indirecta ^{1}H. El programa de pulsos FSLG HETCOR consta de 3 elementos básicos, la secuencia de desacoplamiento homonuclear durante la cual evolucionan los desplazamientos químicos ^{1}H. La secuencia de polarización cruzada, donde la magnetización del espín del ^{1}H se transfiere a través del espacio al espín del ^{31}P, seguido de la observación del espín ^{31}P bajo el desacoplamiento de los protones. En el Figura 7 se muestra la secuencia de pulsos empleada, donde el canal F2 se utiliza para excitar y desacoplar los protones con una serie de pulsos de 90º y 180º, y se transfiere la polarización de los núcleos de ^{1}H al ^{31}P. En el canal F1 se observa el pulso p15 que es un pulso de contacto (corto) entre los núcleos de ^{1}H y ^{31}P.

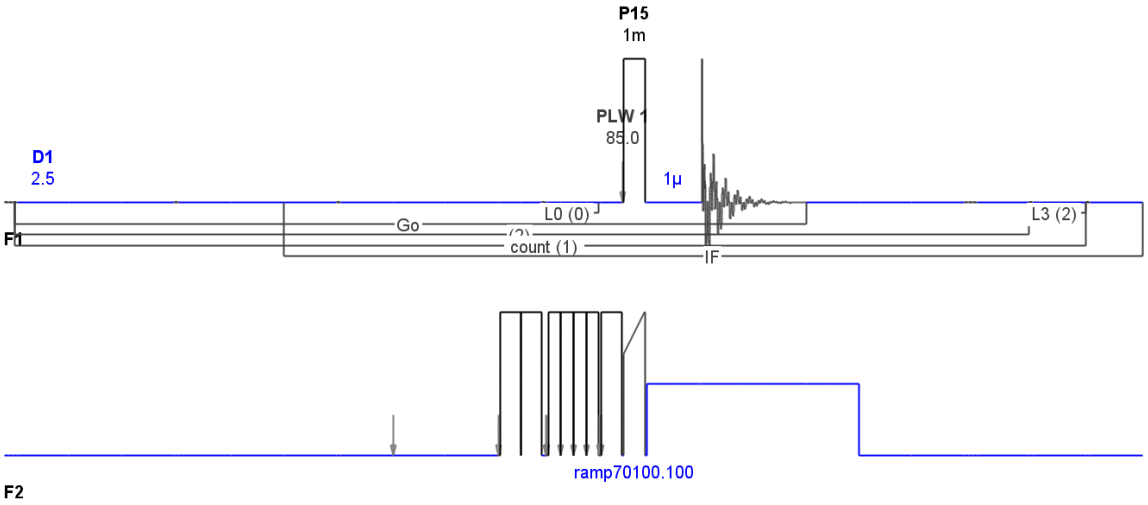


Figura 7. Secuencia de pulsos para el experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR

1.8. Adsorción y desorción de Trimetilfosfina

El proceso típico de adsorción de TMP en sólidos ácidos se ilustra en la Figura 8. Antes de la adsorción de la molécula sonda, las muestras fueron deshidratadas a 250 ºC (1 ºC/min) durante 4 horas y después se absorbió la TMP (Sigma-Aldrich, 97%, diámetro cinético 5,5 Å) desde la fase líquida, dentro de una línea de vacío con un tiempo de contacto de 20 min a 150 ºC (Zheng, Liu, & Deng, 2017). Seguidamente, cuando la muestra alcanzó la temperatura ambiente se dejó en vacío durante 20 min para eliminar el exceso de fosfina, después fue empacada en el rotor de ZrO_2 de 4 mm de diámetro y se introdujo en el espectrómetro para adquirir el espectro (Kao et al., 2002).

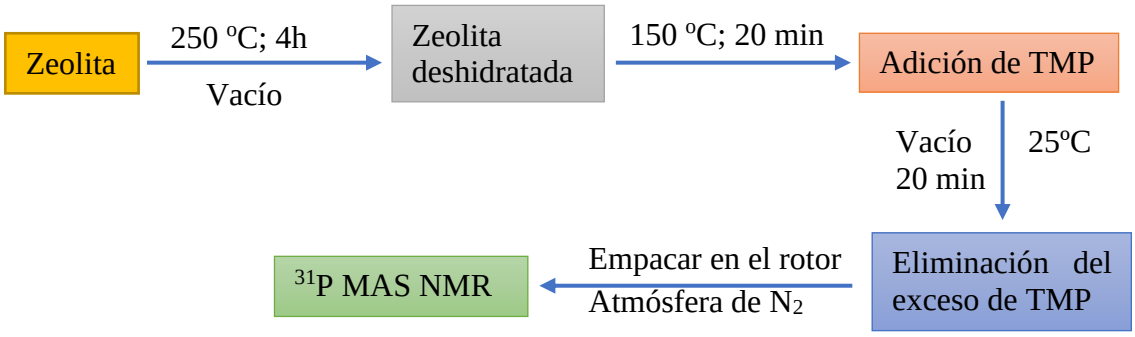


Figura 8. Diagrama del procedimiento estándar para la adsorción de TMP.

En los experimentos de desorción las muestras fueron tratadas como se ilustra en la Figura 9, la fosfina fue adsorbida por la zeolita CBV 400 a temperatura ambiente y se empleó la metodología que se indicó anteriormente. Después, se inició el calentamiento con vacío constante hasta que alcanzó la temperatura de desorción deseada y se dejó a esta temperatura durante 15 min. Cuando la muestra llegó a temperatura ambiente se retiró el vacío y se empacó en el rotor de ZrO_2 de 4 mm. El rango de temperatura de desorción analizado fue de 60 ºC hasta 340 ºC, con incrementos de 40 ºC y debido a la cantidad de experimentos solo se exponen los resultados más significativos.

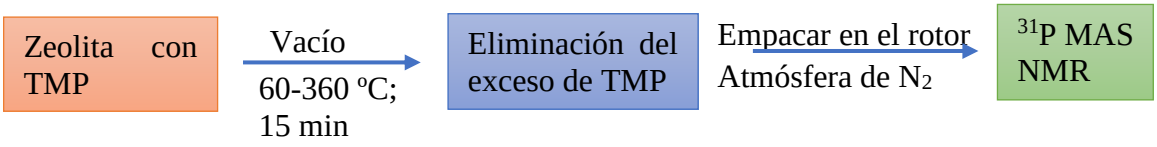


Figura 9. Procedimiento de desorción de la TMP a diferentes temperaturas.

1.9. Adsorción de óxido de trifenilfosfina

La adición del óxido de trifenilfosfina (TPPO) en 1 g de zeolita deshidratada (250 ºC, 4 horas) se muestra en la Figura 10, el procedimiento se realizó en una guantera con atmósfera de N_2 que mantenía la zeolita y la TPPO libre de humedad. Primero se disolvió la TPPO en tetrahidrofurano anhidro (THF), se tomó 0,07 mmol de TPPO y se disolvieron en 1 ml de THF y seguidamente se adicionó a la zeolita deshidratada contenida en un capilar. Posteriormente, la muestra (TPPO + Zeolita) se agitó en Vortex durante 2 h y se calentó a 76 ºC (1 ºC/min) hasta evacuar el solvente e inmediatamente se calentó a 150 ºC durante 1 h, dejándose enfriar hasta temperatura ambiente para ser empacada en los rotores de ZrO_2.

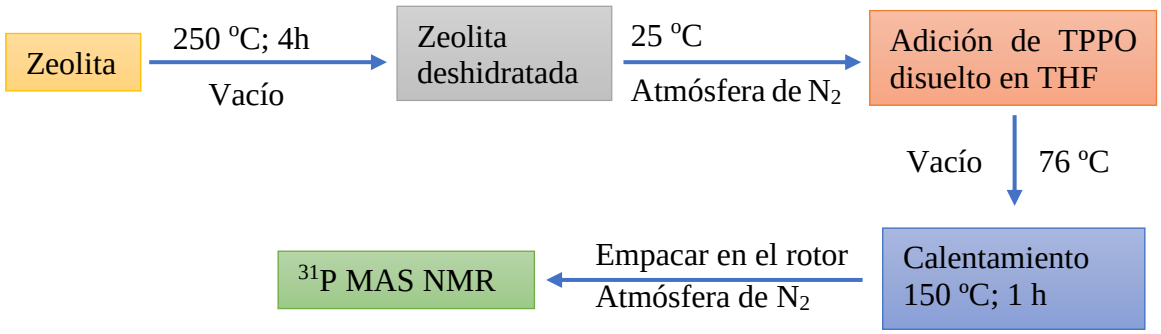


Figura 10. Procedimiento típico para la adsorción de TPPO en la superficie externa de las zeolitas.

Resultados y Discusión

1.10. Tratamiento hidrotérmico

El tratamiento hidrotérmico fue realizado para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades catalíticas de la zeolita, sin afectar significativamente su cristalinidad. Después de realizado el proceso hidrotérmico se consiguió un catalizador estable a diferentes temperaturas, con una disminución leve de la cristalinidad y un aumento de la relación SiO_2/Al_2O_3 revelando que los sitios ácidos de Brönsted en la zeolita disminuyen por pérdida del aluminio perteneciente a la red cristalina. Si hacemos referencia a la muestra CBV 400 que cuenta con 46 aluminios por celda unidad, donde el tratamiento hidrotérmico eliminó 5 aluminios de la red, obteniendo la zeolita HT 600 que contiene 41 aluminios por celda unidad. El mecanismo de la eliminación del aluminio estructural y la formación de EFAl se muestra en la Figura 11.

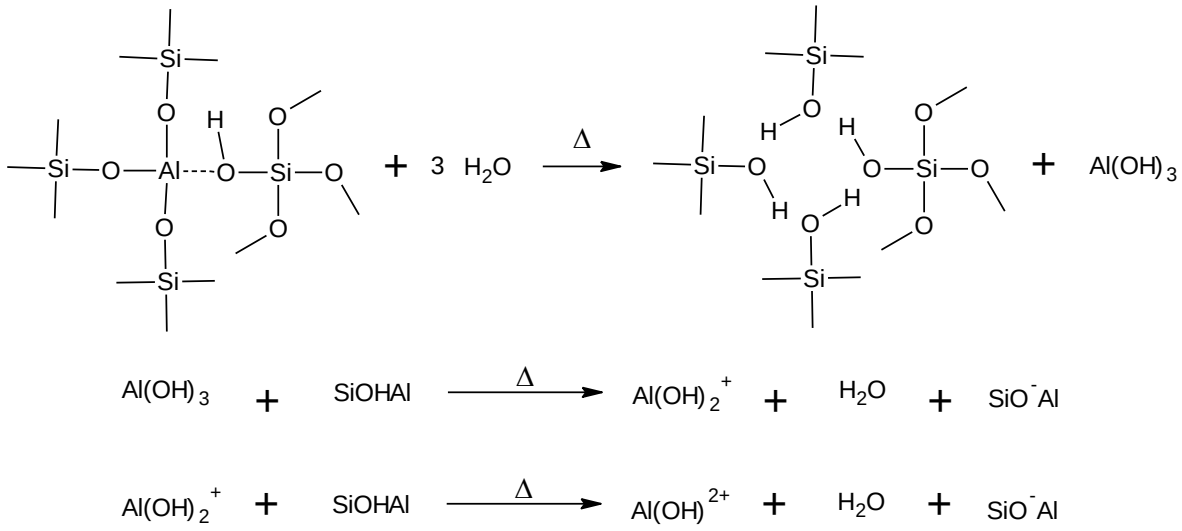


Figura 11. Eliminación de los átomos de Al con coordinación tetraédrica de las zeolitas. Adaptado de (Beyerlein & McVicker, 2001; Z. Yu et al., 2010).

Después de la eliminación del Al estructural, las vacantes son ocupadas con átomos de Si que migran desde la estructura colapsada (durante el tratamiento hidrotérmico) a altas temperaturas de vapor hacia las vacantes tetraédricas del marco cristalino restante y mediante el llenado de ellos, aumenta la estabilidad de la estructura. Si no se produce esta "curación", las señales cristalinas de la zeolita se transformarían en una señal amorfa predominante y observable en ^{29}Si MAS NMR.

En estudios anteriores observaron que las unidades de sodalita se destruyen durante la desaluminización hidrotérmica, llevando a la formación de un sistema de poro secundario o mesoporosidad en el rango de 5 a 50 nm. Por lo tanto, el tratamiento hidrotérmico realizado causó un decrecimiento en el área superficial y un ligero aumento en el volumen de

mesoporos (Agudelo et al., 2014). En las regiones donde se creó una gran concentración de mesoporos, estos se unen para generar canales ricos en especies de Al no estructural (Z. Yu et al., 2010).

Las muestras empleadas en esta investigación fueron nombradas según la temperatura (en grados centígrados) que fueron tratadas hidrotérmicamente, porque el contenido de Al, la acidez y las propiedades catalíticas de las zeolitas están fuertemente influenciadas por el tratamiento hidrotérmico. El aumento de la relación SiO_2/Al_2O_3 de las muestras se modificó mediante el tratamiento hidrotérmico que consiste dos pasos: en primer lugar, la eliminación del Al estructural y, en segundo lugar, la curación de las fallas de la red por unidades de silicato (Salman et al., 2006). La cantidad de sitios ácidos débiles y fuertes de la zeolita se reduce significativamente con el hidrotratamiento y la disminución en la concentración de sitios ácidos se atribuye principalmente a la desaluminación de la zeolita, cuyo grado depende de la severidad del tratamiento. Los diversos tratamientos hidrotérmicos realizados provocan cambios significativos en la cristalinidad de las zeolitas HY, modificando el diámetro de los canales y el área superficial. En los procesos realizados a temperaturas de 400 ºC y 600 ºC (muestras CBV 400 y HT 600) el diámetro de poro es más pequeños, mientras que a 760 ºC los poros en las zeolitas son más grandes, permitiendo que los sustratos voluminosos puedan acceder más fácil a los sitios ácidos. En los catalizadores tratados a 400 y 600 ºC, la desaluminación del marco se produce con la aparición de diferentes especies no estructurales y con el aumento del tiempo en el tratamiento hidrotérmico se logra obtener la relación SiO_2/Al_2O_3 requerida por el usuario, consiguiendo catalizadores hechos a medida para diferentes aplicaciones.

En la muestra CBV 712 que fue tratada hidrotérmicamente a 712 ºC, se observa que la relación SiO_2/Al_2O_3 aumenta hasta 12, conservando su cristalinidad. Se alcanzó un efecto óptimo, porque se disminuye el contenido de aluminio en la red cristalina hasta en un 46% y se conserva la cristalinidad. Para obtener la muestra CBV 760 la temperatura del tratamiento hidrotérmico aumentó hasta los 760 ºC, se logra generar una amorfización parcial, llegando a una relación SiO_2/Al_2O_3 igual a 62 con una gran cantidad de defectos superficiales, como se observa en la zeolita CBV 760 y se debe a la temperatura en la cual se realizó el tratamiento hidrotérmico. En las muestras que han sido hidrotérmicamente tratadas a temperaturas mayores a 700 ºC, se encontró que la presencia de especies extrared es menor y se puede predecir que el tratamiento hidrotérmico a temperaturas mayores de 760 ºC puede generar el colapso de la estructura cristalina, debido a que la velocidad de reacción en la curación es menor a la velocidad de desaluminación. Por ello, la muestra CBV 760 conserva una baja cristalinidad. Se debe resaltar que se presenta un descenso indeseado de la superficie del material y en la cristalinidad con el HT a 600 ºC. Por ello, se propone evitar la pérdida de sus propiedades modificando el tratamiento hidrotérmico para permitir una "curación" más efectiva de la estructura durante este proceso. Se puede concluir que el grado de desaluminación es mayor cuanto mayor es la temperatura seleccionada y en ese sentido, se observó que el cambio en la estructura de las zeolitas HY dentro del rango de temperaturas empleado, fue la desaluminación sin generar la destrucción estructural de los catalizadores.

La naturaleza de las especies EFAl no es completamente conocida, pero se postulan los cationes oxo-aluminio tales como $AlOH^{2+}$ y $Al(OH)_2^{+}$ y algunos compuestos neutros como

$Al(OH)_3$. La distribución de cationes después de la eliminación parcial de aluminio depende del método de desaluminación y por lo tanto se encontró que el tratamiento hidrotérmico no retira homogéneamente el Al en toda la muestra. Lo que indica que el agente desaluminizador actúa efectivamente solo sobre un volumen parcial del material tratado y la distribución del aluminio no es uniforme. Por ello, los experimentos de microfluorescencia no arrojaron los resultados esperados (Chatterjee, 2010).

Las especies tetraédricas EFAl $AlOH^{2+}$ está formada por la eliminación de una molécula de agua entre SiOHAl y $Al(OH)_2^+$, que contribuye a la señal de 55 ppm en los experimentos de ^{27}Al MAS NMR (Figura 12, derecha). La especie $AlOH^{2+}$ en muestras deshidratadas, es localizada cerca del anillo de cuatro miembros y se coordina con cuatro átomos de oxígeno estructural, justificando la aparición de la señal a aproximadamente 35 ppm del ^{27}Al EFAl (Figura 12, izquierda). Después de la adsorción de una molécula de agua, la especie $AlOH^{2+}$ se aleja del centro del anillo de cuatro miembros, pero todavía está coordinada con dos átomos de oxígeno del cristal. En este caso, la coordinación de la especie $AlOH^{2+}$ se vuelve tetraédrica como se muestra en la Figura 12. De manera similar y con base en los resultados de RMN, concluimos que la especie de EFAl hexacoordinado e hidratado, como $Al(OH)_3*3H_2O$, pueden contribuir a la señal a 0 ppm. Para las otras dos especies EFAl, $Al(OH)_3$ y $Al(OH)_2^+$, la adsorción de moléculas de agua cambia el número de coordinación de cuatro a seis y cinco, respectivamente. (Z. Yu et al., 2010).

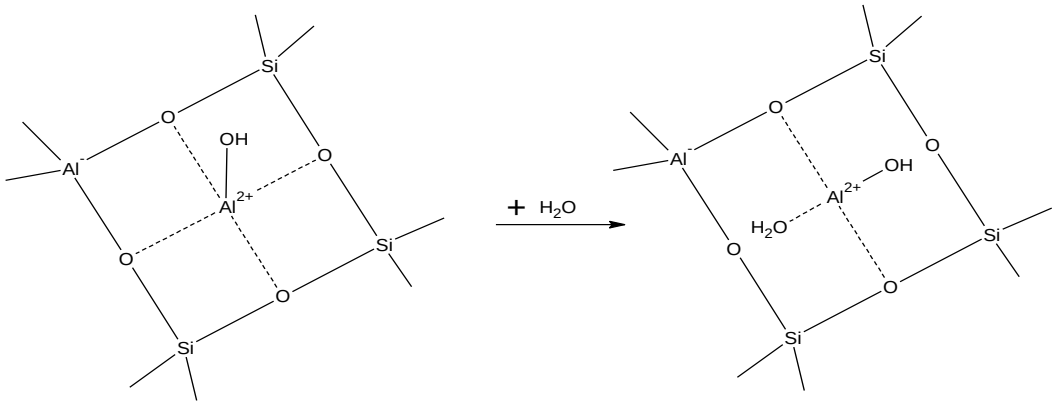


Figura 12. Geometría pentacoordinada de la especie $AlOH^{2+}$(izquierda) y $AlOH^{2+}$+ H_2O (derecha) tetracoordinada con dos átomos de oxígeno de la estructura. Adaptado de Yu et al., (2010).

1.11. Tratamiento químico

Los cambios en la coordinación del Al se comprobaron con los experimentos de ^{27}Al MAS NMR que fueron fundamentales para determinar las diferencias en la intensidad de la señal del Al estructural. Por ello, se usó un tratamiento químico suave con la sal Na_2H_2-EDTA*$2H_2O$ (EDTA) para eliminar el EFAl de las zeolitas. Al comparar la muestra modificada EDTA 600 contra la HT 600, no se observaron diferencias en la intensidad de la señal asignada al aluminio (IV) estructural. Con base en los resultados de NMR podemos afirmar que las propiedades de la zeolita cambian significativamente debido a la remoción de las especies extrared que se encuentran bloqueando los canales del catalizador y consecuentemente, el aumento de la concentración de los sitios ácidos de Brönsted accesibles a moléculas sonda.

El mecanismo de eliminación de especies extrared por el Na_2H_2-EDTA es desconocido, pero diferentes autores reportan la eliminación de las EFAl por lixiviación ácida (Gola et al., 2000). Por lo tanto, está confirmado que la eliminación de las especies extrared se lleva a cabo por tratamiento de las muestras con ácido, y se debe investigar si los procesos de quelación o intercambio catiónico son más efectivos para la eliminación de las EFAl. El reactivo Na_2H_2-EDTA es eficaz en la eliminación de EFAL porque puede actuar como ácido en el proceso de lixiviación, como agente quelante e intercambiar iones Na^+ por EFAl, que son los tres posibles mecanismos que se tienen para la eliminación de las especies extrared. También se debe resaltar que el sistema de mesoporos formados en la zeolita durante el tratamiento hidrotérmico (microporos con un tamaño de 10 nm) se puede incrementar a 20 nm debido al tratamiento químico con la sal disódica del EDTA (Tao, Kanoh, Abrams, & Kaneko, 2006). El aumento de la micro y meso porosidad debido al tratamiento con Na_2H_2-EDTA, se atribuyó a la eliminación de especies extra-red que bloqueaba el sistema de poros y se recomienda realizar experimentos con diferentes tipos de ácidos y agentes quelantes como la etilendiamina para confirmar el mecanismo de eliminación de las EFAl.

1.12. Difracción de rayos X

La técnica fue usada para la identificación del sistema cristalino (cúbico), la celda unidad y el grupo espacial de la zeolita (F d -3 m), e indirectamente se empleó para determinar el contenido de sitios ácidos en la estructura y su relación SiO_2/Al_2O_3. Las reflexiones usadas para determinar la dimensión de la celda unidad se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.
Reflexiones usadas para el cálculo de la dimensión de la celda unidad.

Muestra	CBV400		CBV712		HT 600	
Reflexiones [2θ]		23,775		24,128		23,817
	58,069	27,193	58,96	27,542	58,711	27,237
	56,068	27,921	56,428	28,274	56,166	27,972
	52,749	30,918	54,633	31,275	52,82	30,965

Con base en la longitud de los enlaces de Si-O (1,61 Å) que son un poco más cortos que los enlaces Al-O (1,75 Å), se establece que el aumento de aluminio en la red cristalina incrementa el tamaño de la celda unidad de las zeolitas (Baur, 1964). Este comportamiento se puede observar en la Tabla 3. Los experimentos de XRD también se emplearon para determinar el contenido de aluminio en la red cristalina con la aproximación semiempírica de V. Jorik (Jorik, 1993) (Ecuación 5) que fue desarrollada para las zeolitas sintetizadas con el catión nominal de sodio:

$$NAl_F = 101{,}202\left(\frac{a_o}{0{,}9966} - 24{,}2115\right) \qquad \text{Ecuación 5}$$

El contenido de aluminio en la celda unidad (u.c.) de las zeolitas se corrobora con los resultados mostrados en la *Tabla 3*Tabla *3*.. Se encontró que la zeolita CBV 400 (SiO_2/Al_2O_3 = 5,1) tiene la u.c. 0,21 Å más grande que la CBV 712 (SiO_2/Al_2O_3 = 12) que posee una celda unidad de 24,537 Å. La muestra HT 600 (SiO_2/Al_2O_3 = 6,2) con un diámetro de u.c. igual a 24,372 Å tiene 0,05 Å menos por u.c. que la CBV 400 y se demuestra que la zeolita con más contenido de aluminio en la red cristalina es la que tiene la u.c. más grande. Se puede concluir que el cambio en la longitud de la celda unidad es significativo, ya que para cambiar de

zeolita HY a USY la reducción en la celda unidad es de tan solo 0,2 Å (Beyerlein & McVicker, 2001).

Tabla 3.
Caracterización de las zeolitas y determinación del aluminio estructural por u.c.

Zeolita	**a_0 [Å]**	***NAl_F**	****SiO_2/Al_2O_3**	**Sitios ácidos estructurales [mmol/g de zeolita]**
CBV 400	24,586	46	6,4	2,78
HT 600	24,537	41	7,4	2,52
CBV 712	24,372	25	13,4	1,62

*Relación NAl_F determinado con la ecuación (1) de V. Jorik.
**El cálculo se realizó con base en una celda perfecta de $N_{Al} + N_{Si} = 192$.

Sin embargo, es difícil determinar la cantidad de aluminio en la red, porque las zeolitas tienden a hidratarse fácilmente y a liberar el aluminio de la red con los tratamientos térmicos empleados para deshidratar las muestras. Estos resultados nos permitieron estimar el contenido de aluminio estructural en las zeolitas y se obtiene una aproximación al máximo de los sitios ácidos de Brönsted presentes en las estructuras cristalinas.

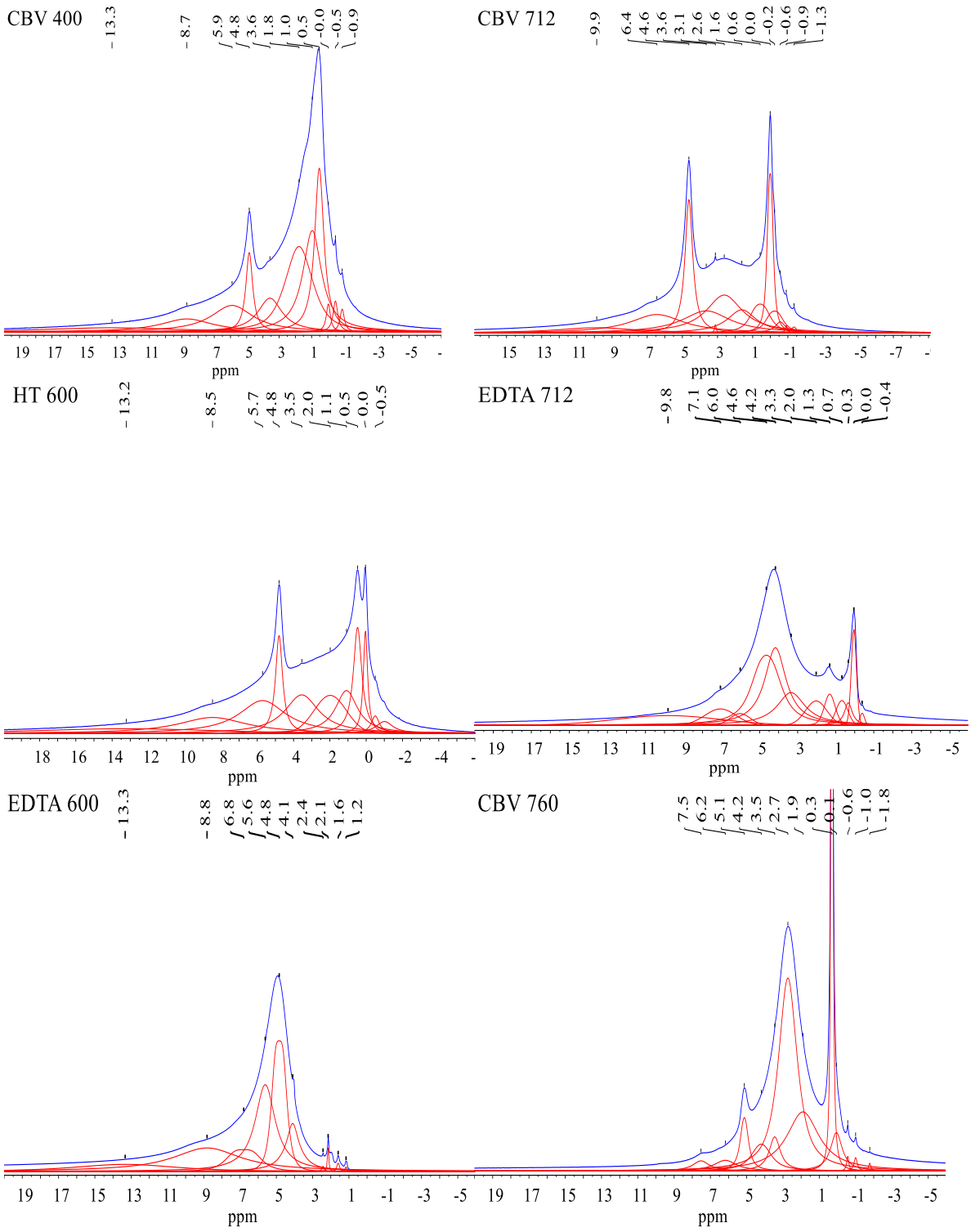
1.13. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido

1.13.1. ^{1}H MAS NMR

La espectroscopía de ^{1}H MAS NMR fue aplicada en la investigación de los sitios ácidos de Brönsted y para obtener información de los grupos hidroxilos presentes en la estructura de la

zeolita. Las zeolitas son materiales hidrofílicos que absorben rápidamente agua del medio ambiente y consecuentemente los desplazamientos químicos de los protones pertenecientes a la estructura del catalizador no son identificables, por el solapamiento entre las señales de los grupos hidroxilos con la del agua absorbida. Por ello, la caracterización de los grupos hidroxilos obligaban la deshidratación y la conservación de las muestras en atmosfera inerte de N_2 (Mafra et al., 2012).

Los espectros de ^{1}H MAS NMR de las zeolitas Y deshidratadas, muestran corrimientos químicos característicos de los grupos hidroxilos y se exponen en la Figura 13. Los sitios ácidos de Brönsted se encuentran en el rango de 3,6 a 5,2 ppm, en principio los δ^1H de 3,6–4,3 ppm corresponde a los sitios ácidos localizados en la supercaja y el δ^1H entre 4,6–5,2 ppm se encuentran localizados en pequeñas cajas de sodalita y poseen mayor fuerza ácida debido a su desplazamiento químico. El mayor corrimiento químico de esta segunda especie se debe a la interacción a través de enlaces de hidrógeno con oxígenos de la estructura. Incluso se encontró que los grupos SiOH en zeolitas sintéticas son ácidos débiles y aparecen a desplazamientos químicos más altos (δ^1H de 10–16 ppm) que los sitios de Brönsted, debido a la formación de un puente de hidrógeno con un oxígeno estructural (Mafra et al., 2012).


CBV 400
CBV 712
HT 600
EDTA 712
EDTA 600
CBV 760
ppm

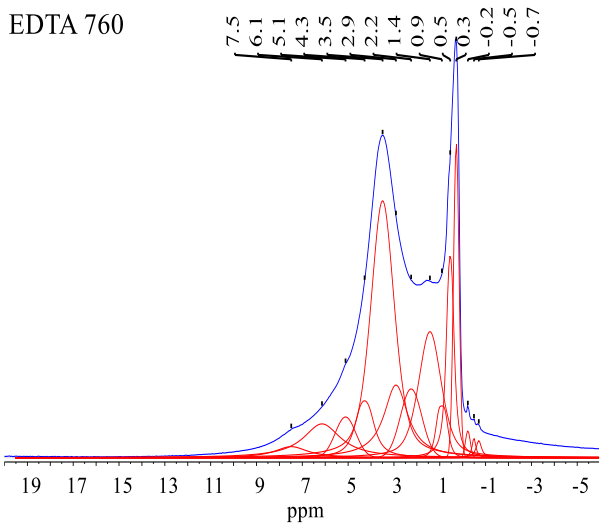


Figura 13. Espectros ^{1}H MAS NMR de las zeolitas analizadas.

Las trazas de NH_4 se observan a ~6,8 ppm (Figura 13, CBV 712), que son causadas por una calcinación incompleta durante la transformación de la zeolita NH_4-Y a la forma ácida H-Y. Se observa en las muestras CBV 400, HT 600 y EDTA 600 trazas del tratamiento orgánico, como resultado del proceso de pre-desaluminización realizado para la venta comercial de los catalizadores, estas señales se observan en la Figura 13 en el rango de 8,5 – 9,0 ppm (Andreev & Livadaris, 2017). Los corrimientos químicos para los grupos metal-OH se han observado entre -0,5-0,5 ppm, los cuales pueden ser NaOH y AlOH en cavidades grandes de zeolitas deshidratadas (Jiang, Huang, Dai, & Hunger, 2011).

Mientras que las señales de los grupos SiOH aislados en todos los espectros se observan entre 1,3-2,2 ppm y la presencia de grupos silanol interaccionando con átomos vecinos de oxígeno se estableció en la señal de ~6 ppm (Hunger, 2010; Pág. 24). La asignación de la señal con un δ^{1}H de 6 ppm es ampliamente discutida, algunos autores la asignan al amonio residual que fue introducido durante la síntesis, otros argumentan que es otro tipo de sitio

ácido de Brönsted para las zeolitas y algunos experimentos indican que esta resonancia puede ser originada por moléculas de agua absorbidas en los sitios ácidos de Lewis y su comportamiento sería como un sitio ácido de Brönsted, afectado por interacciones electrostáticas con la estructura de la zeolita (Ma, Deng, Fu, Han, & Bao, 2001).

En los espectros ^{1}H MAS NMR de las zeolitas analizadas se observa el δ^{1}H entre 2,4-3,6 ppm y se tribuye a los grupos hidroxilos de las especies de aluminio extrared (EFAl). Además, las resonancias de estos grupos indican que se encuentran ubicadas en pequeñas cavidades como las cajas de sodalita o en la supercaja (Hunger, 2010). En la Tabla 4 se presenta el resumen de los corrimientos químicos de los diferentes grupos hidroxilos encontrados en las muestras analizadas. La resonancia de los sitios ácidos de Brönsted en las muestras de zeolita se encuentran en el rango de 3,6–5,2 ppm y la fuerza del sitio ácido es mayor cuando el desplazamiento químico se corre hacia campo bajo debido a la polarización del enlace OH.

Al comparar los δ^{1}H de las zeolitas CBV 400 y HT 600 (Figura 13 y Tabla 4), se puede concluir que las dos zeolitas tienen una concentración semejante en sitios ácidos de Brönsted (4,6-5,2 ppm) que se encuentran ubicados en las cajas de sodalita y no se afectan por el tratamiento hidrotérmico. La mayor diferencia que presentan las muestras CBV 400 y HT 600 se observa en los defectos estructurales o grupos silanol presentes en la superficie externa, la disminución de la concentración de los grupos SiOH (1,3-2,2 ppm) se puede atribuir a la “curación” de la estructura cristalina a alta temperatura para evitar el colapso.

Además, los defectos estructurales pueden ser grupos SiOH reactivos presentes en la superficie de la estructura, que al entrar en contacto con el material amorfo y el agua en fase de vapor reaccionan originando su diminución en la concentración y una leve mejora en la cristalinidad.

Tabla 4.
Concentración de los grupos hidroxilo en mmol/g de zeolita.

Zeolita	SiOH	SiOH	SiO3HAl	SiO1HAl	AlOH	Si-OH	M-OH
	13,6-13,0 ppm	~6,0 ppm	4,6-5,2 ppm	3,6-4,3 ppm	0,6-3,6 ppm	1,3-2,2 ppm	-0,5-0,5 ppm
CBV 400	0,71	2,05	1,11	2,17	$2,62^{O3}$	1,75	3,78
HT 600	1,06	2,36	1,04	2,00	$1,44^{O3}$	1,23	2,50
EDTA 600*	0,96	2,63	1,99	1,05	$0,02^{O1}$	0,04	0,04
CBV 712*	0,73	0,02	1,19	0,84	$0,22^{O1}$	0,03	2,25
CBV 760	-	0,30	0,50	0,62	$0,47^{O1}$	2,37	0,07
EDTA 712	-	0,10	1,26	1,12	-	0,16	0,50
EDTA 760	-	0,24	0,11	0,93	$0,08^{O1}$	0,67	0,05

*NH_3 residual no se muestra en la tabla. O3 y O1 se muestran en la Figura 1. Las concentraciones de M-OH en la tabla corresponden a la suma de las señales de NaOH y AlOH.

Se encontró que los sitios ácidos de Brönsted (δ^1H 3,6-4,3 ppm) ubicados en la supercaja de la zeolita HT 600 tienen una concentración menor en aproximadamente 0,17 mmol/g de zeolita y pueden generar una diferencia significativa en la actividad del catalizador. La eliminación de los cationes metálicos con el tratamiento hidrotérmico es relacionada con la intensidad de la señal entre -0,5–0,5 ppm y se encontró que la concentración de cationes removidos por el HT fue de 0,52 mmol/g de zeolita. Si observamos la señal de los grupos

AlOH (0,6-3,6 ppm) que fue asignada al EFAl, encontramos un decrecimiento de la concentración en 1,18 mmol/g de zeolita. Comprobando que las especies extrared son posibles sitios ácidos de Lewis y disminuyen con el HT, pero se logró mantener la una concentración de sitios ácidos de Lewis significativa en las cavidades de la zeolita HT 600.

El tratamiento químico con EDTA a la muestra HT600, CBV 712 y CBV 760 no solo efectuó la eliminación de la gran parte de EFAl (AlOH) que contenía la muestra, sino que también generó cambios en los sitios ácidos de Brönsted en el rango de 4,6-5,2 ppm. Para la muestra EDTA 600 se encontró un cambio significativo en la concentración de 0,95 mmol/ g de zeolita en los sitios ácidos de Brönsted ubicados en la caja de sodalita, este cambio químico no se puede despreciar porque se ha demostrado que la conversión de isobutano en n-butano es catalizado por los sitios ácidos presentes en la caja de sodalita. Para la muestra EDTA 712 no se generaron cambios significativos en los sitios ácidos de Brönsted en esta región, pero se generó un aumento de 0,28 mmol/g de zeolita en la concentración de sitios ácidos ubicados en la supercaja, en la muestra EDTA 760 se observó la disminución de los sitios ácidos en el rango de 4,6-5,2 ppm que se compensa con el aumento en la concentración de los sitios ácidos en la supercaja manteniendo igual la concentración total de sitios ácidos del catalizador. La concentración de los grupos SiO1HAl presentes en la super caja de la muestra EDTA 600 disminuye en 0,95 mmol/g de zeolita y afecta la actividad del catalizador cuando las moléculas a trasformar químicamente sean voluminosas y no puedan ingresar a la caja de sodalita. Se revela que, durante el tratamiento químico y los intercambios con amonio en todas las muestras, se logró eliminar en su mayoría el catión de Na^+ presente en la zeolita, consiguiéndose un catalizador en la forma ácida.

Las concentraciones de grupos hidroxilos presentes en las muestras CBV 712, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760, revelan que la cantidad y tipos de hidroxilos en una muestra depende de las características del tratamiento hidrotérmico realizado (ver Tabla 4), para muestras con mayor contenido de aluminio como CBV 712 la concentración de sitios ácidos de Brönsted en las cajas de sodalita es de 1,19 mmol/g de zeolita y tienden a conservar la cantidad de sitios ácidos aun después del tratamiento químico. La muestra desaluminada CBV 760 tiene menor concentración (0,5 mmol/g de zeolita) de SiO3HAl y una concentración de sitios ácidos de Brönsted en la super caja de 0,62 mmol/g de zeolita, mientras que la muestra EDTA 760 contiene 0,93 mmol/g de zeolita donde el tratamiento químico fue el responsable del cambio en la ubicación de los sitios ácidos. La zeolita CBV 712 posee 0,84 mmol/g de zeolita de sitios ácidos en la super caja y contiene 0,22 mmol/g de zeolita de EFAl ubicado en la supercaja, mientras que la CBV 760 tiene 0,47 mmol/g de zeolita de EFAl y se entrevé que la actividad catalítica de la CBV 712 puede ser considerablemente menor debido a la ausencia de AlOH en la supercaja.

Las concentraciones de los sitios ácidos Lewis y Brönsted se muestran en la Tabla 5, donde la concentración total de sitios ácidos de mayor a menor es: CBV 400, HT 600, EDTA 600, CBV 712, EDTA 712, CBV 760 y EDTA 760, donde la zeolita CBV 400 con relación SiO_2/Al_2O_3 igual a 5,1, tiene más sitios ácidos EFAL que la HT 600 con relación SiO_2/Al_2O_3 igual a 8,1. Estas diferencias son generadas por el hidrotratamiento y nos permiten concluir que se deben hacer mejoras a el proceso de HT realizado, con el objetivo de generar una mayor cantidad de sitios ácidos disponibles a sustratos.

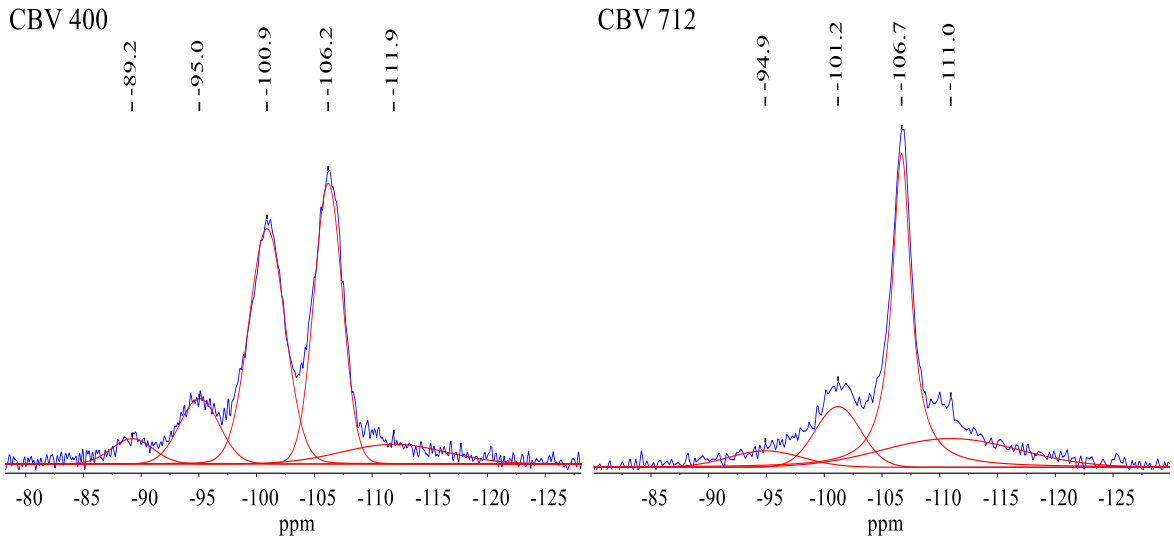
Tabla 5. *Concentración de la acidez de Brönsted y Lewis en las zeolitas tipo Y.*

Zeolita	**SiO3HAl** 4,6-5,2 ppm	**SiO1HAl** 3,6-4,3 ppm	**AlOH** 0,6-3,6ppm	**Acidez Total** mmol/g zeolita
CBV 400	1,11	2,17	1,75	5,03
HT 600	1,04	2,00	1,44	4,48
EDTA 600	1,99	1,05	0,02	3,06
CBV 712	1,19	0,84	0,22	2,25
CBV 760	0,5	0,62	0,47	1,59
EDTA 712	1,26	1,12	-	2,38
EDTA 760	0,11	0,93	0,08	1,04

1.13.2. ^{29}Si MAS NMR

La espectroscopía de ^{29}Si en zeolitas es probablemente la mejor técnica experimental para obtener información detallada sobre la distribución de Al en el marco de la zeolita. Esto se puede combinar con una discusión de la regla de Löwenstein, que establece que las zeolitas no pueden contener conectividades de Al-O-Al; una regla con base en la simple repulsión de cargas. La difracción de rayos X no puede proporcionar esta información ya que Al^{3+} y Si^{4+} son isoelectrónicos y tienen una dispersión de rayos X casi idéntica. En las zeolitas el silicio y el aluminio están coordinados con cuatro oxígenos que pertenecen a la estructura y forman un tetraedro. Los espectros de ^{29}Si MAS NMR de las zeolitas con una relación SiO_2/Al_2O_3 menor a 20, revelan una serie de señales que corresponden a cinco posibles entornos del SiO_4 que están conectados a tetraedros de AlO_4, los sitios se denominan de la forma Si(nSi,mAl) donde n y m son ≤ 4, $n + m = 4$ y generalmente se representan desconociendo los átomos de oxígeno en su primera esfera de coordinación. Otra forma de ilustrar los entornos del ^{29}Si es

la notación Q^n, donde n es igual al número de silicios en la segunda esfera de coordinación. Es decir, para los sitios Si(3Si,1Al) y Si(4Si,0Al) corresponden a Q^3 y Q^4 respectivamente (Mafra et al., 2012). La señal (<92 ppm) correspondiente a $Si(OSi)_2(OH)_2$ fue relacionada a un tipo de Si que no contiene aluminio en la segunda esfera de coordinación y es afín a los defectos superficiales externos (Andreev & Livadaris, 2017). Los resultados de ^{29}Si MAS NMR se muestran en la Figura 14, el rango asignado para la especie $Si(OSi)_2(OH)_2$ es de -89 a -91, y lo llamaremos Q^2_0 al igual que en el trabajo Andreev y Livadaris (Andreev & Livadaris, 2017).



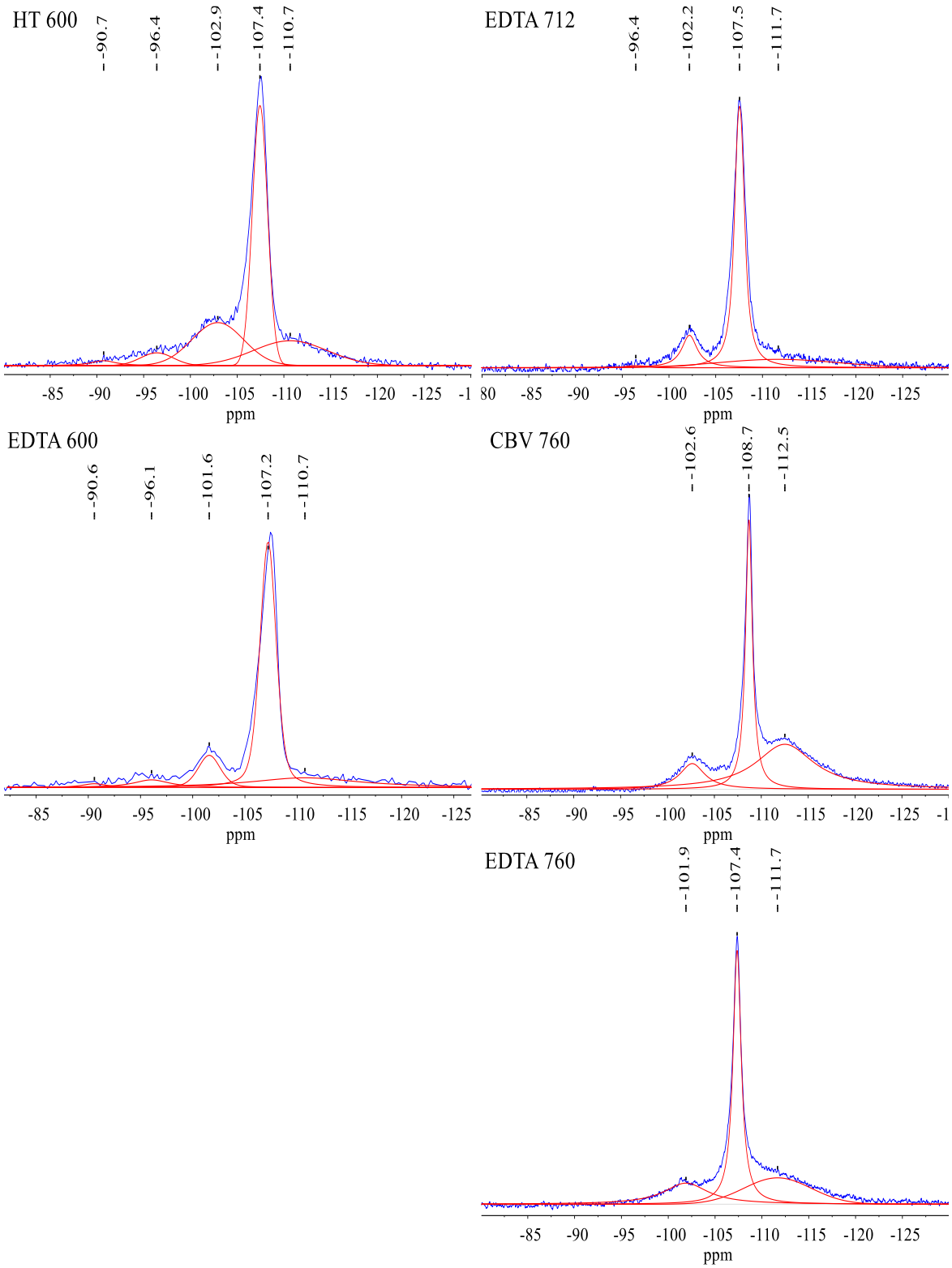


Figura 14. El espectro experimental de ^{29}Si MAS NMR es mostrado en azul y las líneas rojas son curvas Gaussianas simuladas para los diferentes ambientes químicos.

Los rangos asignados a los diferentes ambientes químicos del ^{29}Si son: Q^1 = -94 a -97, Q^2 = -100 a -103, Q^3 = -106 a -107 y Q^4 = -108 a -113 ppm y se muestran en la Tabla 6 para todos los catalizadores analizados. Se puede observar en los espectros de ^{29}Si una disminución fuerte en la intensidad de las señales que corresponden a Q^1 y Q^2, y un aumento en el área relativa de las señales Q^3 y Q^4 en función del crecimiento de la relación SiO_2/Al_2O_3 que es debido al proceso de desaluminización.

Tabla 6.
Desplazamientos químicos del ^{29}Si, área relativa y relación SiO_2/Al_2O_3 de las zeolitas HY obtenida por deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS NMR.

Muestra	Q^2_0 $Si(OSi)_2(OH)_2$		Q^1 Si(1Si,3Al)		Q^2 Si(2Si,2Al)		Q^3 Si(3Si,1Al)		Q^4 Si(4Si,0Al)		SiO_2/Al_2O_3	Anchura media (Hz) δ~106,8
	δ	Área	δ	Área	δ	Área	δ	Área	δ	Área		
CBV 400	-89,2	4,1	-95,0	11,5	-100,9	38,6	-106,2	35,7	-111,9	10,1	5,4	230
HT 600	-90,7	2,1	-96,4	4,4	-102,9	19,6	-107,4	46,0	-110,7	27,9	8,1	151
EDTA600	-90,6	2,0	-96,1	5,7	-101,6	11,2	-107,2	59,3	-110,7	21,8	8,1	145
CBV 712			-96,3	3,6	-101,2	8,2	-106,8	48,5	-112,2	39,7	10,6	154
EDTA712			-96,55	2,0	-102,2	14,7	-107,5	63,8	-111,8	19,5	8,3	121

La relación SiO_2/Al_2O_3 fue hallada con la Ecuación 2 empleando el área normalizada de las señales obtenidas en los espectros de ^{29}Si MAS NMR, y se encontró que el contenido de aluminio estructural en las zeolitas es decreciente en el siguiente orden CBV 400, HT 600, EDTA 600, CBV 712, EDTA 712, CBV 760 y EDTA 760 y se correlaciona directamente con la cristalinidad de las muestras. La incorporación o eliminación del Al en la segunda esfera de coordinación del silicio, originó cambios en la densidad electrónica del Si logrando

desplazar el corrimiento químico del ^{29}Si a campo bajo o campo alto respectivamente, en un promedio aproximado de 5,5 ppm. Un comportamiento similar es evidenciado cuando en la segunda esfera de coordinación se encuentra un -H, y el cambio en el desplazamiento químico cuando se reemplaza un Si por un hidrógeno en la segunda esfera de coordinación no fue posible calcularlo con los experimentos realizados. El tratamiento químico con EDTA realizado a las muestras HT 600, CBV 712 y CBV 760 evidencia que la señal de silicio amorfo ubicada a ~110 ppm en los experimentos de ^{29}Si MAS NMR (muestras EDTA, Figura 14) disminuye la intensidad y la cristalinidad como resultado del tratamiento químico. En la muestra EDTA 760 se observó el aumento en la anchura media de la señal cristalina, mejorando en un 5% la cristalinidad como ventaja del tratamiento químico.

El espectro de ^{29}Si MAS NMR suministró información estructural sobre los catalizadores empleados y por ello la señal más intensa ubicada a ~ -107 ppm se asoció con la cristalinidad de las zeolitas. El ambiente químico Q^3 se puede aprovechar para hallar información sobre la cristalinidad relativa de las muestras, la relación SiO_2/Al_2O_3 y la hidratación del material. Pero, en este caso las zeolitas caracterizadas se encontraban deshidratadas. Por ejemplo, cuando las zeolitas están hidratadas, la señal Q^3 se hace más ancha y si la relación SiO_2/Al_2O_3 es alta, el ancho medio disminuye debido a la pérdida de la cristalinidad de las muestras. La señal Q^3 de la zeolita CBV 400 fue asignada como 100% cristalina y se usó como referencia. Se encontró que las muestras CBV 712, HT 600, EDTA 600, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760 tienen una cristalinidad relativa de 67%, 66%, 63% 30%, 53% y 35% respectivamente (ver Tabla 6 y Tabla 7).

Tabla 7.
Desplazamientos químicos y determinación de la relación SiO_2/Al_2O_3 por ^{29}Si MAS NMR.

Muestra	Q^2 Si(2Si,2Al)		Q^4 Si(4Si,0Al)		Q^4 Si(4Si,0Al)		SiO_2/Al_2O_3	Anchura media (Hz)
	δ	Área	δ	Área	δ	Área		δ ~106.8
CBV 760	-102,6	12,8	-108,7	35,4	-112,5	51,8	62,7	69
EDTA 760	-101,7	12,7	-107,3	49,9	-111,7	37,4	63,0	81

Las muestras EDTA 600 y HT 600 con relación SiO_2/Al_2O_3 de 8,1 tiene menor cristalinidad que la muestra CBV 712 con relación SiO_2/Al_2O_3 igual a 12 y se observa en la Tabla 6. Las muestras EDTA 600 y HT 600 deberían ser más cristalinas debido a que la relación SiO_2/Al_2O_3 es menor a la zeolita CBV 712. Se atribuye la pérdida de la cristalinidad a la severidad del tratamiento hidrotérmico realizado a la muestra CBV 400 y se recomienda hacer mejoras en el proceso para evitar la pérdida de la cristalinidad en estos catalizadores.

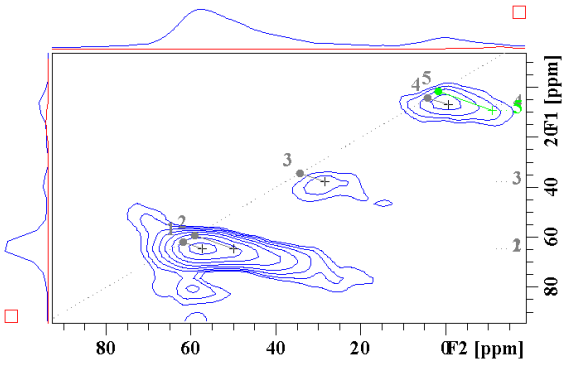
En el análisis de las zeolitas con un alto contenido de aluminio (CBV 400¸ HT 600, EDTA 600 y CBV 712) las señales cristalinas se observan a aproximadamente -107 ppm, en la zeolita CBV 760 que tiene bajo contenido de Al (ver Tabla 7), la señal cristalina fue relacionada con un Q^4 = Si(4Si,0Al) y se observó a -108.7 ppm, mientras que la señal ancha y de poca intensidad correspondiente a -112 ppm fue asociada a un Q^4 amorfo. En el cálculo de la relación SiO_2/Al_2O_3 de la muestra CBV 760, las dos señales Q^4 contribuyeron en la Ecuación 2.

1.13.3. ^{27}Al MQ-MAS NMR

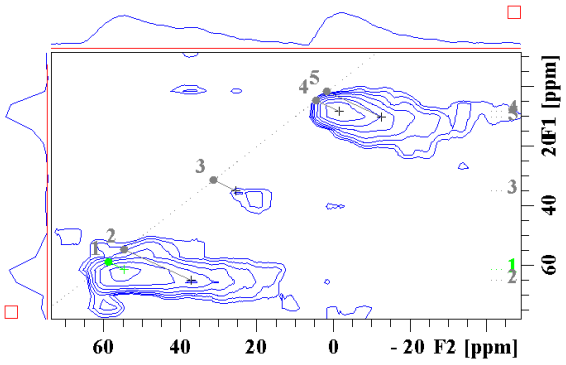
El ^{27}Al es un núcleo cuadrupolar de espín semi entero I =5/2, es decir que la transición central del ^{27}Al es normalmente aumentada por las interacciones cuadrupolares de segundo orden y el desplazamiento químico anisotrópico cambia con la intensidad del campo magnético aplicado. La espectroscopía bidimensional de NMR de ángulo mágico múltiple cuántico (MQMAS), promedia el fuerte ensanchamiento de la señal causada por la interacción cuadrupolar de segundo orden del ^{27}Al. El análisis de los espectros ^{27}Al 3Q MAS NMR permitió la identificación y cuantificación de las diferentes especies de Al presentes, con base en el desplazamiento químico isotrópico δ(^{27}Al) y la intensidad relativa, que se obtiene mediante la integración de las señales obtenidas en F2.

En los espectros MQ MAS medidos a 400 MHz (frecuencia del ^{1}H en el campo magnético), la proyección F2 en el espectro 2D 3Q es la dimensión anisotrópica del espectro y la proyección F1 es la proyección isotrópica multicuántica, libre de ensanchamiento cuadrupolar anisotrópico se observa en la Figura 15.

CBV 400



CBV 712



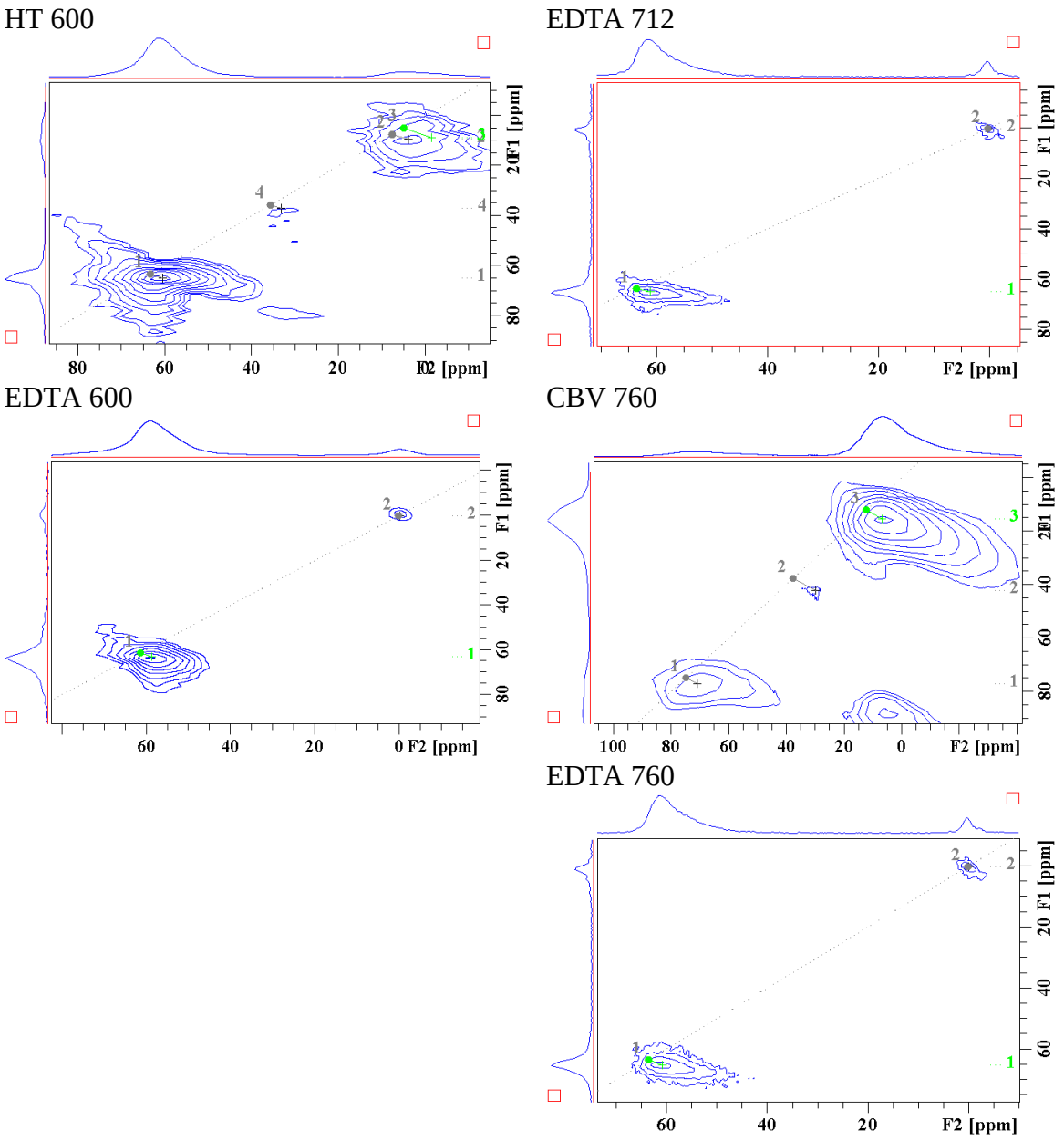


Figura 15. Espectros MQ MAS de las zeolitas HY deshidratadas.

Para las muestras CBV 400 y CBV 712 en los espectros MQ MAS se distinguen dos señales que son atribuidas a la especie tetraédrica en la red cristalina (Figura 16), estas señales se pueden observar en la región de 72,6 a 53,5 ppm. Lisboa et al. en el 2008, trabajaron con

las especies de aluminio presentes en las zeolitas, en ese trabajo también se observaron dos tipos de geometrías tetraédricas, la primera estructura tiene tres enlaces Al-O a 1,71 y un enlace a 1,91 Å para el oxígeno que tiene el sitio acido de Brönsted y la segunda estructura contiene también los tres enlaces Al-O a 1,71 Å y un enlace distorsionado a 2,15 Å (Figura 16) (Lisboa, Sánchez, & Ruette, 2008).

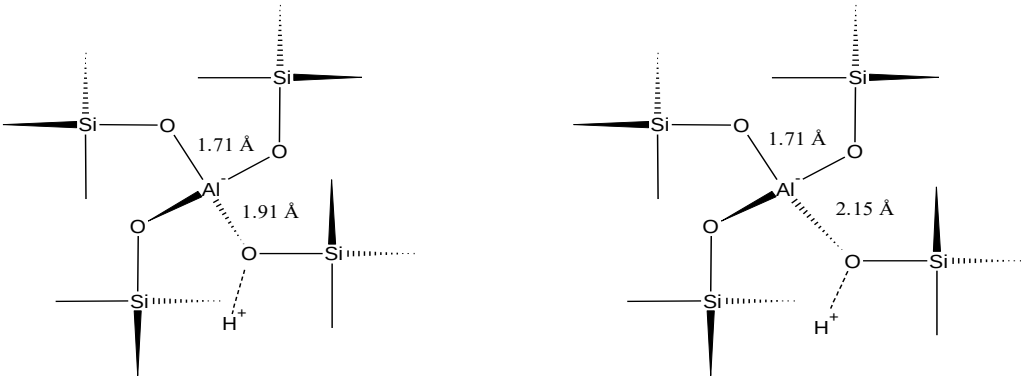


Figura 16. Especies de Al(IV) que se encuentran en la estructura de las zeolitas.

En la región de 11 a -1 ppm en F2 de la Figura 15, se pueden observar las especies octaédricas y se distinguen dos señales en los experimentos MQ MAS de las muestras CBV 400, HT600 y CBV 712. En la red estructural de las zeolitas, difícilmente existe la libertad para generar las especies hexacoordinadas totalmente unidas a la estructura y la construcción de una red estructural que contiene el aluminio octaédrico es inexacta, por ello las especies que se muestran en la Figura 17, donde la estructura de la izquierda está enlazada a la red cristalina por dos tetraedros de silicio y a la derecha se encuentra conectada a la red cristalina por un silicio tetraédrico. (Lisboa et al., 2008).

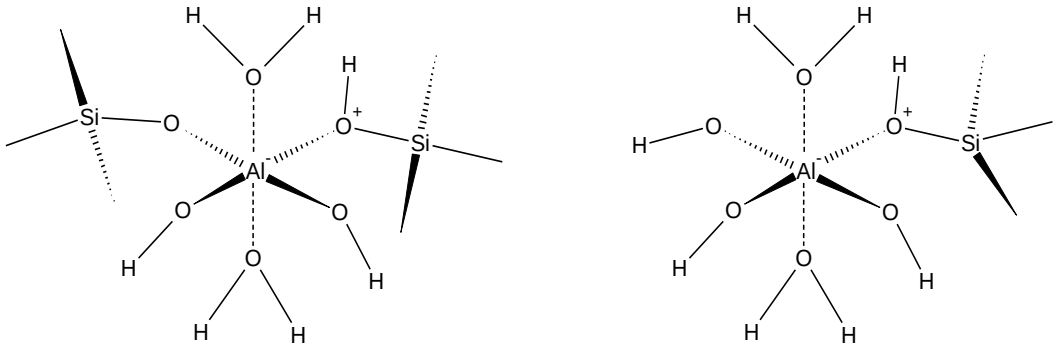


Figura 17. Esquema del Al(VI) presentes en la estructura de las zeolitas.

Las señales que se encuentran en el rango de 38 a 26 ppm en F2 de la Figura 15 son atribuidas a las especies extrared de las zeolitas, estas especies fueron descritas en la sección 1.10. Según la literatura, también pueden existir especies pentacoordinadas unidas a la estructura cristalina y el ejemplo de ella se puede observar en la Figura 18 (Li et al., 2007a).

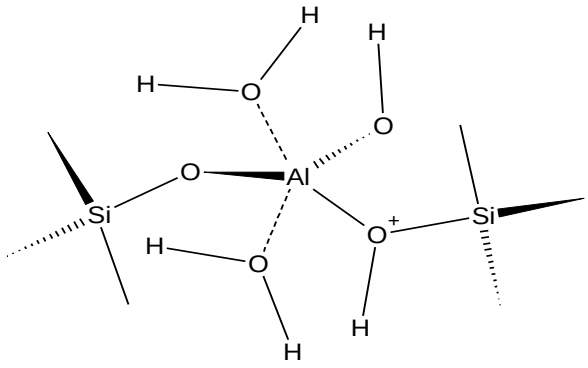


Figura 18. Especie de Al(V) que se puede encontrar en la red de las zeolitas tipo Y.

Las intensidades relativas de los espectros de ^{27}Al MQ MAS (Figura 15) fueron analizadas para concluir que durante el tratamiento hidrotérmico realizado se generaron las EFAl en las zeolitas, las especies de coordinación tetraédrica cambian químicamente a una coordinación

octaédrica, generando una pequeña cantidad de aluminio pentacoordinado y se pueden distinguir los cambios en la Tabla 8. El cambio químico de las especies de Al(IV) lo confirmamos cuando a la muestra CBV 400 constituida por un 83,6% de Al(IV) se le hizo el tratamiento hidrotérmico para obtener la HT 600 con un 60,5% de Al(IV). En los resultados obtenidos se pueden observar similitudes entre las muestras CBV 400 y HT 600, debido a que tienen aproximadamente los mismos porcentajes relativos en las especies de aluminio. La HT 600 tiene una composición química diferente a la zeolita CBV 712 y posee menos aluminio hexacoordinado. Esto comprueba que el tratamiento hidrotérmico realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo es bastante fuerte y elimina el Al(IV) de la estructura y no logra transformarlo a un Al(VI). Al compararlo con la desaluminización que realiza la empresa comercializadora a las zeolitas CBV 712 y CBV 760, este tratamiento comercial se enfoca en convertir el Al(IV) en Al(VI). La tendencia observada es que los aluminios tetracoordinados pasan a ser hexacoordinados por el aumento la intensidad de la especie (VI) en los espectros de ^{27}Al MQ-MAS NMR y su transformación es más significativa a medida que se realizan procesos para aumentar la relación SiO_2/Al_2O_3. El comportamiento del Al(IV) se confirma con la zeolita CBV 760 ya que esta tan solo posee un 17,4% de aluminio tetraédrico y un 80% de aluminio octaédrico. En todos los casos la señal de menor intensidad fue la del aluminio extrared o pentacoordinado con un valor entre 0,2 a 8,5% y no se observa una tendencia. Se presume que la capacidad de formación del aluminio extrared es limitada por la naturaleza del proceso.

Tabla 8.
Comparación de las intensidades relativas de los experimentos de ^{27}Al MQ MAS.

Coordinación	CBV400 I(%)	HT600 I(%)	EDTA600 I(%)	CBV712 I(%)	CBV760 I(%)	EDTA712 I(%)	EDTA760 I(%)
Al(IV)	77,0	77,2	87,1	48,4	16,8	88,1	89,5
Al(V)	7,0	2,2	0,2	1,9	8,5	0,0	0,0
Al(IV)	16,1	20,6	12,7	49,7	74,7	11,9	10,5

En los espectros de ^{27}Al MQ MAS NMR se pueden observar las señales de Al(IV) entre 73 y 53 ppm, y la señal de la misma especie con mayor corrimiento químico tiene una menor constante cuadrupolar, esto significa que la carga en este átomo de aluminio está bien balanceada por los protones y tienen una geometría bastante simétrica. Por ello, estos núcleos tienen una débil interacción con el gradiente de campo eléctrico y su constante cuadrupolar es menor, los resultados se listan en la Tabla 9.*Tabla 9* Las especies de Al(IV) que tienen mayor constante cuadrupolar y gráficamente se observan más lejos de la diagonal que cruza la mitad de la gráfica, son especies distorsionadas. Estas señales también pueden ser asignadas a especies de Al(IV) que no pertenecen a la red de la zeolita o a especies de sílice-alúmina amorfas. En la muestra HT 600 que fue tratada hidrotérmicamente, se puede observar el aumento de la intensidad de la señal en las especies de Al(V), con una constante cuadrupolar grande debido a la distorsión que presentan y estas especies también pueden ser asociadas a alúmina amorfa.

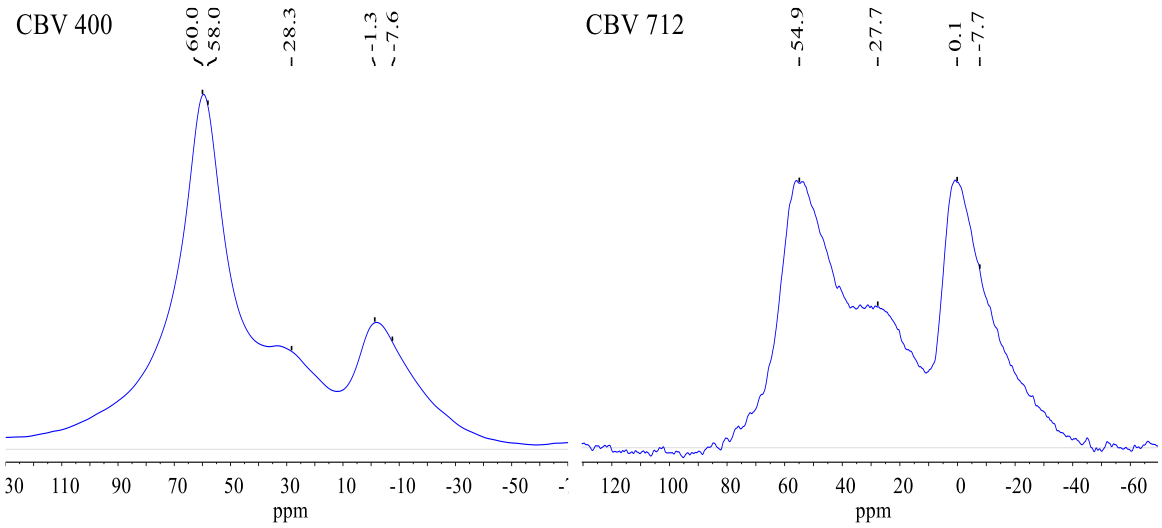
Tabla 9.
Parámetros obtenidos de las simulaciones de los espectros de ^{27}Al MQ MAS.

Al	**CBV400** δ_{iso}**(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**HT600** δ_{iso}**(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**EDTA600** δ_{iso}**(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**CBV712** δ_{iso}**(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**CBV760** δ_{iso}**(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**EDTA712** δ_{iso} **(ppm)** **CQ(MHz)** **%**	**EDTA760** δ_{iso} **(ppm)** **CQ(MHz)** **%**
Al(IV)	60,3	61,4	60,3	56,2	71,5	63,6	63,7
	1,9	1,8	2,2	2,5	1,6	2,1	2,3
	83,1	85,5	86,2	74,8	86,9	83,6	82,8
	55,6			46,3			
	4,3			5,6			
	83,1			74,8			
Al(V)	31,4	34,7		23,7	32,6		
	3,1	2,1		3,3	2,5		
	85,8	80,7		79,1	75,2		
Al(VI)	0,5	5,3		0,9			
	3,0	1,9		2,3			
	76,2	80,3		78,7			
	-5,5	2,9	0,0	-4,2	-0,4	0,2	0,2
	5,7	2,6	0,9	4,1	6,1	0,2	0,5
	76,2	80,3	67,2	78,7	93,5	70,7	80,1

Las especies de Al(VI) experimentan una interacción cuadrupolar relativamente alta, pero mayor heterogeneidad química, ya que sus formas en las líneas de resonancia son más alargadas en la diagonal del espectro 2D, y la especie de Al(VI) con un corrimiento químico menor muestra un fuerte ensanchamiento cuadrupolar. El tratamiento con EDTA fue efectivo debido a que no se observa la presencia del EFAl o aluminio pentacoordinado en las muestras EDTA 600, EDTA 712 y EDTA 760.

1.13.4. ^{27}Al MAS NMR

La información obtenida en los experimentos de MQ-MAS fue usada como guía para los desplazamientos químicos de las señales que se solapan en los experimentos ^{27}Al MAS NMR mostrados en la Figura 19. Los espectros de ^{27}Al MAS son diferentes a los espectros de ^{27}Al MQ-MAS debido a las potencias aplicadas en los pulsos de radio frecuencia que fueron usadas para excitar los núcleos. Una inspección del espectro de la zeolita CBV 400 en la Figura 19 nos muestra que la señal más intensa es la del Al(IV) y las señales de las especies de Al(V) y Al(VI) son de menor intensidad, es decir que la zeolita está contenida en su mayoría por aluminio tetraédrico. Se realizó el tratamiento hidrotérmico a la muestra CBV 400 y los resultados se pueden observar en el espectro HT 600, CBV 712 y CBV 760 (Figura 19). Las muestras CBV 712 y CBV 760 el tratamiento fue realizado en la empresa comercializadora de las zeolitas con condiciones diferentes al realizado en el ICP-Ecopetrol S.A.



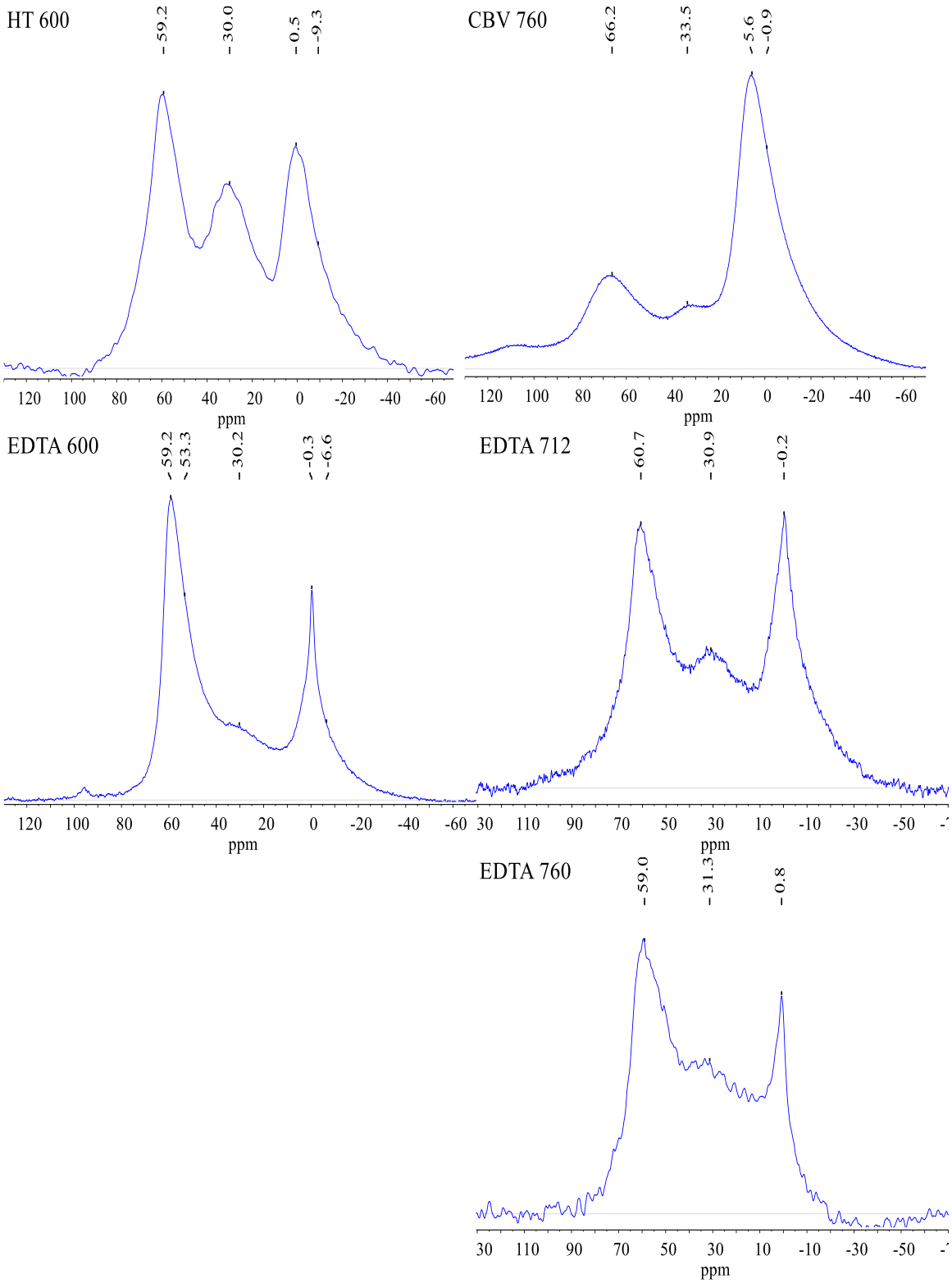


Figura 19. Espectros de ^{27}Al MAS NMR de las muestras CBV 400, HT600, EDTA 600, CBV 712 y CBV 760 deshidratadas.

Si comparamos el espectro HT 600 contra CBV 400 de la Figura 19, se observa claramente el aumento de la señal del Al(V) y que la señal del Al(VI) es levemente más intensa que la señal del Al(V) debido al tratamiento hidrotérmico. La intensidad en las señales nos informa sobre el porcentaje de las especies de aluminio que constituyen la muestra y es aplicable a todas las zeolitas analizadas. Se distinguen dos cambios fundamentales en la intensidad de las señales de la muestra HT 600, el primero es la diminución de la señal del Al tetraédrico y el segundo es el aumento de las señales del Al(V) y Al(VI) que confirman el cambio químico que tiene Al en la estructura de la zeolita al recibir el HT. El efecto contrario se puede observar en la muestra EDTA 600, que disminuye la intensidad en todas las señales, principalmente la del Al(V). Como la señal del Al(V) no fue eliminada totalmente, se plantea la posibilidad que una cantidad de Al(V) se encuentre anclada a la estructura de la zeolita (Figura 18) y por ello se evidencia su presencia en la muestra EDTA 600. Las muestras EDTA 712 y EDTA 760 presentan un aumento en la intensidad del (Al IV) a 60 ppm y la diferencia se puede observar más fácil en la muestra EDTA 760. Se cree que el EDTA no puede acceder a todas las cavidades de la zeolita para eliminar el aluminio extrared y es probable que EFAl residual se encuentre en las cajas de sodalita. Se debe resaltar que las muestras de zeolitas contienen especies de aluminio tetra, penta y hexacordinado anclado a la red cristalina y extrared.

1.14. Adsorción de la trimetilfosfina

Con el objetivo de caracterizar la acidez de las zeolitas tipo Y, se investigó la distribución de los sitios ácidos sobre la superficie del catalizador, se calculó la concentración accesible a dos moléculas sonda y cualitativamente se investigó la energía de interacción entre el sitio ácido con la molécula huésped. Con el uso de TMP se pretendió identificar la clasificación en sitios ácidos de Brönsted y Lewis. Cuando la TMP reacciona con un hidrógeno de la zeolita que está en la forma ácida, se crea el complejo $[(CH_3)_3P\text{-}H]^+$ que hace referencia a un sitio ácido de Brönsted y la interacción $(CH_3)_3P\text{-}Al$ se logró identificar y fue asignada a sitios ácidos de Lewis.

1.14.1. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR

En el experimento de Correlación Heteronuclear Lee Goldburg {Frequency Switched Lee Goldburg Heteronuclear Correlation (FSLG HETCOR)} el desplazamiento químico del ^{1}H es obtenido en la dimensión indirecta F1 del experimento 2D. La magnetización del ^{1}H es sometida al desacoplamiento FSLG que promedia el acoplamiento dipolar homonuclear a cero y mejora la resolución en el espectro. El experimento LG HETCOR correlaciona los corrimientos químicos del ^{1}H con la del núcleo ^{31}P. Es decir, que con este experimento se obtiene información directa sobre la proximidad espacial entre los núcleos de ^{1}H-^{31}P. La Figura 20 corresponde al espectro de la zeolita CBV 400 cargada con TMP. En la dimensión F1 se puede observar $\delta^{1}H$, las señales 1-6 se encuentran en el rango de 4-6 ppm que

corresponden a los hidrógenos de los grupos SiOHAl y Si-OH que están enlazados con la TMP. La señal 7 se observa en el rango de 10-18 ppm en $\delta^{1}H$ y fue asignada a los grupos silanol, levemente ácidos que están en interacción con la TMP. Es decir que la fosfina solo puede interaccionar con estos grupos de ^{1}H. En el espectro de la Figura 20 no se observa la señal de los grupos metilo ($-CH_3$) de la fosfina que se deberían observar a 1 ppm.

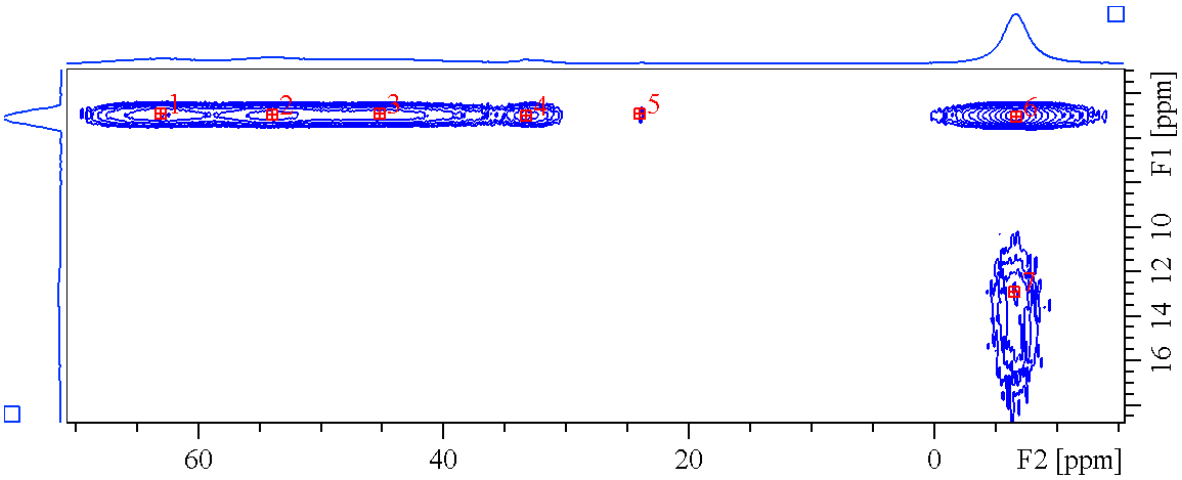


Figura 20. Experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR de la zeolita CBV 400 donde en F2 se observa el δ ^{31}P y en F1 el desplazamiento químico del ^{1}H.

Los corrimientos químicos del ^{31}P en la región de 70-27 ppm son asignados a la TMPO, la oxidación se debe a que la TMP reacciona con el agua residual presente en la zeolita y a los prolongados tiempos de exposición de la TMP en un ambiente oxidante. Como lo informa Zalewski y colaboradores, ellos encontraron que tan solo diecisiete minutos después de cargar la muestra en el rotor, el 25% de la fosfina se oxidaba y después de 16 horas la oxidación de la fosfina era del 50%. Esta oxidación es inherente a la muestra y no se puede evitar (Zalewski, Chu, Tutunjian, & Lunsford, 1989). Los $\delta^{31}P$ a 64,6 y 53,9 ppm pueden ser

asignados al ion $TMPOH^+$ en sitios ácidos de Brönsted con mayor fuerza ácida. Las señales de 42,3, 32,8 y 24,0 ppm corresponden a la interacción de la TMPO con sitios ácidos de Brönsted y las señales de -6,4 y -6,7 corresponden a la interacción de la TMP con los sitios Brönsted y grupos silanol respectivamente. Se logró identificar con el experimento HETCOR que los desplazamientos químicos del ^{31}P a 64,6, 54,0, 42,3, 32,8, 24,1, -6,4 y -6,7 ppm son interacciones de la fosfina con sitios ácidos de Brönsted.

De la Tabla 10 se logró calcular que el 27,4% es la contribución de los grupos silanol a la señal de los sitios ácidos de Brönsted ubicada a ~-6,5 ppm de F2. Es importante que en la cuantificación de la acidez con TMP de la zeolita CBV 400 eliminar la contribución de los grupos no ácidos Si-OH, para obtener un resultado aproximado a la realidad. También se encontró que el 42,5% de la fosfina cargada en la muestra de zeolita es oxidada durante el experimento.

Tabla 10.
Desplazamientos químicos del ^{1}H y ^{31}P (F1 y F2) en el espectro LG HETCOR de la zeolita CBV 400 con TMP absorbida.

Señal	**Área [%]***	**ν(F2) [ppm]**	**ν(F1) [ppm]**
1	11,1	64,6	5,1
2	14,3	54,0	5,1
3	13,0	42,3	5,0
4	4,0	32,8	5,1
5	0,1	24,1	4,9
6	41,7	-6,4	4,9
7	15,7	-6,7	14,2

*El área bajo la curva fue normalizada.

1.14.2. ^{31}P MAS NMR

El uso de la ^{31}P-trimetilfosfina (TMP) de diámetro cinético de 5,5 Å como molécula sonda en NMR, fue desarrollado por Lunsford y colaboradores (Lunsford, Rothwell, & Shen, 1985). El método desarrollado fue implementado en esta investigación con pequeñas modificaciones y los resultados permitieron cuantificar los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en zeolitas H-Y debido las diferentes interacciones que se presentan Figura 21. Las muestras CBV 400, HT 600, EDTA 600, EDTA 3, CBV 712, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760 fueron cargadas con TMP como se describió en la sección 1.8 y los espectros de ^{31}P absorbido en las zeolitas se muestran en la Figura 22.

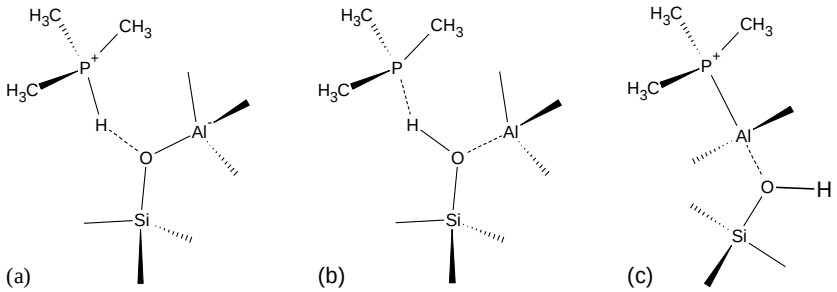
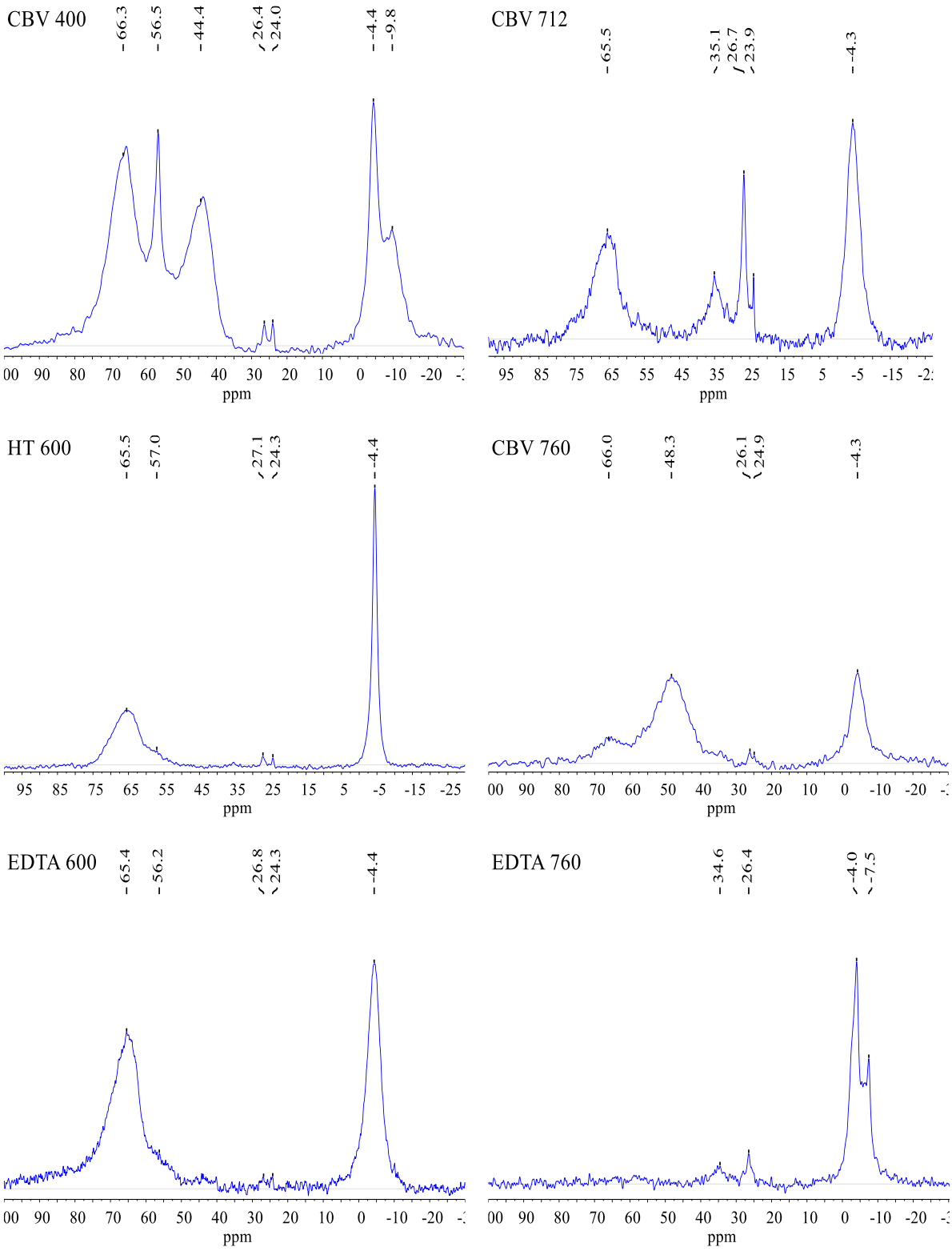


Figura 21. Posibles adsorciones de la fosfina en la superficie de la zeolita (a) quimisorción en sitio acido de Brönsted (b) fisisorción (c) quimisorción en sitio ácido de Lewis. Adaptado de (Chu et al., 2011; Zheng, Liu, & Deng, 2013)

En la mayoría de los resultados se observó la presencia de TMPO, debido a la oxidación de la TMP durante el experimento. Los corrimientos químicos a 65,0 y 56,0 ppm se asignan a la especie $[TMPOH]^+$ interaccionando con los sitios ácidos de Brönsted ubicados en las

supercajas y cajas de sodalita respectivamente. Se debe resaltar que la hidratación en muestras de zeolita cargada con el óxido de trimetilfosfina aumenta la intensidad de las señales obtenidas, a excepción de los desplazamientos a 65 y 55 ppm que no cambian, y estas señales son las que se encuentran espacialmente más cerca de los aluminios. (Rakiewicz, Peters, Wormsbecher, Sutovich, & Mueller, 1998). La señal a 52,8 ppm se asignó al complejo $TMPOH^+$, resultante de la interacción entre la TMPO con sitios ácidos de Brönsted en las cavidades internas de la zeolita. La resonancia del fósforo a 43,0 ppm comúnmente es asignada a TMPO cristalina o fisisorbida sobre la muestra de zeolita (Zhao, Chen, Huang, & Liu, 2003), pero la asignación de esta señal necesitó un análisis más riguroso debido a los resultados obtenidos en la Figura 20. En el experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR se observó que la señal se debe a la interacción de la TMPO con un hidrógeno de la zeolita para formar el complejo $[TMPOH]^+$ pero no se corrobora que el hidrógeno corresponda a un sitio ácido de Brönsted. Por ello, en experimentos adicionales como $^{1}H/^{31}P/^{27}Al$ CP-TRAPDOR realizados por Karra y colaboradores, se observa la ausencia de la señal a ~43,0 ppm y se confirma que debe ser asignada a la interacción de la TMPO con un grupo no ácido de las zeolita (Karra, Sutovich, & Mueller, 2002). Las señales de 35,4 y 32,0 ppm son asignadas a $TMPOH^+$ en el marco de la estructura y el corrimiento químico a 26,6 ppm se asigna a la TMP absorbida en un sitio super ácido de Lewis. La resonancia a 24,0 ppm fue asignada a la especie $P(CH_3)_4^+$, que surge de la TMP absorbida en los sitios ácidos de Brönsted con exceso de TMP en la fase gaseosa (Guan et al., 2009). Las señales de -4,4 y -9.7 ppm son asignadas a la TMP en sitios ácidos de Brönsted y grupos silanol, mientras que las señales en el rango de -40 a -60 ppm son asignadas a TMP fisisorbida o líquida dentro de la estructura porosa de las zeolitas.


CBV 400
66.3
56.5
44.4
26.4
24.0
-4.4
-9.8
ppm
CBV 712
65.5
35.1
26.7
23.9
-4.3
ppm
HT 600
65.5
57.0
27.1
24.3
-4.4
ppm
CBV 760
66.0
48.3
26.1
24.9
-4.3
ppm
EDTA 600
65.4
56.2
26.8
24.3
-4.4
ppm
EDTA 760
34.6
26.4
-4.0
-7.5
ppm

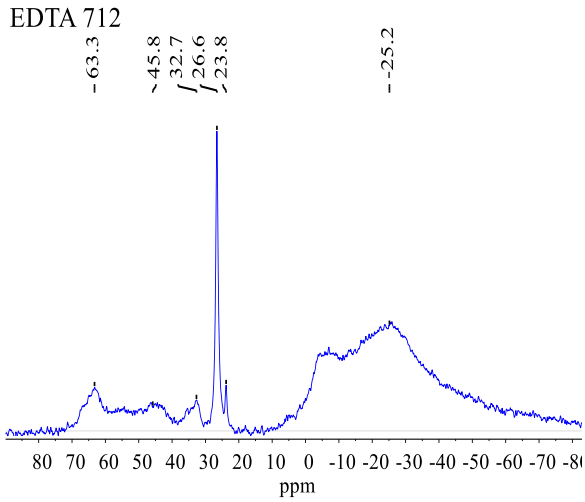


Figura 22. Espectros ^{31}P MAS NMR de la TMP absorbida en las zeolitas Y.

La cuantificación de los sitios ácidos se realizó empleando la TMP y los resultados son mostrados en la Tabla 11. Se asumió que la molécula es suficientemente pequeña para acceder a los sitios ácidos que se encuentran en la superficie interna y externa de las zeolitas. Se halló que la concentración de sitios ácidos es mayor en las zeolitas que poseen mayor cantidad de aluminio en la red y decrece a medida que la relación SiO_2/Al_2O_3 aumenta. Para las zeolitas CBV 400, HT 600, EDTA 600, CBV 712, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760 (SiO_2/Al_2O_3 = 5,4, 8,1, 8,1, 10,6, 62,3, 8,3 y 63 respectivamente) la concentración total de sitios ácidos fue 3,69, 2,91, 3,07, 1,15, 0,68, 0,58 y 0,38 mmol/g de zeolita respectivamente.

Tabla 11.
Cuantificación de los grupos ácidos y fosfina fisisorbida en la superficie de las zeolitas.

	CBV 400	**HT 600**	**EDTA 600**	**CBV 712**	**CBV 760**	**EDTA 712**	**EDTA 760**
Brönsted (mmol/g)	0,92	0,76	1,02	0,31	0,27	0,43	0,36
Lewis (mmol/g)	0,28	0,20	0,02	0,07	0,04	0,15	0,02
Fisisorbida (mmol/g)	0,41	0,06	0,43	0,94	0,83	1,46	0,04

En las muestras HT 600 y EDTA 600 la concentración de sitios ácidos de Brönsted aumenta en 0,69 mmol/g de zeolita y se relaciona con la mejora en la accesibilidad de la TMP a más sitios ácidos, debido a la eliminación del EFAl que bloquea los canales porosos. También se puede observar cambios en la acidez de Lewis, mostrando que las zeolitas con más concentración de sitios ácidos tipo Lewis son la CBV 400 y la HT 600 con 0,87 y 0,59 mmol/g de zeolita respectivamente. Las muestras EDTA 760 y EDTA 600 poseen una cantidad decreciente de sitios ácidos tipo Lewis. Se logra evidenciar que los sitios ácidos de Lewis son principalmente aportados por el aluminio EFAl presente en la superficie de las zeolitas y su eliminación es efectiva con el tratamiento químico. La muestra EDTA 712 mostró un aumento en la acidez de Lewis y se estima que son sitios estructurales.

Los corrimientos químicos obtenidos por la TMPO muestran una distribución de sitios ácidos más amplia a la expuesta por la TMP, la distribución de los corrimientos químicos de la TMPO es relacionada con la fuerza del sitio ácido. Para la TMPO con $\delta^{31}P$ <60 ppm la fuerza de interacción entre TMPO-H es débil. Las interacciones de fuerza media son relacionadas con el $\delta^{31}P$ que se encuentran entre 60–70 ppm, las fuertes se encuentran entre

70-85 ppm y los sitios superácidos se encuentran en el δ^{31}P>86 ppm. Para la TMP se observaron fuerzas de interacción fuertes para los sitios ácidos de Brönsted a ~-4.4 ppm e interacciones muy fuertes para los sitios ácidos de Lewis a ~27 ppm.

En la Figura 22 se observan las diferencias en la intensidad de las señales que fueron asignadas a los sitios ácidos de Brönsted y Lewis, por ello se resumen en la Tabla 12. Las muestras que tienen más contenido de Al(IV) revelan la adsorción de la TMPO entre un 44 y 69% en el sitio ácido a 66 ppm y por ello se cree que este sitio ácido se asocia al Al(IV). La zeolita CBV 760 presenta que la TMP se absorbe aproximadamente en un 87% en el sitio ácido que se encuentra a ~-4 ppm, como el Al(VI) es la especie mayoritaria en esta zeolita se correlaciona esta resonancia a la especie de aluminio octaédrico. El aluminio pentacoordinado presente en las muestras se le asignó la señal de 27 ppm, porque es la única señal de Lewis observable en las condiciones empleadas. También se puede observar una tendencia en los experimentos de fósforo y se relaciona con el proceso de desaluminización de las zeolitas. Se observa en los resultados que los átomos de aluminio presentes en las cajas de sodalita tienden a salir más fácilmente durante el HT de la estructura cristalina que los aluminios presentes en las supercajas.

Tabla 12.
Corrimientos químicos y porcentaje de la intensidad de la señal del ^{31}P adsorbido en la superficie de las zeolitas.

δ ^{31}P (ppm)	**CBV400 I(%)**	**HT600 I(%)**	**EDTA600 I(%)**	**CBV712 I(%)**	**CBV760 I(%)**	**EDTA720 I(%)**	**EDTA760 I(%)**
66	68,7	44,9	51,0	46,7	10,9	25,4	4,9
57	11,8	4,5	3,3			14,1	11,7
27	1,3	1,3	0,3	12,9	1,6	27,0	5,7
24	0,7	0,6	0,2	1,5	0,7	3,7	
-4	17,4	48,7	45,1	38,9	86,8	29,7	77,6

La fuerza de los sitios ácidos fue determinada cualitativamente mediante la desorción a diferentes temperaturas de la TMP y TMPO, el óxido de fosfina está presente en las muestras debido al proceso de oxidación de la TMP al entrar en contacto con la zeolita. Los resultados de la desorción de la molécula sonda se muestran en la Figura 23. Se consiguió evidenciar que los sitios ácidos de Brönsted interaccionan débilmente con la TMPO debido a que son las primeras señales en perder intensidad en los espectros de la Figura 23. Las muestras fueron tratadas 100 ºC por debajo del límite de la descomposición térmica de la TMP, con el objetivo de garantizar la presencia de la molécula sonda y no de los productos de la descomposición.

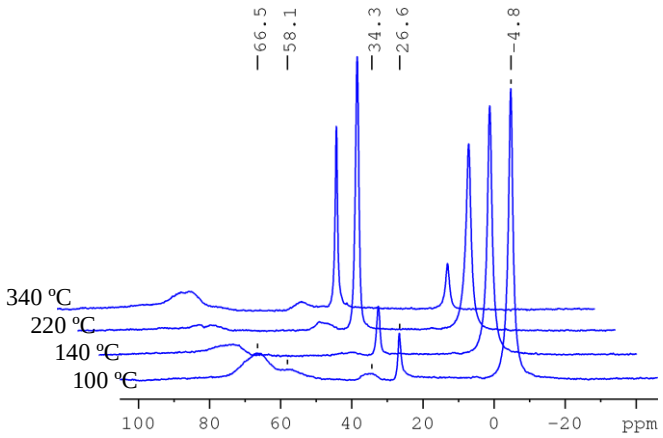


Figura 23. Desorción a diferentes temperaturas de la TMP cargada en la zeolita CBV 400.

La desorción de la TMP generó diferencias significativas en la intensidad de las señales del ^{31}P que se muestran en los espectros de la Figura 23. Para empezar a describir los cambios con el aumento de la temperatura, tomamos como referencia el espectro de desorción a 100 ºC. Al aumentar la temperatura de desorción hasta los 140 ºC, se observó la eliminación de las señales a 58,1 y 34,3 ppm, estas señales fueron asignadas con anterioridad a TMPO interaccionando con sitios ácidos de Brönsted y por lo tanto se eliminan con el aumento de 40 ºC. El incremento de la temperatura en este rango evidencia una reducción de la intensidad de la señal a -4,8 ppm, y en el $\delta^{31}P$ a 26,6 ppm se conserva la concentración de fosfina absorbida sobre este sitio ácido. También se debe tener en cuenta que la fosfina puede migrar de un sitio ácido a otro sitio ácido debido al aumento de la temperatura. En el espectro de desorción tomado a 220 ºC, se observa la eliminación de las moléculas de TMPO que fueron asignadas a 66,5 y 58,1 ppm, mientras que el $\delta^{31}P$ a 34,3 ppm reaparece a esta temperatura debido a la migración de las moléculas de TMP. En el espectro a 220 ºC se observa una disminución leve de la intensidad en la señal de -5,5 ppm y el aumento dramático de la señal

de 26,6 ppm. La desorción a 340 ºC solo presenta disminución en la intensidad de la señal a -4,8 ppm, es decir que el aumento de 120 ºC influye levemente en la desorción de la fosfina en las otras señales y la tendencia es disminuir la intensidad de todas las señales a partir de esta temperatura. Pero el resultado más importante se observó en la desorción a 220 ºC y se debe al corrimiento químico a 26,6 ppm, es la señal más intensa del espectro en estas condiciones y significa que la interacción de la TMP con el sitio ácido es muy fuerte y no se logra desorber la TMP de la muestra en esas condiciones. Además, se obtuvo que las moléculas desorbidas pueden migrar a otro sitio ácido y en la señal de 26,6 ppm se logra observar fácilmente este fenómeno. Por ello, el corrimiento químico del ^{31}P a 26,6 ppm, se debe definir como un sitio superácido presente en las zeolitas analizadas.

La naturaleza básica de las fosfinas (TMPO y TMP) nos ayuda a entender porque la desorción de la TMPO ocurre primero que la de TMP. Se debe a que la TMP es más básica que la TMPO, la basicidad en fase gaseosa se determina por el valor de la afinidad de protones (PA) que tiene la molécula, los valores reportados de PA para las fosfinas son de 217,6 kcal/mol y 228,0 kcal/mol respectivamente. La diferencia en la PA nos permite afirmar que la TMPO tiene una naturaleza menos básica que la TMP y por lo tanto la interacción TMPO-H es más débil que la TMP-H. Por lo tanto, la TMPO presenta desorción a menor temperatura que la TMP y los corrimientos químicos de la TMPO tienen menor fuerza ácida (Mills, Martin, & Shirley, 1976; Zheng, Zhang, Lu, Liu, & Deng, 2008).

1.15. Adsorción del óxido de trifenilfosfina

La actividad catalítica de un sistema de reacción está sentenciada por la accesibilidad del sustrato a los sitios ácidos disponibles para generar los productos de la reacción química. En este contexto, la superficie externa de las zeolitas tipo Y tienen sitios ácidos para la conversión de sustratos voluminosos. Por ello, la caracterización y cuantificación de los sitios ácidos en la superficie externa de la zeolita se llevó a cabo empleando la TPPO. La molécula sonda TPPO posee un diámetro cinético de 10,2 Å, mientras que los poros de las zeolitas Y poseen diámetros de 11,24 y 7,35 Å en la supercaja y en la estructura de sodalita respectivamente. Para una difusión dentro de la estructura la molécula sonda debe poseer un diámetro cinético máximo de 11,18 o 7,29 Å respectivamente. Es decir que la TPPO nos permitirá acceder a los sitios ácidos de las supercavidades y mesoporos presentes en la superficie externa del catalizador (Foster, Rivin, Treacy, & Friedrichs, 2006; Zheng et al., 2017).

1.15.1. ^{1}H-^{31}P FSLG HETCOR

En el experimento FSLG HETCOR se correlaciona los corrimientos químicos del ^{1}H con la del núcleo ^{31}P, y se obtiene información directa sobre la proximidad espacial entre los núcleos estos dos núcleos. La Figura 24 corresponde al espectro de la zeolita CBV 400 cargada con TPPO, en la dimensión F1 se puede observar δ^{1}H, las señales 1-5 se encuentran en el rango de 4-6 ppm que corresponden a los hidrógenos de los grupos SiOHAl que están enlazados con el TPPO. Es decir que el TPPO solo puede interaccionar con estos grupos por medio de un ^{1}H. En el espectro de la Figura 24 no se observa la señal de los hidrógenos

presentes en los grupos fenilo (-CH_3) del óxido de trifenilfosfina que deben observarse a 0 ppm.

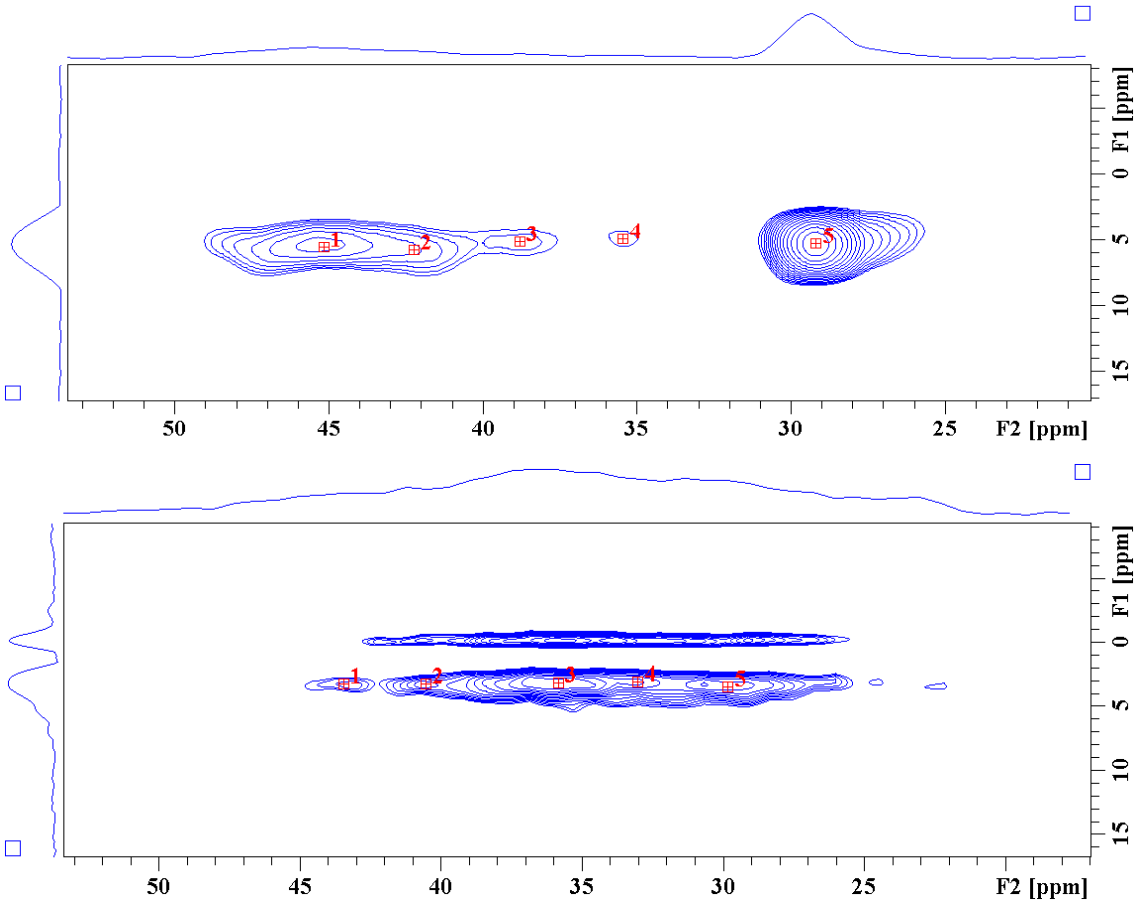


Figura 24. Experimento ^{1}H-^{31}P HETCOR de las zeolitas CBV 400 y CBV 760. En F2 se observa el δ ^{31}P y en F1 se observa el desplazamiento químico del ^{1}H.

Los $\delta^{31}P$ de 60,0 a 29,2 ppm son asignados al ion $TPPOH^{+}$ en sitios ácidos, donde la fuerza ácida se incrementa a medida que aumenta el desplazamiento químico o la señal se corre a campo bajo. Sin embargo, en este contexto las moléculas del TPPO son capaces de explorar sitios ácidos dentro de los mesoporos.

Tabla 13.
Desplazamientos químicos del ^{1}H y ^{31}P (F1 y F2) en el espectro LG HETCOR de la zeolita CBV 400 cargada con TPPO.

Señal	Área [%]*	ν(F2) [ppm]	ν(F1) [ppm]
1	15,8	45,2	5,5
2	11,5	42,2	5,7
3	7,7	38,8	5,1
4	6,4	35,5	4,9
5	58,6	29,2	5,3

*El área bajo la curva fue normalizada.

La interacción de los sitios ácidos en la superficie de la zeolita con la molécula TPPO se muestra en la Tabla 13, donde la mayor contribución se presenta en la señal 5 con el 58,6%, mostrando que el $\delta^{31}P$ a 29,2 ppm se encuentra más cerca espacialmente a los hidrógenos de la zeolita. La intensidad de las señales en la superficie son características de cada catalizador y principalmente dependen del proceso de síntesis, y se afectan por el tratamiento hidrotérmico (Zheng et al., 2017).

1.15.2. ^{31}P MAS NMR

El uso del óxido de ^{31}P-trifenilfosfina (TPPO) como molécula sonda en zeolitas se encuentra inexplotado y se manifiesta con los pocos trabajos que se han publicado, por ello se profundiza en el análisis de la superficie de catalizadores sólidos empleando esta molécula. El método empleado fue adaptado de otras investigaciones donde se utilizaron óxidos de fosfinas en estado sólido y cuyos resultados permitieron cuantificar los sitios ácidos en zeolitas e identificar las posibles adsorciones (Figura 25). Las muestras CBV 400, HT 600,

EDTA 600, CBV 712, CBV 760, EDTA712 y EDTA 760 fueron cargadas con TPPO como se describió en la sección 0 y después se adquirieron los espectros ^{31}P MAS NMR que se muestran en la Figura 26.

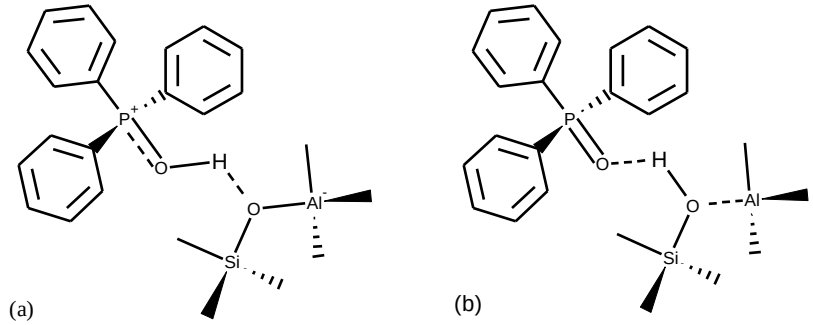
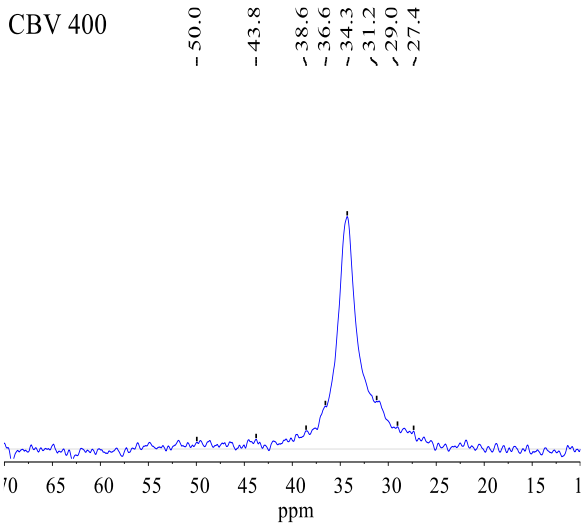


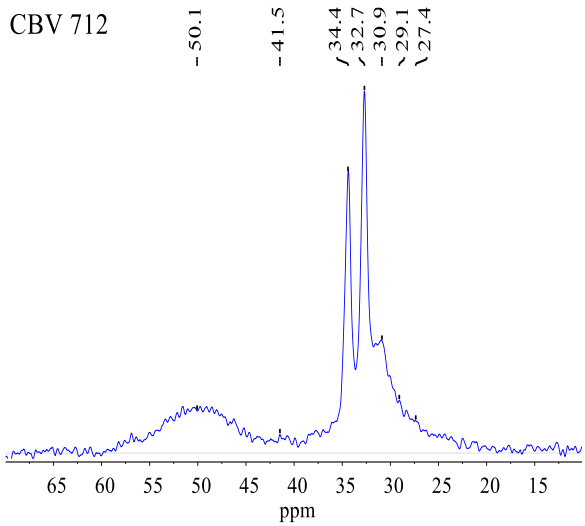
Figura 25. Posibles adsorciones de la TPPO en la superficie de la zeolita (a) quimisorción en sitio acido de Brönsted y (b) fisisorción. Adaptado de (Chu et al., 2011; Zheng et al., 2013).

Se encontraron dos resonancias bien definidas a 34,3 y 32,6 ppm que son atribuidas al catión $TPPOH^+$ formado por la adsorción química con los sitios ácidos de Brönsted. Adicionalmente se observa que las señales finas se amplían a medida que aumenta la relación SiO_2/Al_2O_3. En este contexto, la TPPO solo interacciona con los sitios ácidos mediante los hidrógenos que se encuentran en la superficie del catalizador y no se evidencia interacción directa con los átomos de aluminio.

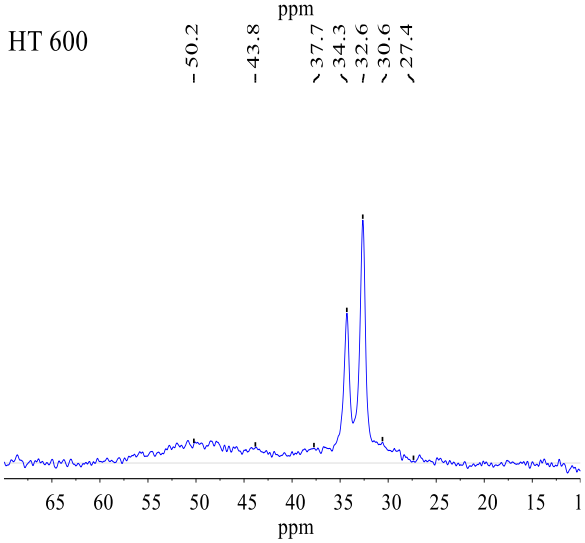
CBV 400



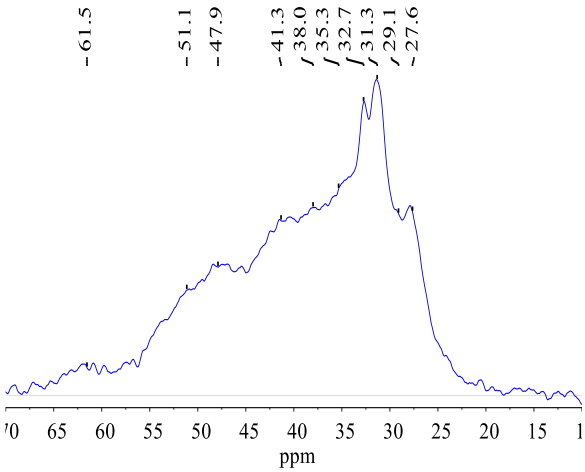
CBV 712



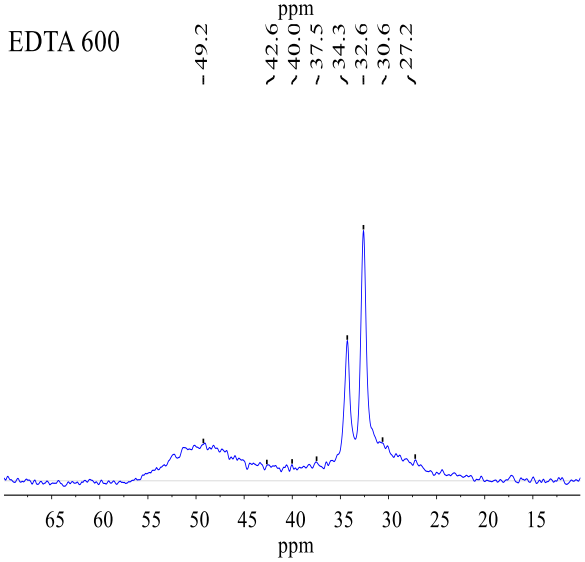
HT 600



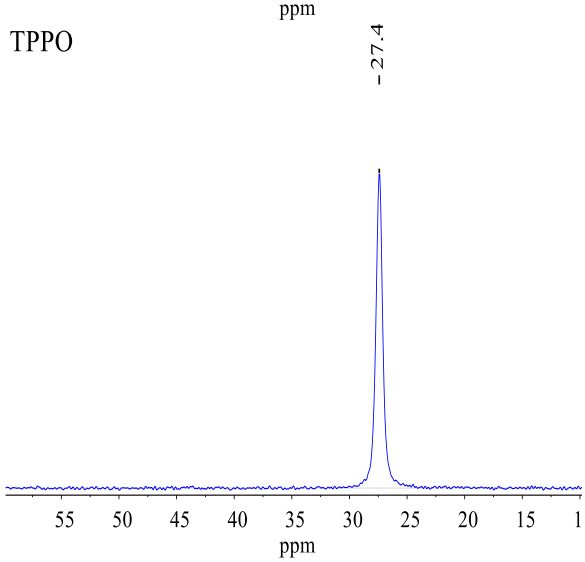
CBV 760



EDTA 600



TPPO



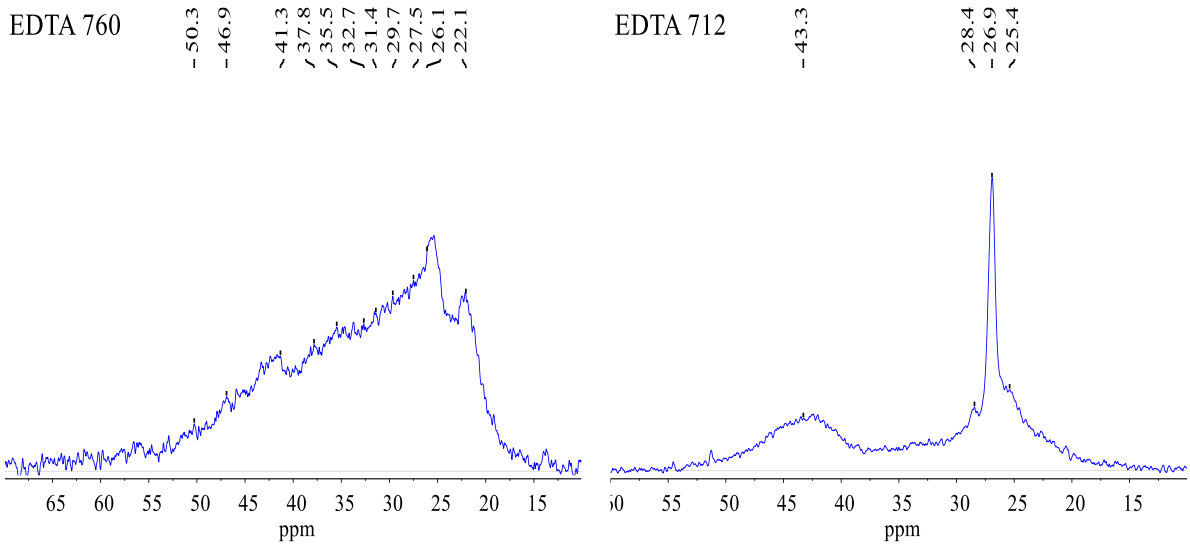


Figura 26. Espectros de ^{31}P MAS NMR de la TPPO absorbida en la superficie de las zeolitas.

En todos los espectros se observó una amplia región de resonancias del ^{31}P con intensidad variable y los desplazamientos químicos se asignaron únicamente a la interacción del TPPO con los sitios ácidos ubicados en la super caja y canales mesoporosos del catalizador. La resonancia a 27,4 ppm se asigna al TPPO cristalino en la superficie del catalizador, la asignación se realiza con base en el espectro de TPPO de la Figura 26 que se utilizó para la cuantificación de los sitios ácidos, donde se empleó el TPPO al 98% como referencia. En los resultados mostrados en la Tabla 14 se halló que la concentración de sitios ácidos es mayor en las zeolitas que poseen más cantidad de aluminio hexacoordinado y decrece a medida que la relación SiO_2/Al_2O_3 disminuye. Para las zeolitas CBV 400, HT 600, EDTA 600, CBV 712, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760 (SiO_2/Al_2O_3 = 5,4, 8,1, 8,1, 10,6, 62,3, 8,3 y 63,0 respectivamente) la concentración total de sitios ácidos fue 60,8, 63,1, 110,2, 119,6, 281,4, 120,9 y 216,5 µmol/g de zeolita respectivamente.

Tabla 14.
Cuantificación de la acidez en la superficie externa de las zeolitas con TPPO.

	CBV 400	**HT 600**	**EDTA 600**	**CBV 712**	**CBV 760**	**EDTA 712**	**EDTA 760**
Brönsted y Lewis (µmol/g)	60,8	63,1	110,2	119,6	281,4	120,9	216,5
Fisisorbida (µmol/g)	2,9	5,3	14,1	14,3	28,5	52,9	49,9

La concentración de sitios ácidos en la superficie de la zeolita HT 600, después del tratamiento hidrotérmico es prácticamente igual a la CBV 400 y se concluye que el HT no afecta la concentración de sitios ácidos en la superficie del catalizador. En las muestras HT 600 y EDTA 600, la concentración de sitios ácidos de Brönsted aumenta (en 47,1 µmol/g de zeolita) como consecuencia de la mejora en la accesibilidad del TPPO a más sitios ácidos debido a la eliminación del EFAL que los bloquean y a los mesoporos generados durante el tratamiento químico. En la muestra EDTA 712 se observa que el tratamiento químico no generó cambios en la superficie del catalizador, la EDTA 760 disminuye la concentración de sitios ácidos en la superficie y se debe a la leve desaluminización de la muestra durante el tratamiento químico. Empleando el TPPO como molécula sonda no se puede afirmar cambios en la acidez de Lewis, debido a que en los experimentos ^{1}H-^{31}P HETCOR se demostró que todas las señales de fósforo muestran correlación con los hidrógenos pertenecientes a la zeolita y los desplazamientos químicos de los hidrógenos asignados a las especies EFAl no se logran identificar en estos espectros bidimensionales.

Los corrimientos químicos obtenidos del TPPO muestran una distribución amplia que se relaciona con la fuerza del sitio ácido y se asignó que el rango de $\delta^{31}P$ de 40-60 ppm son

interacciones del TPPO con hidrógenos de mayor fuerza ácida. La concentración de sitios ácidos fuertes para las zeolitas CBV 400, HT 600, EDTA 600, CBV 712, CBV 760, EDTA 712 y EDTA 760 es de 3,4, 14,3, 37,1, 31,4, 212,0, 120,9 y 216,5 µmol/g de zeolita respectivamente. Esta concentración puede estar directamente implicada en la velocidad de reacción y se recomienda en trabajos futuros hacer pruebas de actividad catalítica para determinar el factor más influyente en la actividad del catalizador. Se observa que las muestras con más contenido de Al(VI) tienen mayor concentración de sitios ácidos fuertes en la superficie del catalizador, a excepción de la muestra EDTA 600 y EDTA 760 que contienen el doble de la concentración de sitios ácidos fuertes en comparación con la muestra HT 600 y CBV 760 respectivamente, donde el tratamiento químico generó el aumento de este tipo de acidez.

Los resultados de la accesibilidad de las moléculas sonda a los sitios ácidos se muestran en la Figura 27, donde se distinguen los cambios en la distribución ácida causados por el tratamiento hidrotérmico y químico. El tratamiento hidrotérmico aplicado para obtener la muestra HT 600 aumentó la accesibilidad de la TMP y TPPO en 8% y 30% respectivamente. El tratamiento químico en la muestra EDTA 600 mejoró las propiedades del catalizador, aumentando la cantidad de sitios ácidos disponibles a TMP y TPPO en 59% y 150%. En las muestras EDTA 712 y EDTA 760 aumentaron los sitios disponibles a TMP en 15% y 87% respectivamente, y los sitios ácidos superficiales permanecen prácticamente sin cambios. Se cree que la estructura cristalina se resguarda contra la eliminación de Al de la red cristalina durante el tratamiento hidrotérmico con la formación de una capa de especies de EFAl en la superficie externa de los catalizadores con alto contenido de aluminio extrared.

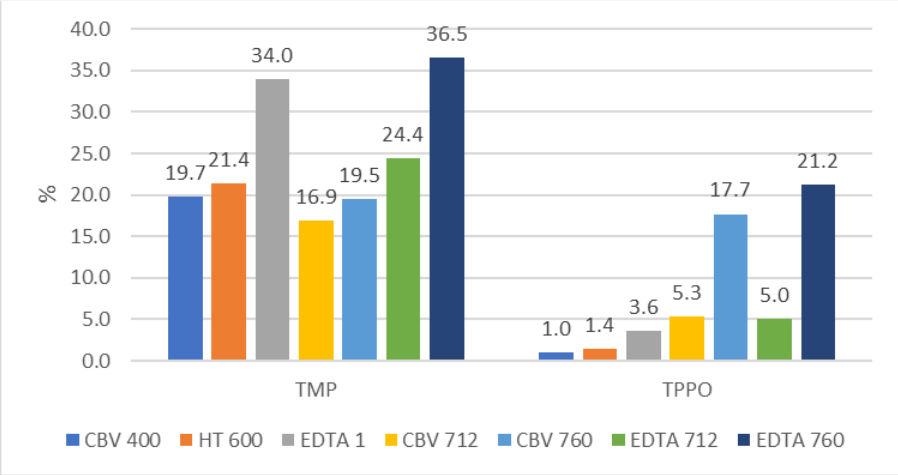


Figura 27. Localización de los sitios ácidos *accesibles a* TMP y TPPO.

Se observa que la accesibilidad de la TMP a los sitios ácidos se mantiene prácticamente constante (~19%) en todas las muestras, con excepción de las muestras tratadas químicamente EDTA 600, EDTA 712 y EDTA 760. Los sitios ácidos en la superficie externa aumentan cuando la relación SiO_2/Al_2O_3 crece. En la muestra CBV 760 la concentración de los sitios ácidos accesibles al TPPO y TMP se conserva en un 91%, es decir que la cantidad de sitios ácidos que pueden acceder las moléculas sonda es aproximadamente la misma y se encuentran ubicados en la superficie externa del catalizador.

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron zeolitas modificadas por tratamiento hidrotérmico que se constituye de dos pasos, la eliminación del Al estructural y la curación de los defectos de la

red por unidades de silicato. Los procesos se realizaron variando la temperatura, consiguiendo cambiar las características superficiales de los catalizadores y aumentar la relación SiO_2/Al_2O_3 con el incremento de la temperatura, sin generar la descomposición de los catalizadores. Demostrando que los catalizadores tratados a 400 y 600 ºC generan especies no estructurales en mayor concentración que en las muestras tratadas a 712 y 760 ºC, y se reveló cómo estas especies coordinan con los oxígenos presentes en la estructura de las zeolitas. La caracterización por ^{1}H MAS NMR diferenció la concentración de sitios ácidos de Brönsted y Lewis localizados en la caja de sodalita y supercaja en muestras deshidratadas. Los espectros de ^{29}Si MAS NMR permitió calcular la relación SiO_2/Al_2O_3, mostrando que la desaluminación aumentaba la intensidad del Q^4 amorfo y que la cristalinidad de las zeolitas está directamente relacionada con la anchura media de la señal Q^3 que indirectamente relaciona la concentración relativa de Al en la muestra. La NMR de ^{27}Al MAS unidimensional y bidimensional (3Q-MAS) se han utilizado para estudiar el estado de coordinación de las especies de aluminio en la zeolita. El experimento de MQ-MAS separó la parte isotrópica de la interacción cuadrupolar en una segunda dimensión indirecta, en la cual las resonancias individuales de las especies de aluminio se hallaron a través de su desplazamiento químico isotrópico y constante cuadrupolar. Permitiendo encontrar las especies de aluminio distorsionado y de baja simetría. Los resultados mostraron que el Na_2H_2-EDTA es un agente selectivo para la extracción de especies de EFAl y silicio amorfo de las zeolitas, conservando el contenido de Al en la red cristalina. Sin embargo, la eliminación de EFAl con el EDTA induce cambios significativos en el tamaño de los mesoporos y en los sitios ácidos accesibles a sustratos. En particular, para las muestras tratadas con EDTA la concentración de sitios ácidos accesibles a TMP aumenta y para la

muestra EDTA 600 la cantidad de sitios ácidos en la superficie externa aumenta en un 150%. Sin embargo, la concentración de estos sitios ácidos es relativamente pequeña, pero puede generar cambios importantes en los procesos catalíticos. Las moléculas sonda TMP y TPPO permitieron hallar la concentración de sitios ácidos accesibles a sustratos y diferenciar los sitios que se encuentran en la superficie externa del catalizador.

Referencias Bibliográficas

Agudelo, J. L., Mezari, B., Hensen, E. J. M., Giraldo, S. A., & Hoyos, L. J. (2014). On the effect of EDTA treatment on the acidic properties of USY zeolite and its performance in vacuum gas oil hydrocracking. Applied Catalysis A: General, 488, 219–230. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.007

Andreev, A. S., & Livadaris, V. (2017). Characterization of Catalytic Materials through a Facile Approach to Probe OH Groups by Solid-State NMR. The Journal of Physical Chemistry C, 121(26), 14108–14119. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02283

Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (2001). - FAU. In C. Baerlocher, W. M. Meier, & D. H. Olson (Eds.), Atlas of Zeolite Framework Types (pp. 132–133). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044450701-3/50349-9

Baur, W. H. (1964). On cation+ water positions in faujasite. American Mineralogist, 49(5–6), 697.

Beyerlein, R. A., & McVicker, G. B. (2001). Defect Structure and Acid Catalysis of High Silica, FAU-Framework Zeolites: Effects of Aluminum Removal and of Basic Metal Oxide Addition. In M. L. Occellie & P. O'Connor (Eds.), Fluid Catalytic Cracking V Materials and Technological Innovations (Vol. 134, pp. 3–40). Elsevier. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)82308-9

Bohlmann, W., & Michel, D. (2001). {H-1 MAS NMR} Studies of Molecules Adsorbed On Activated Zeolites. Journal of Catalysis, 202(2), 421–426. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3302

Boultif, A., & Louër, D. (2004). Powder pattern indexing with the dichotomy method. Journal of Applied Crystallography, 37(5), 724–731. https://doi.org/10.1107/S0021889804014876

Čejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). Zeolites and Catalysis. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. https://doi.org/10.1002/9783527630295

Chatterjee, A. (2010). Structure Property Correlations for Nanoporous Materials (Illustrate). CRC Press. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=nCrNBQAAQBAJ

Chu, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S.-J. J., … Deng, F. (2011). Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by 31P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine. The Journal of Physical Chemistry C, 115(15), 7660–7667. https://doi.org/10.1021/jp200811b

Däumer, D., Seifert, M., & Reschetilowski, W. (2016). Durability improvements of H-ZSM-5 zeolite for ethanol conversion after treatment with chelating agents. Microporous and Mesoporous Materials, 219, 66–76. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.031

Foster, M. D., Rivin, I., Treacy, M. M. J., & Friedrichs, O. D. (2006). A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks. Microporous and Mesoporous Materials, 90(1), 32–38. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.025

Gola, A., Rebours, B., Milazzo, E., Lynch, J., Benazzi, E., Lacombe, S., … Fernandez, C.

(2000). Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 40(1–3), 73–83. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00243-2

Guan, J., Li, X., Yang, G., Zhang, W., Liu, X., Han, X., & Bao, X. (2009). Interactions of phosphorous molecules with the acid sites of H-Beta zeolite: Insights from solid-state NMR techniques and theoretical calculations. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 310(1–2), 113–120. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2009.06.005

Haouas, M., Taulelle, F., & Martineau, C. (2016). Recent advances in application of 27Al NMR spectroscopy to materials science. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 94–95, 11–36. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.01.003

Hunger, M. (2010). Catalytically active sites: generation and characterization. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. Wiley-VCH: Weinheim.

J Duer, M. (2002). Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications. https://doi.org/10.1201/b16621-13

Jiang, Y., Huang, J., Dai, W., & Hunger, M. (2011). Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 39(3–4), 116–141. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.03.007

Jorik, V. (1993). Semiempirical approach to determinationof framework aluminum content in faujasite-type zeolites by X-ray powder diffraction. Zeolites, 13(3), 187–191. https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80276-3

Kao, H.-M., Yu, C.-Y., & Yeh, M.-C. (2002). Detection of the inhomogeneity of Brønsted

acidity in H-mordenite and H-β zeolites: a comparative NMR study using trimethylphosphine and trimethylphosphine oxide as P NMR probes. Microporous and Mesoporous Materials, 53(1–3), 1–12. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00279-2

Karra, M. D., Sutovich, K. J., & Mueller, K. T. (2002). NMR characterization of bronsted acid sites in faujasitic zeolites with use of perdeuterated trimethylphosphine oxide. Journal of the American Chemical Society, 124(6), 902–903. https://doi.org/10.1021/ja017172w

Li, S., & Deng, F. (2013). Recent Advances of Solid-State NMR Studies on Zeolites. Annual Reports on NMR Spectroscopy (1st ed., Vol. 78). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404716-7.00001-8

Li, S., Zheng, A., Su, Y., Zhang, H., Chen, L., Yang, J., … Deng, F. (2007a). Br ø nsted / Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite : A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study Brønsted / Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite : A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. Journal of American Chemical Society, 129(12), 11161–11171. https://doi.org/10.1021/ja072767y

Li, S., Zheng, A., Su, Y., Zhang, H., Chen, L., Yang, J., … Deng, F. (2007b). Brønsted/lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study. Journal of the American Chemical Society, 129(36), 11161–11171. https://doi.org/10.1021/ja072767y

Li, S., Zhou, L., Zheng, A., & Deng, F. (2015). Recent advances in solid state NMR characterization of zeolites. Chinese Journal of Catalysis, 36(6), 789–796.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60290-4

Lisboa, O., Sánchez, M., & Ruette, F. (2008). Modeling extra framework aluminum (EFAL) formation in the zeolite ZSM-5 using parametric quantum and DFT methods. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 294(1–2), 93–101. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2008.08.003

Lunsford, J. H., Rothwell, W. P., & Shen, W. (1985). Acid Sites in Zeolite Y: A Solid-state NMR and Infrared Study Using Trimethylphosphine as a Probe Molecule. J. Am. Chem. SOC, 107(6), 1540–1547. https://doi.org/10.1021/ja00292a015

Lutz, W. (2014). "Zeolite Y : Synthesis , Modification, and Properties — A Case Revisited." Advances in Materials Sciences and Engineering, 2014, 1–20. https://doi.org/10.1155/2014/724248

Ma, D., Deng, F., Fu, R., Han, X., & Bao, X. (2001). MAS NMR Studies on the Dealumination of Zeolite MCM-22. The Journal of Physical Chemistry B, 105(9), 1770–1779. https://doi.org/10.1021/jp003575r

Mafra, L., Vidal-Moya, J. A., & Blasco, T. (2012). Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 77, 259–351. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397020-6.00004-0

Mahmoud, E., & Lobo, R. F. (2014). Recent advances in zeolite science based on advance characterization techniques. Microporous and Mesoporous Materials, 189, 97–106. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.024

Martineau-Corcos, C. (2018). NMR Crystallography: A tool for the characterization of microporous hybrid solids. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 33, 35–43. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.009

Martineau-Corcos, C., Dědeček, J., & Taulelle, F. (2017). 27Al-27Al double-quantum single-quantum MAS NMR: Applications to the structural characterization of microporous materials. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 84, 65–72. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2016.12.013

Millot, Y., & Man, P. P. (2002). Procedures for Labeling the High-Resolution Axis of Two-Dimensional MQ-MAS NMR Spectra of Half-Integer Quadrupole Spins. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 21(1), 21–43. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/snmr.2001.0043

Mills, B. E., Martin, R. L., & Shirley, D. A. (1976). Further studies of the core binding energy-proton affinity correlation in molecules. Journal of the American Chemical Society, 98(9), 2380–2385. https://doi.org/10.1021/ja00425a002

Omegna, A., van Bokhoven, J. A., & Prins, R. (2003). Flexible Aluminum Coordination in Alumino−Silicates. Structure of Zeolite H−USY and Amorphous Silica−Alumina. The Journal of Physical Chemistry B, 107(34), 8854–8860. https://doi.org/10.1021/jp030094+

Rakiewicz, E. F., Peters, A. W., Wormsbecher, R. F., Sutovich, K. J., & Mueller, K. T. (1998). Characterization of Acid Sites in Zeolitic and Other Inorganic Systems Using Solid-State 31 P NMR of the Probe Molecule Trimethylphosphine Oxide. J. Phys. Chem. B, 102(98), 2890–2896. https://doi.org/10.1021/jp980808u

Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B: Condensed Matter, 192(1), 55–69. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

Salman, N., Rüscher, C. H., Buhl, J.-C. C., Lutz, W., Toufar, H., & Stöcker, M. (2006). Effect

of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 90(1), 339–346. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.032

Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite. (2013). ASTM International.

Stepanov, A. G. (2016). Chapter 4 - Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization. In B. F. Sels & L. M. Kustov (Eds.), Zeolites and Zeolite-Like Materials (pp. 137–188). Amsterdam: Elsevier. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63506-8.00004-5

Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L., & Kaneko, K. (2006). Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. Chemical Reviews, 106(3), 896–910. https://doi.org/10.1021/cr040204o

The International Council on Clean Transportation. (2011). Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultra bajo de azufre. Retrieved from http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf

Wider, G., & Dreier, L. (2006). Measuring Protein Concentrations by NMR Spectroscopy. Journal of the American Chemical Society, 128(8), 2571–2576. https://doi.org/10.1021/ja055336t

Yu, S., & Tian, H. (2014). Acidity characterization of rare-earth-exchanged Y zeolite using 31P MAS NMR. Chinese Journal of Catalysis, 35(8), 1318–1328. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60149-2

Yu, Z., Zheng, A., Wang, Q., Chen, L., Xu, J., Amoureux, J.-P., & Deng, F. (2010). Insights into the Dealumination of Zeolite HY Revealed by Sensitivity-Enhanced 27Al DQ-

MAS NMR Spectroscopy at High Field. Angewandte Chemie International Edition, 49(46), 8657–8661. https://doi.org/10.1002/anie.201004007

Zalewski, D. J., Chu, P. J., Tutunjian, P. N., & Lunsford, J. H. (1989). The oxidation of trimethylphosphine in zeolite Y: a solid-state NMR study. Langmuir, 5(4), 1026–1030. https://doi.org/10.1021/la00088a025

Zhao, Q., Chen, W.-H., Huang, S.-J., & Liu, S.-B. (2003). 39 Qualitative and quantitative determination of acid sites on solid acid catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis, 145, 205–209. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(03)80196-9

Zheng, A., Liu, S. Bin, & Deng, F. (2013). Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 55–56, 12–27. https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.09.001

Zheng, A., Liu, S.-B., & Deng, F. (2017). 31P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. Chemical Reviews, 117(19), 12475–12531. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00289

Zheng, A., Zhang, H., Lu, X., Liu, S.-B., & Deng, F. (2008). Theoretical Predictions of 31P NMR Chemical Shift Threshold of Trimethylphosphine Oxide Absorbed on Solid Acid Catalysts. The Journal of Physical Chemistry B, 112(15), 4496–4505. https://doi.org/10.1021/jp709739v