

***SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES
MICROPOROSOS MEDIANTE TÉCNICAS
“HIGH-THROUGHPUT”.***

PROYECTO FIN DE MÁSTER

Presentado por: **Eva M^a Díaz Canales**

Dirigido por: **Dra. María José Díaz Cabañas**



<u>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS	2
1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS	3
1.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	4
<i>1.3.1. Propiedades</i>	4
<i>1.3.2. Aplicaciones</i>	6
1.4. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS	7
<i>1.4.1. Proceso de cristalización</i>	7
<i>1.4.2. Variables de síntesis</i>	8
1.5. APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD (“HIGH-THROUGHPUT”) A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	12
<i>1.5.1. Metodología high-throughput aplicada a la síntesis de zeolitas</i>	13
<u>Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	16
2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	17
<i>2.1.1. Brazo robotizado y estaciones</i>	17
<i>2.1.2. Multiautoclave</i>	22
2.2. SÍNTESIS	24
<i>2.2.1. Síntesis de los agentes directores de estructura</i>	24
2.2.1.1. Método de síntesis	25
<i>2.2.2. Síntesis de zeolitas</i>	27
2.2.2.1. Reactivos empleados	27
2.2.2.2. Condiciones de síntesis	27
2.2.2.3. Diseño de experimentos	28
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
<i>2.3.1. Análisis Elemental</i>	30
<i>2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear</i>	30

2.3.3. Difracción de Rayos X	31
2.3.4. Análisis Químico	32
2.3.5. Análisis Termogravimétrico	33
2.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido	33
2.3.7. Adsorción de Nitrógeno y Argón	33
<u>Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	35
3.1. INTRODUCCIÓN	36
3.2. ESTUDIO DEL ADE NELO-I (<i>hidróxido de 1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno</i>)	36
3.2.1. <i>Diseño de experimentos y resultados</i>	37
3.2.2. <i>Conclusiones</i>	61
3.3. ESTUDIO DEL ADE NELO-II (<i>hidróxido de 1-etil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno</i>)	62
3.3.1. <i>Diseño de experimentos y resultados</i>	62
3.3.2. <i>Conclusiones</i>	70
3.4. ESTUDIO DEL ADE NELO-B (<i>hidróxido de 1-bencil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno</i>)	71
3.4.1. <i>Diseño de experimentos y resultados</i>	71
3.4.2. <i>Conclusiones</i>	75
<u>Capítulo 4. CONCLUSIONES</u>	76
4.1. CONCLUSIONES	77
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	79

Capítulo 1.

Introducción.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS.

Las zeolitas son aluminosilicatos y silicatos cristalinos microporosos, caracterizados por una estructura que comprende:

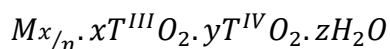
- ✓ una red tridimensional y regular formada por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, \dots$) acoplados, donde cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros,
- ✓ canales y cavidades de dimensiones moleculares que pueden albergar cationes de compensación de cargas, agua u otras moléculas y sales. Debido al tamaño de estos canales y cavidades, se denomina a las zeolitas “tamices moleculares”.

La microporosidad debe ser ordenada y regular, y la estructura debe tener suficiente estabilidad como para permitir la transferencia de materia entre el interior de los cristales y el exterior, que está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intercristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra.

Esta definición corresponde a una estructura ideal. De acuerdo con el tipo de estructura y la composición, y también con el método de síntesis o tratamientos post-síntesis, la estructura puede presentar defectos (oxígenos que no actúan de puente, vacantes, mesoporos), y la coordinación de los elementos T puede verse modificada por especies presentes en los microporos.

Existe un gran número de zeolitas naturales, pero también zeolitas sintéticas que no corresponden a ningún material natural; estas zeolitas sintéticas pueden presentar nuevas estructuras, con distintos sistemas de canales y poros, en las que se han podido introducir heteroátomos distintos al Si y el Al en posiciones tetraédricas (B, Ga, Fe, Cr, Ge, Ti, V, Mn, Co, Zn, Be, Cu, etc.).

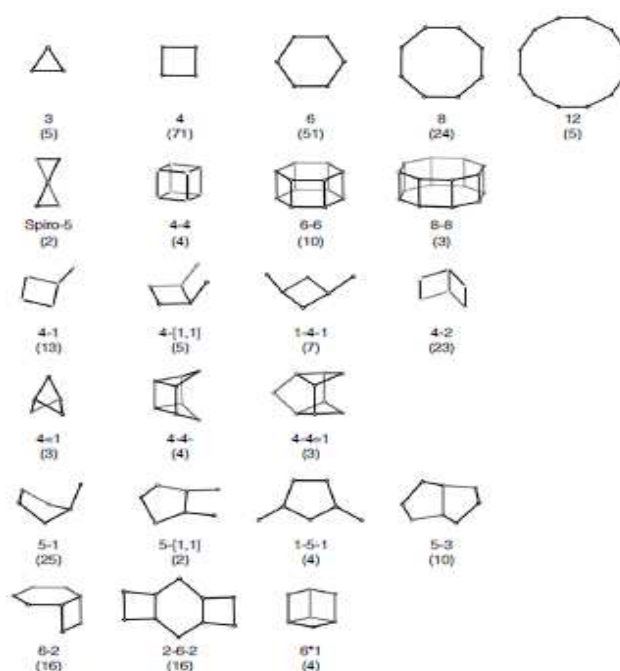
Como consecuencia de esto, la composición química de una zeolita vendrá dada por la siguiente fórmula:



M corresponde a los cationes de carga n^+ que compensan la carga que introducen en la red los elementos T^{III} , y que se localizan en los canales y/o cavidades de la estructura. Los valores x , y , n o z dependen de la estructura de la zeolita.

Existen muchas las estructuras zeolíticas conocidas, y debido a esto se recurre a agrupaciones de un pequeño número de tetraedros (TO_4) para describirlas (**Figura 1.1**), las cuales son conocidas como “unidades de construcción secundarias” (SBU, “*secondary buildings units*”) y a partir de ellas pueden ser descritas todas las estructuras zeolíticas.

Figura 1.1. Unidades de construcción secundarias.



La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de tres letras a cada topología de red aceptada, que está relacionado con el nombre del primer material conocido para cada estructura.

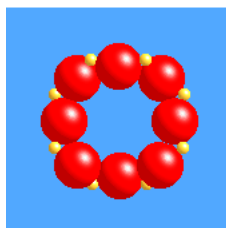
1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas pueden clasificarse atendiendo a diversos criterios, como son el tamaño de poro, la dimensionalidad de los canales y la disposición de los canales.

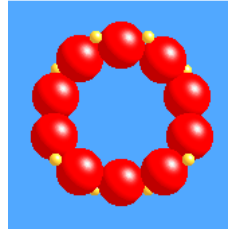
✓ Tamaño de poro:

En función del tamaño de poro, podemos distinguir entre:

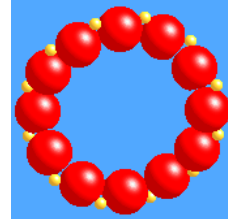
- *Poro de tamaño pequeño:* con anillos de ocho tetraedros (8 Member Rings = 8MR); diámetro estructural de unos 4 Å. Ejemplo: Chabacita.



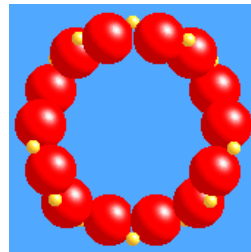
- *Poros de tamaño mediano:* con anillos de diez tetraedros (10 MR); diámetro estructural de unos 5.5 Å. Ejemplo: MFI.



- *Poros de tamaño grande:* con anillos de 12 tetraedros (12 MR); diámetro estructural de unos 6.5 Å. Ejemplo: Faujasita.



- *Poros de tamaño ultragrande:* con anillos de más de doce tetraedros (> 12 MR); diámetro estructural mayor de 7 Å. Ejemplo: CFI.



✓ **Dimensionalidad y disposición de los canales:**

La dimensionalidad indica el número de direcciones a través de las cuales puede difundir una molécula dentro del sistema microporoso de las zeolitas. El número de átomos T que forman la boca del poro permite clasificar el tipo de canal y está relacionado con el tamaño del mismo.

Atendiendo a este criterio, podemos distinguir canales monodireccionales, bidireccionales o tridireccionales.

Y de acuerdo a su disposición, los canales pueden ser independientes, conectados o con cajas.

1.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.

1.3.1. Propiedades.

Debido a su estructura microporosa, las zeolitas presentan interesantes propiedades.

➤ ***Características ácido-base:***

En la red de la zeolita pueden existir elementos T^{III} que sustituyen isomórficamente el Si; esto genera una carga negativa que debe ser compensada por cationes orgánicos o inorgánicos. Estos cationes, a su vez, pueden ser

intercambiados por protones a través de un intercambio con NH_4^+ y calcinación final, generándose, como consecuencia de esto, centros ácidos Brönsted. La fortaleza y número de estos centros están determinados por la relación $\text{Si}/\text{T}^{\text{III}}$ existente en el material y por las características del catión T^{III} . Si la relación $\text{Si}/\text{T}^{\text{III}}$ es baja, tenemos un mayor número de centros ácidos; pero si la relación $\text{Si}/\text{T}^{\text{III}}$ es alta, disminuirá la acidez, pero aumentará la fuerza ácida de cada centro, ya que la densidad de carga negativa está más localizada en torno al centro ácido. La fuerza ácida también está determinada por la posición que ocupa en la red el heteroátomo T^{III} y por el ángulo T-O-T.

También existen en las zeolitas centros ácidos de Lewis, que se corresponden con especies oxihidróxido de Al extrarred que se encuentran en la superficie de la zeolita. El número de estos centros ácidos aumenta después de someter la zeolita a una calcinación, ya que esta calcinación supone una extracción de átomos de Al tetraédrico de red hacia la superficie, dando lugar a especies de Al extrarred.

Si tenemos un catión inorgánico como catión de compensación de carga, se originan centros básicos situados en los oxígenos presentes en la red. El número y fortaleza de estos centros también dependen de la relación $\text{Si}/\text{T}^{\text{III}}$; además, cuanto mayor sea la cantidad de cationes y menor es su relación carga/radio, mayor es la fortaleza de estos centros básicos.

➤ ***Capacidad de intercambio catiónico:***

Este tipo de intercambio se produce debido a que en el interior de los poros de las zeolitas, existen cationes de compensación de carga, con gran movilidad y que se pueden intercambiar por otros. La capacidad de intercambio depende de la cantidad de T^{III} presente (a mayor cantidad, mayor cantidad de cationes) y de la relación carga/radio de estos cationes y de los que se pretende intercambiar.

➤ ***Selectividad de forma:***

Las zeolitas presentan poros de dimensiones regulares, que permiten discriminar reactivos y productos por su tamaño y su forma, cuando presentan diferencias significativas de difusividad a través de un sistema de canales porosos.

➤ ***Capacidad de adsorción:***

Debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas, éstas presentan una elevada superficie específica. Debido a que el tamaño de poro es uniforme y de orden molecular, una zeolita es capaz de adsorber moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de los canales.

También influye en la adsorción la composición química de las zeolitas: los cationes en el interior del material permite modificar el tamaño de poro y la relación Si/Al modifica la hidrofobia/hidrofilia del material (a menor contenido

en Al, mayor hidrofobicidad; pero si hay un gran número de defectos Si-OH, disminuye el carácter hidrófobo).

1.3.2. Aplicaciones.

Gracias a las propiedades descritas anteriormente, las zeolitas se pueden emplear en un amplio número de procesos industriales.

➤ ***Intercambiadores catiónicos:***

La capacidad de intercambio catiónico que presentan las zeolitas permite su aplicación como ablandadores de agua y su uso en detergentes y jabones. Los mayores volúmenes de uso de las zeolitas son en la formulación de detergentes, donde se reemplazan fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de Na^+ en la zeolita por Ca^{2+} y Mg^{2+} presente en el agua. Es incluso posible remover iones reactivos del agua contaminada.

➤ ***Adsorbentes:***

Debido a que las zeolitas son materiales capaces de adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño y polaridad, presentan muchas aplicaciones en procesos de secado, purificación y separación de gases y líquidos.

Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son desinfectantes muy efectivos; pueden también extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases.

➤ ***Catalizadores:***

Las zeolitas son materiales extremadamente útiles como catalizadores debido a su elevada conversión y a su selectividad en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición como por la exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula.

Se emplean como catalizadores ácidos en procesos de refinamiento del petróleo, en la producción de fuel y en la industria petroquímica.

También se pueden usar como soporte para metales activos o reactivos y como catalizadores redox, sustituyendo en la red metales de transición con propiedades redox, como Ti, Sn y V, o anclando en la superficie de los poros metales con propiedades redox.

➤ ***Otras aplicaciones:***

En las últimas décadas, se ha estado investigando en nuevas aplicaciones de los materiales cristalinos microporosos en sus áreas tradicionales de utilización, como catálisis, separación e intercambio iónico.

Las aplicaciones que aprovechan la porosidad del material en sí mismo o su capacidad para albergar especies huésped que proporcionan propiedades interesantes, se están comenzando a comercializar.

Por ejemplo, se están empleando zeolitas como aislantes en dispositivos microchips, ya que presentan una constante dieléctrica menor que el dióxido de silicio denso, el material aislante que se utiliza habitualmente.

Otra área de aplicación prometedora es el diagnóstico por imágenes de resonancia magnética, que se basa en la administración de agentes de contraste a pacientes para mejorar significativamente el valor diagnóstico. Los agentes de contraste contienen metales de alto spin como el Gd^{3+} , pero que no puede ser directamente administrado debido a que posee una toxicidad inherente. Sin embargo, las zeolitas y las arcillas que contienen Gd^{3+} se han investigado como agentes de contraste para el tracto gastrointestinal. De hecho, se está a punto de comercializar una zeolita que contiene Gd^{3+} . La zeolita inmoviliza el Gd^{3+} y así mitiga su toxicidad (las zeolitas por sí solas no son tóxicas cuando se introducen en el tracto gastrointestinal).

Otro ejemplo interesante entre los muchos usos de los sólidos porosos es la incorporación de tintes orgánicos como especies huéspedes en $ALPO_4-5$ cristalino microporoso, dando un tamiz molecular láser.

Otro enfoque distinto del uso de sólidos porosos es la fabricación de carbones porosos, que son de interés como adsorbentes, material de electrodos, etc. Implica la incorporación de compuestos orgánicos como acrilonitrilo, poliacrilonitrilo o polímeros de fenolformaldehído, en zeolitas como la Y, la mordenita, la beta o la L, seguida de una carbonización y posterior eliminación del material inorgánico con una disolución ácida.

1.4. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS.

La síntesis de zeolitas tiene lugar en condiciones hidrotermales; esto supone trabajar en presencia de agua, a temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C para conseguir altos rendimientos de cristales en un período de tiempo aceptable, a la presión autógena del sistema y en medio básico ($pH > 10$), que permite una mayor solubilidad de las especies de Si y Al y que se consigue empleando hidróxidos de cationes alcalinos o hidróxidos de cationes de amonio cuaternario.

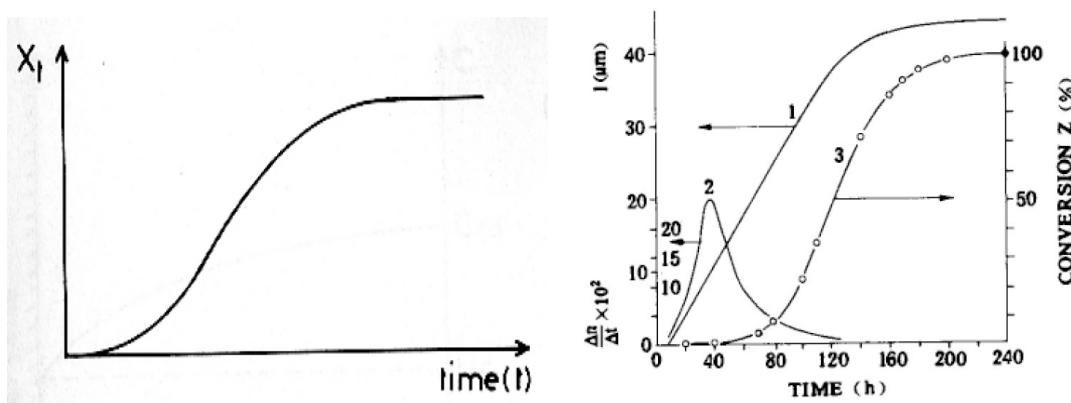
El papel del agua en este tipo de síntesis se centra en tres aspectos:

- ✓ Disolvente: facilita el transporte de las especies en fase líquida.
- ✓ Estabilización por llenado de poros.
- ✓ Participa en hidrólisis y en la formación de enlaces.

1.4.1. Proceso de cristalización.

Los procesos más importantes de la cristalización de una zeolita son la nucleación y el crecimiento cristalino. La curva de cristalización de una zeolita (rendimiento de zeolita vs. tiempo) tiene forma sigmoidea y en ella se distinguen tres zonas: período de inducción, período de cristalización rápida y período de disminución de la velocidad. (**Figura 1.2**)

Figura 1.2. Curvas de cristalización y conversión de una zeolita.



Se han propuesto dos mecanismos de formación de los núcleos de las zeolitas:

- *Sistemas donde las especies silicato están en disolución.* La nucleación ocurre en disolución, donde el crecimiento tiene lugar por la incorporación de especies solubles presentes en disolución. La fase sólida actúa como reserva de fuentes precursoras, y el agente mineralizante es el que permite la transferencia de las especies silíceas o aluminicas del gel a la disolución.
- *Existen mezclas heterogéneas de partículas coloidales de distinta forma, tamaño y densidad que forman un gel.* La nucleación ocurre en el interior del gel y los cristales se forman mediante una transformación sólido-sólido; la nucleación se produce preferentemente en la interfase gel-disolución.

1.4.2. Variables de síntesis.

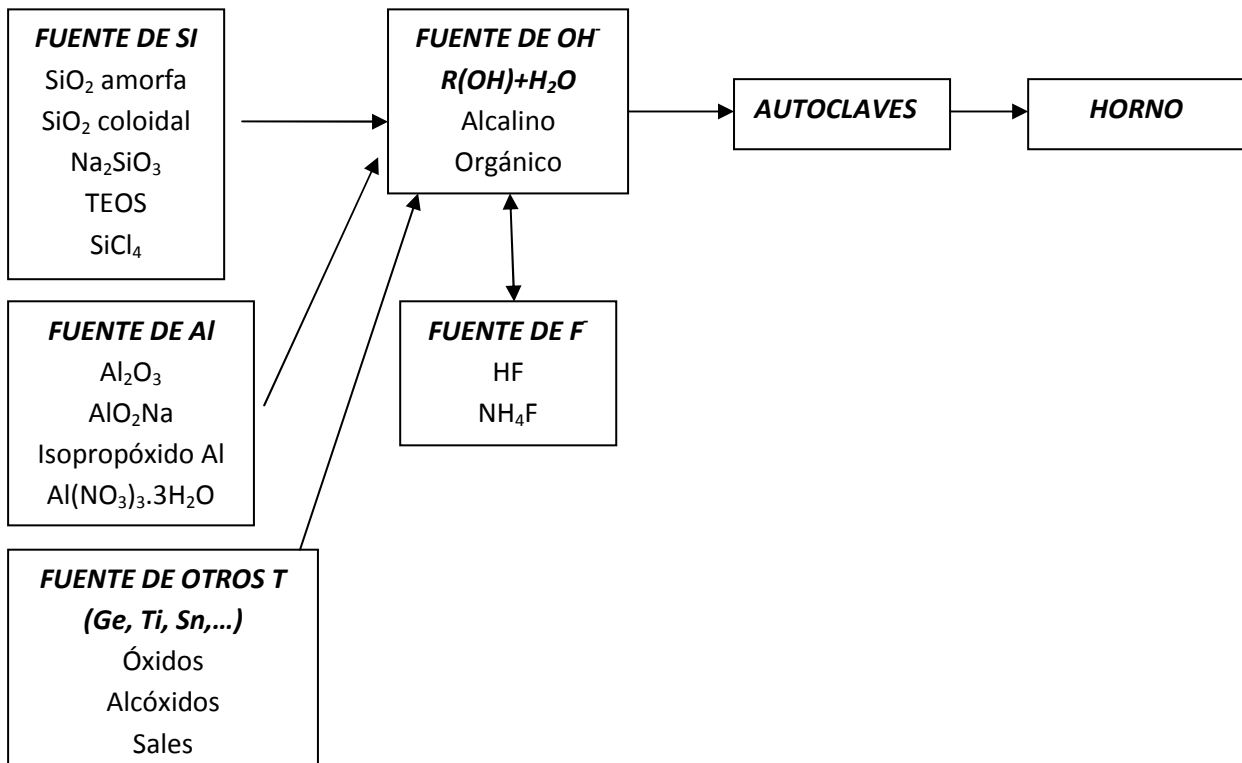
Existen varios factores que influyen en la síntesis de las zeolitas. Los más importantes los desarrollaremos a continuación.

✓ **Composición química del gel:**

Para la preparación del gel de síntesis se requiere una *fente de sílice*, que puede ser SiO₂ amorfa (Aerosil), SiO₂ coloidal (LUDOX), Na₂SiO₃, SiCl₄, o TEOS.

También debemos adicionar una *fente de Al* (Al₂O₃, AlO₂Na, Isopropóxido de Al, Al(NO₃)₃·3H₂O) y una *fente reactiva de otros heteroátomos* que se deseen incorporar a la red (Ge, Ti, Sn,...), que se adicionan en forma de óxidos, alcóxidos o sales. Es necesaria la presencia de un *disolvente* en el que sean solubles las diferentes especies reactivas; normalmente se emplea H₂O, pero también se pueden emplear otros disolventes como etanol, etilenglicol, piridina, etc. Además se requieren *agentes directores de estructura* (ADE), que pueden ser cationes orgánicos o inorgánicos o moléculas neutras como aminas. Y por último, se debe adicionar un *agente movilizante o mineralizante* (especies nucleofílicas como OH⁻ y F⁻), que inicia la disolución de las especies reactantes

a través de reacciones de solvólisis y que promueve y cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-Si.



✓ **Naturaleza del agente director de estructura:**

Los cationes orgánicos tienen diversos efectos sobre las zeolitas:

- *Estabilización por llenado de poros y determinación de la cantidad de elementos trivalentes que se incorporan en la red, las dimensiones de los poros o el volumen y forma de las cavidades internas de la zeolita generada.*
- *Efecto “template” o plantilla:* los ADEs presentan especificidad para dirigir hacia una estructura concreta; por ejemplo, ADEs lineales o cilíndricos dan lugar a zeolitas con canales unidireccionales, ADEs ramificados dan lugar a zeolitas con canales interconectados y ADEs con forma esférica dan lugar a la formación de cajas en la red de la zeolita. Este efecto plantilla, y por tanto, la especificidad de un ADE para dirigir hacia una estructura concreta, aumenta al pasar de moléculas orgánicas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.
- *Efecto director de estructura,* que se debe fundamentalmente a fuerzas de Van der Waals y a fuerzas electrostáticas. Esto permite el incremento de la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico.

Es importante que el ADE no interactúe fuertemente con el disolvente, ya que afectaría al grado de incorporación del agente director de estructura a la zeolita que se está formando.

✓ ***Sembrado:***

El sembrado en la síntesis de zeolitas permite aumentar la velocidad de cristalización, ya que produce una disminución de la etapa de inducción.

Se pueden llevar a cabo dos tipos de de siembra:

- *Sembrado con cristales grandes:* da lugar a una nucleación secundaria.
- *Sembrado con cristales pequeños:* es más efectiva y permite controlar el tamaño de cristal.

✓ ***Temperatura de cristalización:***

La temperatura de cristalización de las zeolitas controla la velocidad de cristalización y el tipo de zeolita formada. Generalmente, temperaturas elevadas aumentan la velocidad de reacción y conforme aumenta la temperatura de cristalización se obtienen fases más densas, así como cristales más grandes.

✓ ***Tiempo de cristalización:***

El tiempo de síntesis influye en la morfología y en el tamaño de los cristales y en la pureza de la zeolita. En la síntesis de zeolitas, la cristalinidad aumenta con el tiempo.

Las zeolitas son fases metaestables, que cumplen la regla de Ostwald, la cual dictamina que en las síntesis de zeolitas primero se forma la fase más inestable termodinámicamente, que con el tiempo se va transformando en fases cada vez más estables, pero también no deseadas (como otras zeolitas o cuarzo).

✓ ***Envejecimiento:***

El envejecimiento es el proceso que tiene lugar desde que finaliza la preparación del gel hasta que comienza el calentamiento a la temperatura de cristalización. Este proceso puede tener lugar a temperatura ambiente o a una temperatura inferior a la de cristalización y además, tienen lugar fenómenos que favorecen la formación de núcleos.

En algunos casos, el envejecimiento es fundamental para obtener el producto deseado y también permite el control del tamaño del cristal (muchos núcleos, tamaño de cristal menor).

✓ ***Agente mineralizante, pH de síntesis:***

Un agente mineralizante es una especie química que hace posible la formación de una fase sólida más estable a partir de una fase menos estable, mediante un proceso de disolución-precipitación o de cristalización. Así, permite la formación de una solución supersaturada. En el caso de las mezclas de síntesis de las zeolitas, la solución contiene, además de las especies silicato o aluminosilicato (especies policondensables), otras especies que están en equilibrio con el mineralizante. Uno de los papeles del mineralizante es aumentar la solubilidad total (la concentración de todas las especies). Se puede asumir que el mineralizante no solo aumenta las velocidades de disolución y condensación, sino que también las velocidades de conversión entre distintas

especies en solución. Así mantiene la disponibilidad de las especies en el nivel necesario para la nucleación y el crecimiento del cristal. Como un catalizador, el mineralizante normalmente no se consume durante la transformación.

También tiene un efecto en la naturaleza de las distintas especies que están en solución y, por ejemplo, un aumento en su concentración puede causar un cambio en la composición de la zeolita resultante y una disminución de las especies policondensables, que puede llevar a la formación de una fase más estable.

Normalmente, en la síntesis de zeolitas, se emplea como agente mineralizante el anión OH^- o el anión F^- . Hasta 1978, el único anión empleado era el OH^- , ya que la síntesis de zeolitas se llevaba a cabo en medio básico ($\text{pH} > 10$), y a estos pHs se encuentran zonas de elevada solubilidad de óxidos ácidos, con la formación de especies silicato, aluminato, etc.

Pero en 1978, Flanigen y Patton emplearon F^- para sintetizar la zeolita ZSM-5. Empleando F^- , la solubilización de la fase sólida del gel pasa por la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los elementos T (Si, Al, B, Ge), que iniciarán las reacciones de condensación. El pH en el medio de síntesis está próximo al neutro (5.5-9), y los cristales obtenidos son más grandes y presentan menos defectos; además, el empleo del anión F^- permite la formación de nuevas estructuras zeolíticas en su forma puramente silíceas, así como la incorporación de ADEs orgánicos catiónicos no estables en medio básico.

✓ ***Sustitución isomórfica:***

La sustitución isomórfica supone la incorporación en la red de la zeolita de elementos diferentes al Si sin modificar la estructura de la zeolita. Esta incorporación puede llevarse a cabo de dos maneras: por síntesis directa, añadiendo una fuente reactiva soluble del elemento que se quiere incorporar en el medio de reacción, o por tratamiento post-síntesis.

La formación de nuevas zeolitas con canales extra-grandes, generalmente de baja densidad de red, requiere unidades de construcción, o en forma de poliedro o en forma de caja, que contienen anillos de menor tamaño. Para poder obtener materiales de baja densidad de red, se debe emplear heteroátomos que estabilicen esas unidades estructurales con anillos pequeños. Para ello, se deberá introducir átomos T que se ubiquen preferentemente en dobles anillos de cuatro (DA4) o anillos de tres miembros. Los casos más relevantes de estos heteroátomos son Be^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , para anillos de 3 y 4 miembros, y Ge para DA4.

- Al y B: generan especies $[\text{TO}_{4/2}]^-$, que proporcionan carga negativa a la red, por lo que estabilizan el sistema a través de interacciones coulombicas que se establecen con los cationes de compensación. Por esta razón, estos cationes T^{III} se ubican en las paredes de las cavidades, cerca de la posición donde se localiza la carga positiva del ADE. Además, estos elementos T^{III} facilitan la formación de SBUs pequeñas.

Como el ángulo de enlace Si-O-B es bastante menor que el enlace Si-O-Al, muy parecido al Si-O-Si, el B tenderá a situarse en posiciones cristalográficas donde la presencia del Al no esté favorecida.

- Ge: no aporta carga a la red, siendo más voluminoso y blando que el Si. Tiene un efecto estabilizador debido a la mayor participación de sus orbitales d en los enlaces.

Los germanatos dan lugar a unidades DA4, en las que el Ge está tetraédricamente coordinado. La introducción de Ge en la síntesis de zeolitas ha permitido el descubrimiento de nuevas estructuras, todas ellas con DA4. Como el DA4 es una entidad T_8O_{20} , el ángulo T-O-T entre los átomos en posiciones tetraédricas ha de ser de unos 145° para mantener la geometría cúbica. Como la distancia del enlace Ge-O es mayor que la del enlace Si-O y como los ángulos Ge-O-Si son menores que los ángulos Si-O-Si, el Ge se acomoda más fácilmente en las unidades DA4.

- Ti: puede sustituir isomórficamente al Si, pero el número de zeolitas capaces de incorporar Ti sustituyendo al Si no es muy elevado; esto puede ser debido a la diferencia entre el radio iónico del Ti y el Si, a la mayor distancia de enlace Ti-O, a las diferencias en los ángulos de enlace T-O-T, a las diferencias en la posible coordinación, electronegatividad, etc. Como consecuencia de estas consideraciones estéricas, la presencia de Ti en el medio de síntesis enlentece la cristalización de una determinada estructura cristalina. También pueden existir problemas para conseguir una distribución uniforme de Ti en el medio de reacción, debido a distintas velocidades de hidrólisis de los precursores y la recristalización de óxidos de Si y Ti. Además, un mayor incremento en el contenido de Ti en la mezcla de reacción puede crear condiciones para la cristalización de una nueva estructura zeolítica, cuya formación no sería posible a menores concentraciones de Ti.

1.5. APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD (“HIGH-TROUGHPUT”) A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

Debido al interés del sector privado por reducir tiempos y costes de producción, se está haciendo un gran esfuerzo por invertir en tecnologías estratégicas. Para ello se intenta mejorar la productividad en I+D, de esta manera se pretende reducir los ciclos de desarrollo, aumentar la calidad reduciendo costes y reducir el impacto ambiental. Una manera de mejorar la productividad es la investigación de alta capacidad, que recibe el nombre de “high-throughput experimentation (HTE)” o “high-throughput screening (HTS)”.

Los términos *química combinatoria* y *high-throughput* son conceptos distintos.

La *química combinatoria* supone la producción de librerías de compuestos que representan permutaciones de un conjunto de variables químicas o físicas. Las variables

químicas pueden ser conjuntos de posibles grupos R-sustituyentes, grupos de etapas de reacción que se pueden aplicar a un sustrato o sustratos iniciales, o la naturaleza y cantidad de reactivos; las variables físicas podrían ser, por ejemplo, temperatura o presión o velocidades de agitación.

El término *high-throughput* denota la rápida evaluación de una propiedad específica para cada miembro de un gran número de muestras. Las muestras medidas pueden ser, entre otros, elementos de una biblioteca combinatoria de compuestos, productos de síntesis paralelas o automatizadas que no son una verdadera biblioteca combinatoria, o pueden ser una biblioteca histórica de compuestas. El formato utilizado en los controles puede ser paralelo, en el que más de una muestra se evalúa de manera simultánea, o secuencial.

La ventaja de la investigación de alta capacidad es la producción de conjuntos de moléculas y materiales sólidos en períodos de tiempo cortos (horas-días), frente a los tiempos mayores (meses-años) propios de la metodología tradicional de investigación en serie. Gracias a este tipo de investigación se han descubierto nuevos materiales con propiedades químicas, ópticas y electrónicas.

1.5.1. Metodología high-throughput aplicada a la síntesis de zeolitas.

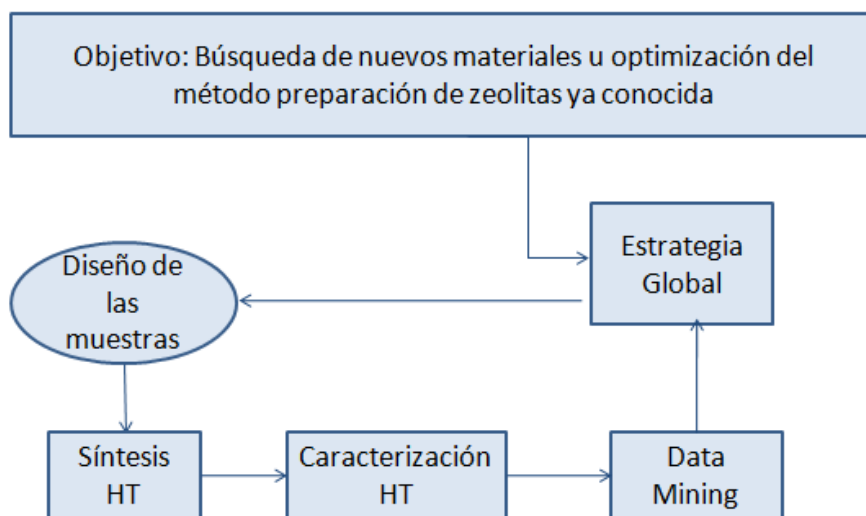
La química de alta capacidad se basa en tres pilares:

- *Paralelización*: aumentar el número de síntesis que se puedan realizar simultáneamente o en paralelo, permite aumentar el número de experimentos realizados en órdenes de magnitud.
- *Miniaturización*: se consigue disminuir la escala de gramos a miligramos de muestra sintetizada, lo que supone un ahorro de reactivos y productos de partida.
- *Automatización*: se consiguen realizar todas las tareas de un proceso de síntesis convencional de una forma automatizada, reduciendo la posibilidad de errores humanos.

De esta manera, se puede acelerar la investigación, pudiendo extraer una mayor cantidad de información de los sistemas estudiados debido al aumento en el número de experimentos realizados.

La metodología de alta capacidad en la síntesis de zeolitas consta de las siguientes etapas (**Figura 1.3.**):

Figura 1.3. Metodología de trabajo en un proceso de alta capacidad aplicado a la síntesis de zeolitas.



Primero se debe fijar el objetivo, que será la búsqueda de nuevos materiales u optimización del método de preparación de zeolitas ya conocidas.

El diseño supone la selección del número y disposición de los puntos experimentales que aporten la máxima información posible y la máxima probabilidad de encontrar la mejor de las configuraciones. El diseño experimental se utiliza ampliamente para la mejora del rendimiento de los procesos, ahorrando tiempo y costes; además aporta el conocimiento profundo de los procesos, generando herramientas de manejo de los mismos.

Para que un experimento se realice de la manera más eficiente posible se deben emplear métodos científicos en su desarrollo. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. La metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos errores experimentales.

En la síntesis high-throughput de zeolitas se han descrito varios diseños ingenieriles en función de la cantidad de producto deseado. El cálculo se basa en la cantidad necesaria para su posterior caracterización y almacenamiento. El objetivo es aumentar la paralelización en al menos una orden de magnitud, para mantener el control sobre los parámetros físicos de la síntesis y sobre las etapas posteriores.

En cuanto a la identificación de las fases cristalinas presentes en el estudio realizado, la caracterización primaria adecuada es la técnica de difracción de rayos X, y para ello se recomienda realizar la caracterización en un soporte que pueda introducirse en una plataforma X-Y-Z en el difractor.

El tratamiento de datos es llevado a cabo tradicionalmente por los investigadores, empleando experiencias previas o conocimientos teóricos para establecer relaciones entre esos datos y para proceder al diseño de experimentos posteriores.

Distintas técnicas de data-mining se han aplicado con éxito en el campo de la química y la bioquímica. Estas técnicas no necesitan hipótesis de partida, ya que pueden encontrar patrones y relaciones ocultas entre los distintos datos experimentales, siendo su objetivo final el extraer conocimiento de grandes cantidades de información.

Capítulo 2.

Procedimiento Experimental.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

El sistema robotizado CRO que se ha empleado en el desarrollo de este proyecto se ha diseñado en el Instituto de Tecnología Química. Este sistema está constituido por un brazo articulado, el cual permite la movilidad de viales de teflón (en los cuales se lleva a cabo la preparación de los geles, así como su cristalización en condiciones hidrotermales) a lo largo del sistema, con una estación de agitación y evaporación y otra de dosificación. Este dispositivo permite llevar a cabo un proceso de síntesis de zeolitas tanto de manera automatizada como en paralelo, pudiéndose preparar hasta 15 materiales simultáneamente.

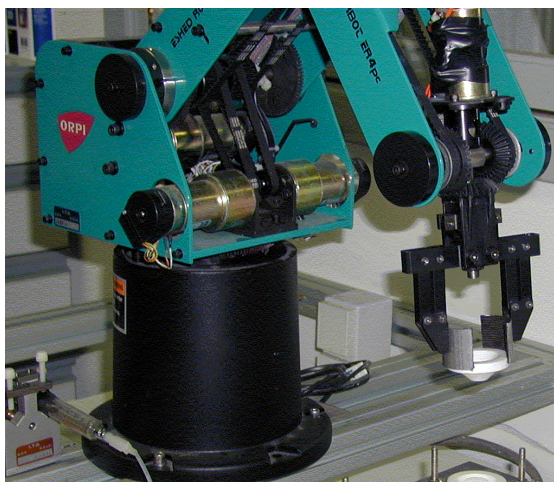
Los componentes del sistema CRO son los siguientes:

2.1.1. BRAZO ROBOTIZADO Y ESTACIONES.

El brazo robotizado y las estaciones nos permiten realizar distintos tipos de operaciones durante la síntesis:

- **Brazo robotizado:** brazo articulado comercial, de Eshed Robotec, modelo SCORBOT-ER 4pc. Permite el transporte de recipientes de una estación a otra del sistema y el trasvase de líquidos o sólidos entre recipientes. (**Figura 2.1**)

Figura 2.1. Fotografía del brazo robotizado utilizado en el sistema.

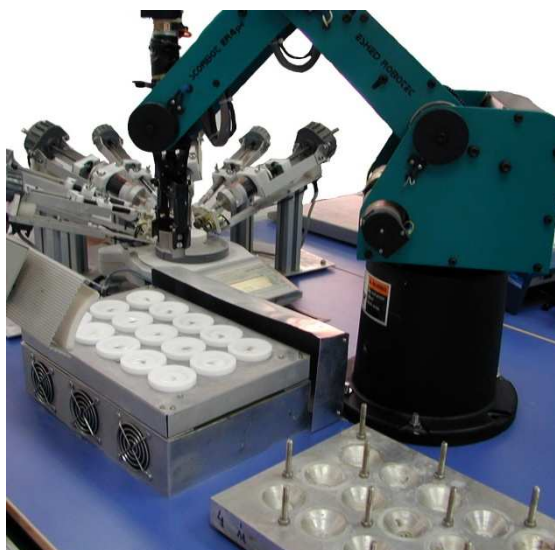


El brazo articulado consta de una articulación vertical, con cinco articulaciones independientes. También presenta una pinza, que proporciona al robot seis grados de libertad. Este diseño permite que el brazo pueda orientarse arbitrariamente dentro de un gran espacio de trabajo.

- ✓ **Estación de partida:** es una gradilla sobre la que se sitúan inicialmente los viales de teflón, y donde se depositan una vez alcanzada la composición de gel

deseada. La estación consta de un bloque de aluminio y supone el soporte del multiautoclave que se introducirá en el horno para la preparación de los materiales. Presenta quince huecos para colocar los viales de teflón, y el bloque se cubre con una lámina de teflón, que hace de material sellante de los viales, y otra lámina de acero. (Figura 2.2)

Figura 2.2. Imagen que muestra la disposición del sistema robotizado.



- ✓ *Estación de agitación/evaporación:* permite agitar los geles en formación mediante agitación magnética, y el control independiente del movimiento rotatorio de un agitador magnético teflonado en el interior de cada uno de los viales. (Figura 2.3)

Figura 2.3. Imagen de la estación agitación/evaporación.



La estación también permite evaporar disolventes (agua) de los geles, hasta alcanzar la composición que se desea. Para acelerar la evaporación, se ha incorporado una lámpara de infrarrojos que aporta el calor suficiente para que la

evaporación sea más eficiente, pero sin afectar negativamente al resto de los componentes del gel. Además se hace pasar una corriente de aire con flujo paralelo a la superficie de la estación, generada por los motores de la parte electrónica de la propia estación. Para ello, se ha puesto un deflector, consiguiéndose que la corriente de aire convectivo se dirija directamente sobre los viales que se están evaporando.

La estación está formada por varias capas. Una primera está constituida por quince agitadores magnéticos individuales, presentando a continuación una lámina protectora de plástico, y finalmente la cubierta de aluminio, que actúa como soporte para los viales. (**Figura 2.4**) (**Figura 2.5**)

Figura 2.4. Elementos que conforman la estación de agitación/evaporación.

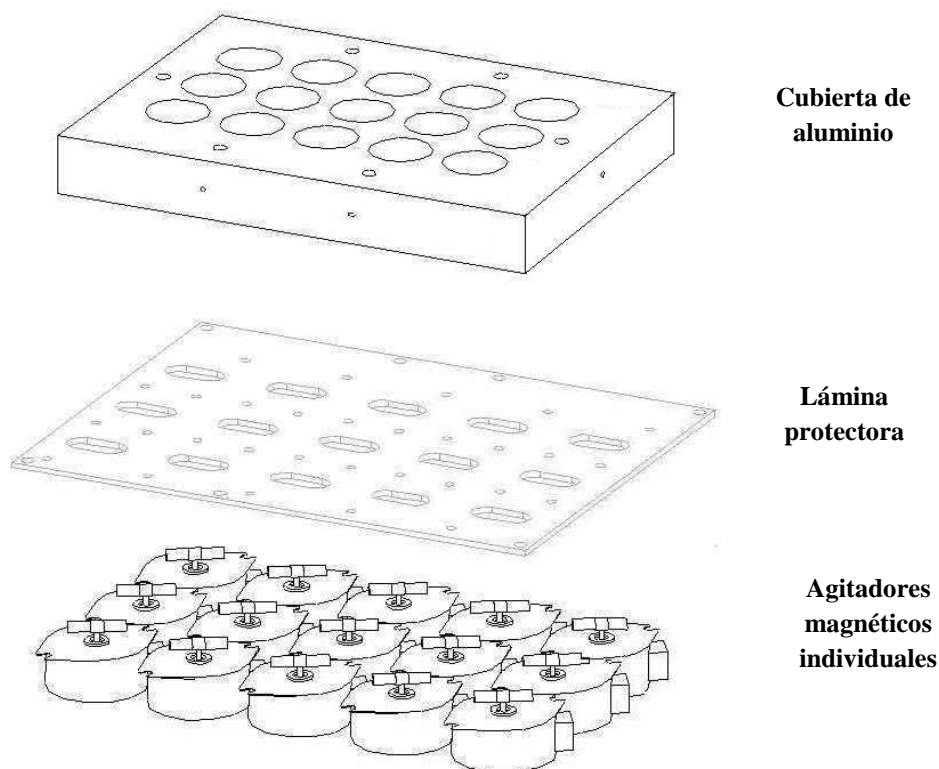
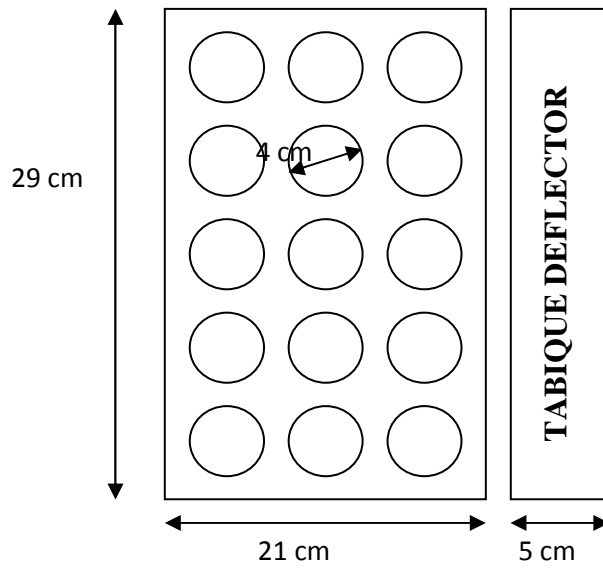
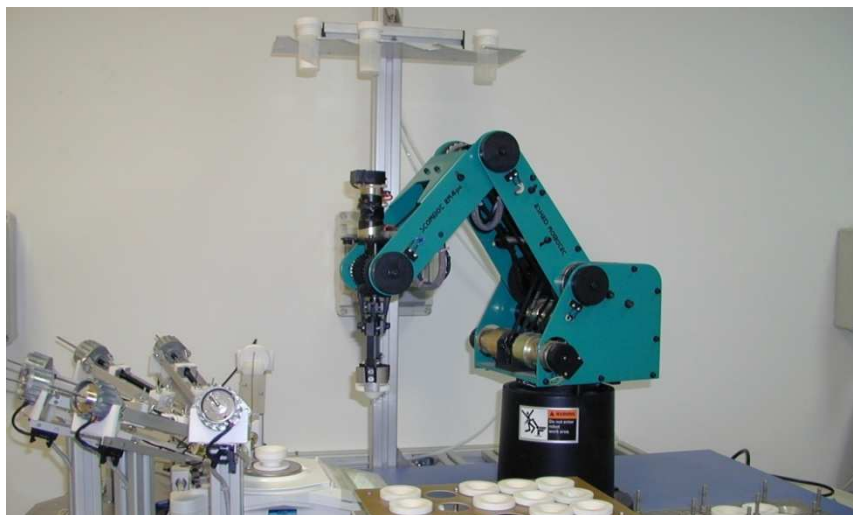


Figura 2.5. Esquema con las dimensiones de la estación agitación/evaporación.



- ✓ **Estación de sólidos:** se encuentra situada encima del brazo robotizado. Para poder alcanzar esta estación, el brazo se levanta verticalmente hasta llegar a los recipientes en los cuales se encuentran los sólidos. Estos recipientes son de plástico, con unas tapas especiales de teflón agujereadas, para poder realizar una correcta dosificación. La capacidad es de cuatro recipientes de sólidos. (**Figura 2.6**)

Figura 2.6. Representación en la que se observa la estación de sólidos (parte superior).



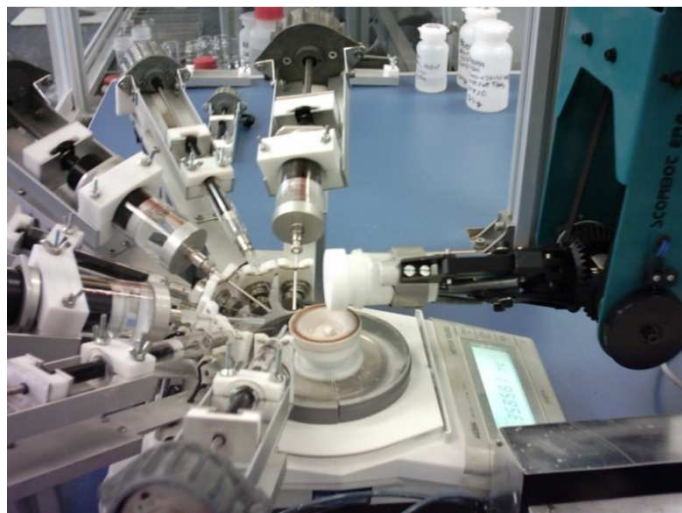
En las **figuras 2.7 y 2.8** se observa cómo se lleva a cabo la dosificación de los sólidos con el brazo robotizado. El brazo coge el recipiente de sólido deseado, se acerca a la balanza, y empieza a girar mientras añade el sólido hasta alcanzar el

peso deseado. La dosificación se realiza con un movimiento giratorio y otro descendente, que se realizan de manera lenta y conjunta.

Figura 2.7. Vista general del brazo robotizado mientras realiza la dosificación de un sólido.



Figura 2.8. Vista específica de la estación de pesado mientras se realiza la dosificación de un sólido.

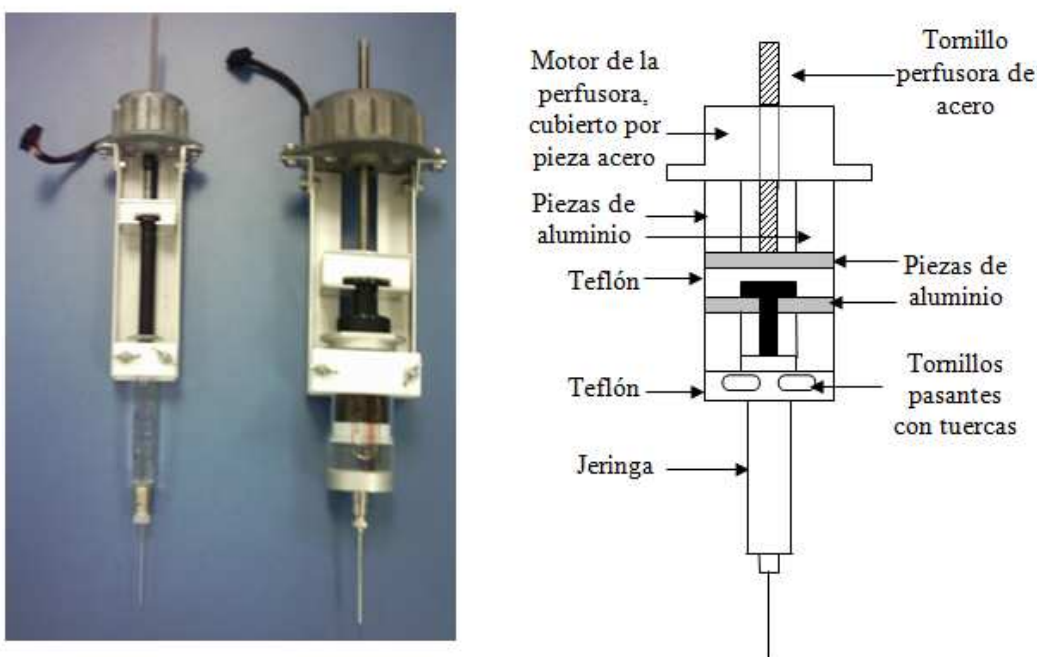


- ✓ **Estación de pesado/dosificación de líquidos:** está constituida por una balanza analítica y bombas perfusoras que contienen las distintas jeringas con los reactivos líquidos. Como se ha dicho anteriormente, la balanza es analítica, con

precisión de un miligramo, y se le ha acoplado una pieza de teflón que permite depositar los viales.

La dosificación de los líquidos se lleva a cabo mediante siete bombas perfusoras que contienen las jeringas con las disoluciones necesarias para la síntesis. Existen dos tamaños de bomba perfusora, para jeringas con capacidad de 5 o 50 ml. (**Figuras 2.9.A y 2.9.B**). En la parte inferior presentan un motor descompensado, que ejerce un efecto vibrador en la punta de las agujas para evitar que queden gotas en las mismas. Para dosificar cualquier disolución, se mueven todas las perfusoras hacia la balanza mediante un pistón de aire comprimido, y sólo dosifica aquella que contiene el líquido deseado.

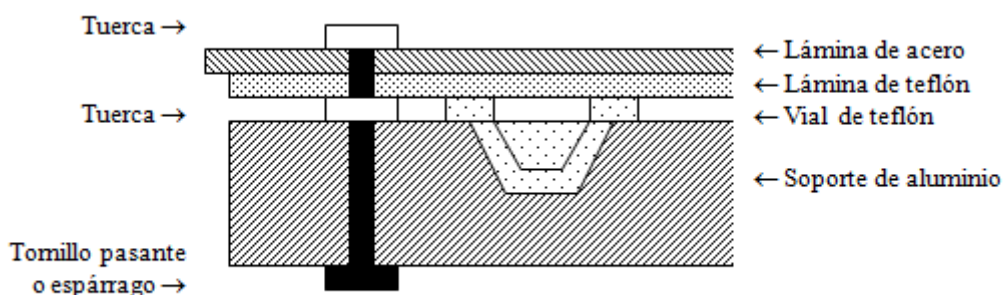
Figura 2.9. A) Fotografía de los dos tipos de perfusoras, tanto para jeringas de 5 ml., como para jeringas de 50 ml. B) Esquema de la perfusora, indicando los materiales que la conforman.



2.1.2. MULTIAUTOCLAVE.

Consiste en un conjunto de recipientes (autoclaves) de un material inerte capaz de aguantar presión y temperaturas de hasta 200°C. Los viales son de teflón, con un volumen de 3.5 ml, y están depositados sobre un soporte de aluminio y se sellan con una lámina de teflón. Finalmente, otra plancha de acero ayuda a que el sellado sea hermético y que el multiautoclave pueda ser agitado en el horno, sin perder las mezclas acuosas presentes en el interior de los viales. (**Figura 2.10**)

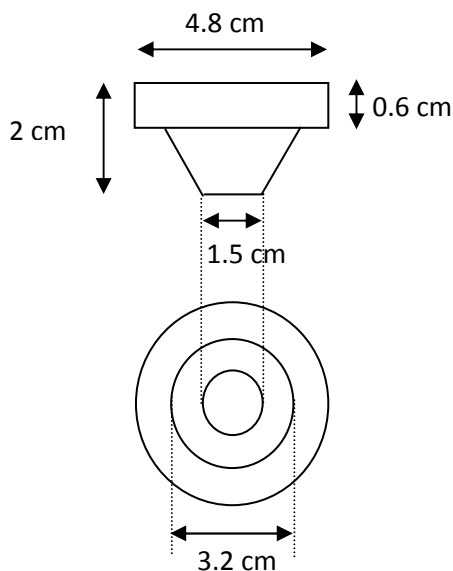
Figura 2.10. Detalle parcial lateral del multiautoclave.



El autoclave consta de las siguientes partes:

- El **soporte** de los viales, que es la estación de partida, y está hecho de aluminio con unas dimensiones de **21 x 29 x 3 cm**. Presenta quince huecos para depositar los viales con un diámetro externo de **4 cm**, que se distribuyen en 3 columnas y 5 filas. Tiene doce tornillos pasantes, que permitirán sellar los viales una vez finalizada las etapas de dosificación y evaporación.
- Los **viales de teflón**, con forma de plato y un volumen de 3.5 ml, tienen las siguientes dimensiones: (**Figura 2.11**)

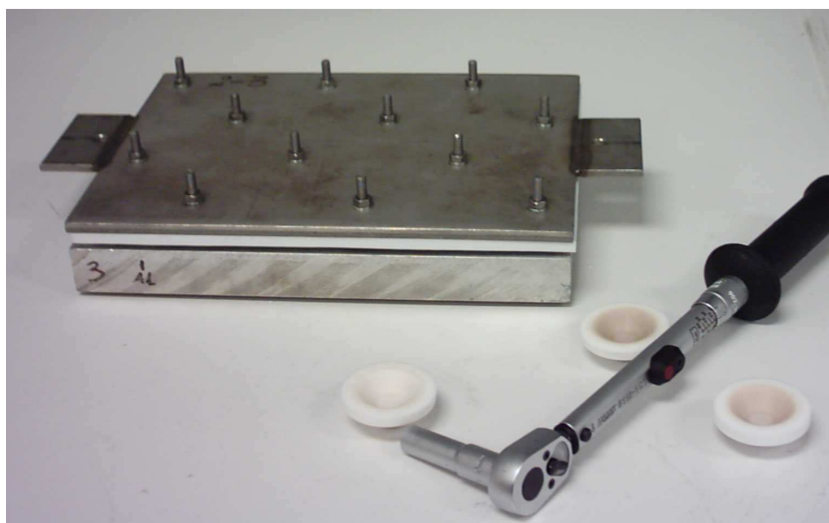
Figura 2.11. Esquema de una funda de teflón con sus dimensiones.



- La **lámina de teflón**, que hace de material sellante. Una vez acabada la dosificación de los reactivos y la evaporación, se tapan los viales con esta lámina de dimensiones **21 x 29 x 0.5 cm**.

- La *lámina de acero*, que se coloca encima de la lámina de teflón, para evitar las fugas de los viales. Tiene unas dimensiones de **21 x 29 x 0.5 cm**. Una vez puestas las láminas de teflón y acero, se añade unas arandelas de presión a los doce tornillos que están fijados en el soporte, y se enroscan unas tuercas con un par determinado de 12 Nm, para mantener el bloque cerrado y evitar que haya fugas. Con un par de presión más pequeño aparecen fugas en los autoclaves, mientras que con un par de presión más grande se deforman los viales. (**Figura 2.12**)

Figura 2.12. Fotografía del multiautoclave completo.



2.2. SÍNTESIS.

Vamos a dividir este apartado en dos: los procedimientos seguidos para llevar a cabo la síntesis de los agentes de estructura empleados (ADE) y los procedimientos seguidos para realizar la síntesis hidrotérmica de las zeolitas.

2.2.1. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.

Los agentes directores de estructura empleados en este proyecto son cationes tetraalquilamonios cuaternarios; se sintetizan alquilando una amina, se intercambian mediante una resina de intercambio aniónico y se emplean en forma de hidróxido.

En este proyecto se ha trabajado con una familia de ADE's compuesta por tres miembros: NELO-I (*hidróxido de 1-metil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*), NELO-II (*hidróxido de 1-etil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*) y NELO-B (*hidróxido de 1-bencil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*). Se parte de la misma amina cíclica, la cual se metila, se etila y se bencila, dando ADE's ramificados con cadenas laterales cada vez más largas y por tanto, con mayor volumen. Se pretende estudiar el efecto que el aumento de volumen de SDA tiene sobre el tipo de zeolita que cristaliza, dirigiendo a

materiales con canales y cavidades internas con un volumen y una forma más específicos, mostrando una mayor selectividad hacia una fase determinada.

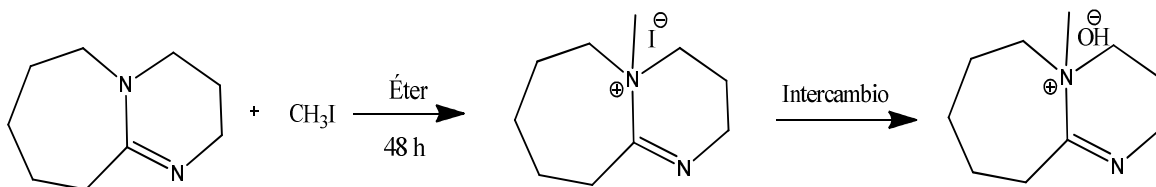
2.2.1.1. Método de síntesis.

Como se ha comentado anteriormente se hace reaccionar una amina, con el correspondiente haluro orgánico, obteniéndose un haluro de amonio cuaternario, el cual es caracterizado por análisis elemental de C, H y N y por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , para comprobar que hemos sintetizado el producto deseado y que no contiene ningún tipo de impurezas. Una vez caracterizado nuestro ADE, lo intercambiamos a hidróxido mediante el empleo de una resina de intercambio aniónico directo, Amberlite IRN-78 (Supelco) como fuente de aniones hidróxido. El intercambio se realiza en agua Milli-Q y se deja en agitación toda la noche. A continuación, se filtra, se lava la resina y valoramos la disolución que obtenemos con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador.

A continuación, vamos a describir la síntesis de cada uno de los tres compuestos que forman parte de la familia de ADE's sintetizada: Familia NELO.

➤ **NELO-I (hidróxido de 1-metil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno):**

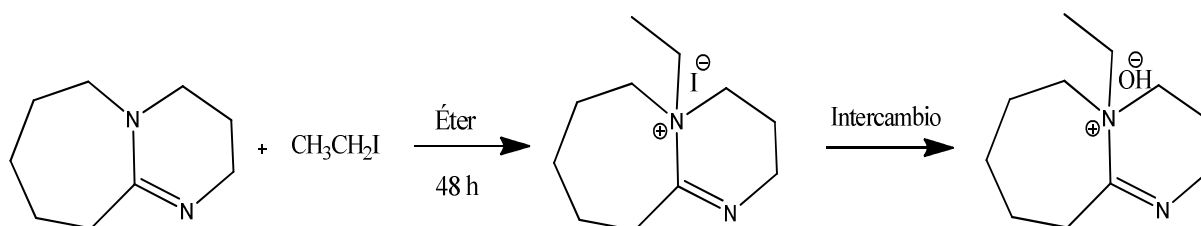
Partimos de 208 mmoles de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, a la cual se le adiciona 416 mmoles de yoduro de metilo, como agente alquilante, y 300 ml de éter dietílico como disolvente. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. El sólido obtenido se lava con éter dietílico obteniendo la sal cuaternaria deseada (yoduro de 1-metil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) y se seca a vacío ($m_{\text{sólido}} = 68.6$ g; Rendimiento = 98%). A continuación, el producto se intercambia a hidróxido, en H_2O miliQ, adicionando 300 g de resina aniónica. El intercambio se deja en agitación toda la noche; a continuación, se filtra, se lava la resina con H_2O miliQ y se valora la disolución obtenida (hidróxido de 1-metil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) con HCl 0.1 N y fenolftaleína como indicador (Rendimiento_{intercambio} = 80%). Por último, la disolución se concentra en rotavapor hasta obtener la concentración con la cual se desea trabajar (16.19 % en peso).



➤ **NELO-II (hidróxido de 1-etil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno):**

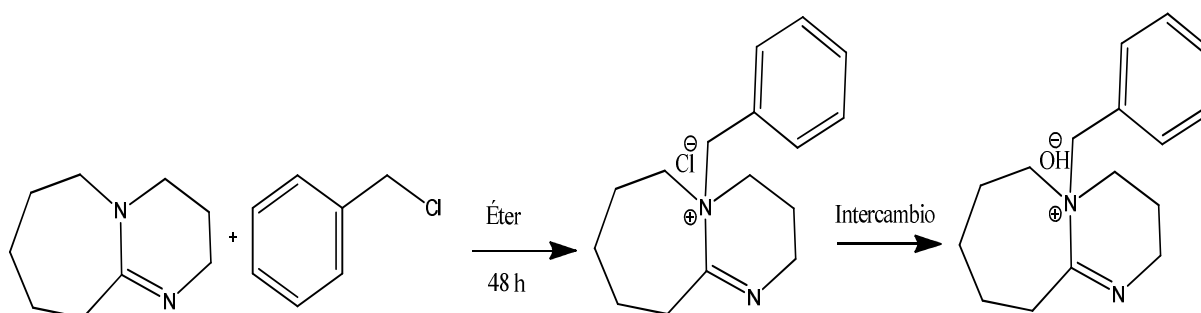
Partimos de 159 mmoles de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, a la cual se le adiciona 318 mmoles de yoduro de etilo, como agente alquilante, y 300 ml de éter dietílico como disolvente. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. El sólido obtenido se lava con éter

dietílico obteniendo la sal cuaternaria deseada (yoduro de 1-etil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) y se seca a vacío ($m_{\text{sólido}} = 53.1$ g; Rendimiento = 96%). A continuación, el producto se intercambia a hidróxido, en H_2O miliQ, adicionando 200 g de resina aniónica. El intercambio se deja en agitación toda la noche; a continuación, se filtra, se lava la resina con H_2O miliQ y se valora la disolución obtenida (hidróxido de 1-etil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) con HCl 0.1 N y fenolftaleína como indicador (Rendimiento_{intercambio} = 86%). Por último, la disolución se concentra en rotavapor hasta obtener la concentración con la cual se desea trabajar (18.82 % en peso).



➤ **NELO-B (hidróxido de 1-bencil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno):**

Partimos de 189.5 mmoles de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, a la cual se le adiciona 379 mmoles de cloruro de metilbencilo, como agente alquilante, y 300 ml de éter dietílico como disolvente. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. El sólido obtenido se lava con éter dietílico obteniendo la sal cuaternaria deseada (cloruro de 1-bencil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) y se seca a vacío ($m_{\text{sólido}} = 49.6$ g; Rendimiento = 92%). A continuación, el producto se intercambia a hidróxido, en H_2O miliQ, adicionando 200 g de resina aniónica. El intercambio se deja en agitación toda la noche; a continuación, se filtra, se lava la resina con H_2O miliQ y se valora la disolución obtenida (hidróxido de 1-bencil-1,8,-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) con HCl 0.1 N y fenolftaleína como indicador (Rendimiento_{intercambio} = 87%). Por último, la disolución se concentra en rotavapor hasta obtener la concentración con la cual se desea trabajar (37.73% en peso).



2.2.2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

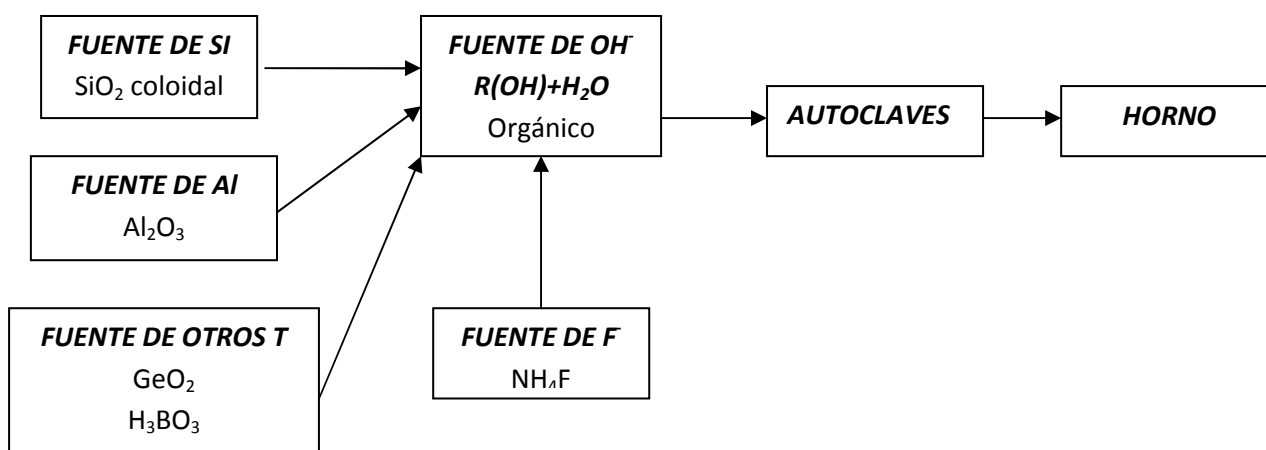
2.2.2.1. Reactivos empleados.

Para llevar a cabo la síntesis de zeolitas en este proyecto, se han empleado los siguientes reactivos:

- ✓ SiO₂ coloidal (LUDOX AS-40).
- ✓ Óxido de Aluminio (Al₂O₃).
- ✓ Óxido de Germanio (GeO₂).
- ✓ Disolución de Ácido Bórico (H₃BO₃ 3.5%).
- ✓ Disolución de Fluoruro Amónico (NH₄F 10%).
- ✓ H₂O MilliQ (Millipore).
- ✓ Disoluciones de ADE's

2.2.2.2. Condiciones de síntesis.

Empleando los reactivos mencionados anteriormente, se procede a preparar los geles de síntesis, cuyas composiciones se describirán a continuación. El protocolo seguido para la preparación de los geles es el siguiente:

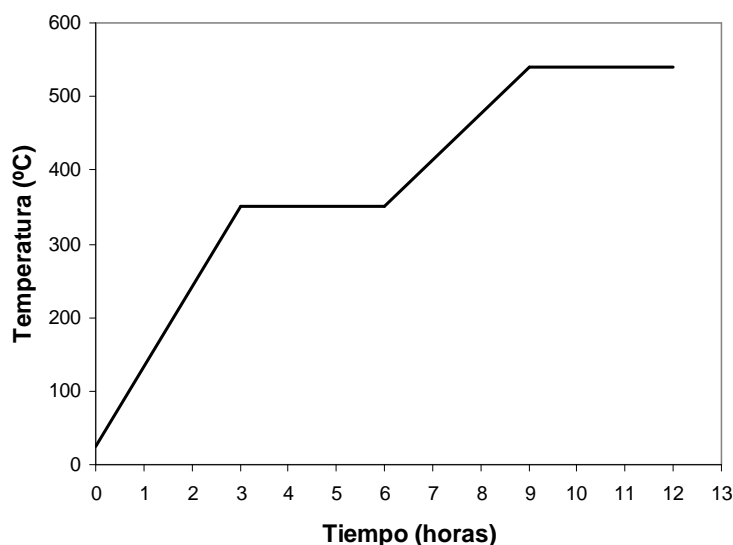


Los geles se han preparado en viales de teflón, de 3.5 ml cada uno, que se depositan en la estación de agitación/evaporación; como se ha comentado anteriormente. Esta estación permite agitar los geles en formación mediante agitación magnética y también permite el control independiente del movimiento rotatorio de un agitador magnético teflonado en el interior de cada uno de los viales. Con la colocación de los viales de teflón en la estación, también se consigue evaporar el disolvente de los geles (H₂O) hasta alcanzar la composición que deseamos, y además, para acelerar la evaporación, se emplea una lámpara de infrarrojos, cuyo calor permite que la evaporación sea más eficiente, y se hace pasar una corriente de aire con flujo paralelo a la superficie de la estación, generada por los motores de la parte electrónica de la propia estación.

Una vez preparado el gel con la composición deseada, los viales de teflón se depositan sobre el soporte de aluminio del multiautoclave y se sellan con una lámina de teflón; y finalmente, otra plancha de acero ayuda a que el sellado sea hermético y que el multiautoclave se pueda agitar en el horno, sin perder las mezclas acuosas presentes en el interior de los viales. El multiautoclave se introducirá en un horno a 175°C, durante un tiempo determinado, para que tenga lugar la cristalización de nuestros productos.

Transcurrido el tiempo necesario, los multiautoclaves se enfrían en un baño de agua. El contenido de los viales de teflón se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C, obteniéndose un producto sólido. Ese sólido se caracteriza por difracción de rayos X (DRX) con el fin de determinar si ha cristalizado una o varias fases. Cuando se obtiene una fase pura y se ha de caracterizar sin el ADE, la zeolita obtenida se calcina en una mufla, siguiéndose rampas de calentamiento (**Figura 2.13**), en las que los tiempos y temperaturas pueden variar en función de la cantidad y retención del ADE en el interior de la estructura.

Figura 2.13. Rampas de temperatura habituales para la calcinación de las zeolitas preparadas.

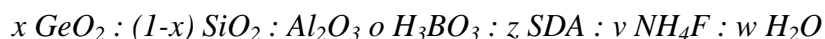


Después de cada experimento, los viales de teflón deben lavarse con agua y jabón; a continuación, se lavan con una disolución acuosa de HF al 10% para poder eliminar completamente los restos de sílice que pudieran quedar, y que pueden actuar como siembra accidental en síntesis posteriores. Finalmente, se vuelven a lavar y se enjuagan con agua desionizada.

2.2.2.3. *Diseño de experimentos.*

Para llevar a cabo nuestros experimentos, se ha fijado la composición del gel mediante la variación de las siguientes relaciones molares, Al/(Si+Ge), B/(Si+Ge),

SDA/(Si+Ge), F⁻/(Si+Ge) y Si/Ge, produciendo muestras con la siguiente fórmula general:



Teniendo en cuenta la importancia de las distintas variables e intentando cubrir el rango posible de composición hemos seleccionado las siguientes relaciones molares de partida para cada uno de los componentes del gel:

- **Cantidad Si+Ge (mol):** 0.0035.
- **Si/Ge:** INF, 2.
- **H₂O/(Si+Ge):** 1; 5; 10.
- **Al/(Si+Ge):** 0; 0.003.
- **B/(Si+Ge):** 0; 0.003.
- **SDA/(Si+Ge):** 0.25; 0.50.
- **F/(Si+Ge):** 0; 0.25; 0.50.

		Si/Ge	SDA=0.25 F=0			SDA=0.25 F=0.25		
H ₂ O	1	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
	5	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
	10	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03

		Si/Ge	SDA=0.50 F=0			SDA=0.50 F=0.50		
H ₂ O	1	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
	5	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
	10	INF	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03
		2	Sin Triv.	Al=0.03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0.03	B=0.03

Estas relaciones molares se irán combinando entre sí, de manera que en el gel de síntesis tengamos: una fuente de silicio (LUDOX), una fuente de elemento trivalente (Al₂O₃ o H₃BO₃), una fuente de elemento tetravalente (GeO₂) y una fuente de SDA (NELO-I, NELO-II, NELO-B), tanto en medio OH⁻ como en medio F⁻.

Una vez obtenido el diagrama con las fases cristalinas obtenidas en el rango de composición estudiado, iremos modificando las variables de síntesis para obtener puras y totalmente cristalinas las fases de interés.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL.

Esta técnica permite determinar los porcentajes de C, H y N presentes en una muestra, en nuestro caso tanto en los ADE's sintetizados, para confirmar su fórmula molecular, como en las zeolitas obtenidas para determinar el contenido en ADE y confirmar que su estructura se ha mantenido durante el proceso de síntesis hidrotérmica.

Se trata de una técnica destructiva, en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida (entre 2 y 4 mg), se la somete a una oxidación térmica entre 166 y 1800°C, en ambiente de O₂, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂(carbono), H₂O (hidrógeno) y N₂(nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados a un módulo de separación, donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ (columna de cobre) y H₂O (columna de plata), para ser separados unos de otros y ser medidos por un detector de conductividad térmica de uno en uno, el primero en ser medido es el N₂, que no es retenido, produciéndose posteriormente la desorción térmica del CO₂ y, por último, el H₂O.

Como esta técnica permite la determinación de la pureza de una muestra, es necesario que ésta esté libre de disolventes e impurezas, que variarían los porcentajes teóricos de C, H y N.

2.3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Esta técnica se emplea para el análisis de estructuras moleculares, ya que proporciona información sobre el entorno del átomo que resuena. La técnica se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con un campo magnético externo intenso, constante y uniforme. Esto produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de spin distinto de cero. La muestra se somete a un campo magnético oscilante adicional, que se produce al pasar una corriente de radiofrecuencia. A ciertas frecuencias determinadas, los "ímanes" nucleares resuenan con el campo al sufrir transiciones entre niveles de energía.

El RMN permite el análisis de la estructura molecular, ya que las frecuencias de resonancia de un elemento están influidas por el entorno químico en que el átomo se encuentra situado. Además de la información directa de las frecuencias de resonancia, los grupos se acoplan unos con otros para producir una estructura fina en el espectro. La extensión y naturaleza del acoplamiento proporciona información adicional sobre la estructura molecular.

La información de un espectro de RMN consta de desplazamientos químicos (desplazamiento relativo frente a una referencia, que así se hace independiente del campo) y de constantes de acoplamiento, J.

En el caso de los líquidos, el rápido movimiento de las moléculas hace que las interacciones nucleares se promedien, con lo que se obtienen espectros de líneas finas.

La espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C de líquidos se ha utilizado para caracterizar los ADEs orgánicos sintetizados. Las principales interacciones que se producen son:

- *Interacciones dipolares*: debido a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares y heteronucleares.
- *Interacciones cuadrupolares*: los núcleos con spin $I > 1/2$ poseen un momento cuadrupolar eléctrico, al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.
- *Anisotropía del desplazamiento químico*: la magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con los electrones de alrededor y puede depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo. La variación en δ que depende de la orientación se conoce como anisotropía del desplazamiento químico.

Esta técnica también se puede emplear en el estudio de las zeolitas. Los núcleos más estudiados en este caso son ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{15}N , $^{69,71}\text{Ga}$, ^{11}B y ^{129}Xe . Mediante el empleo de RMN en el estudio de las zeolitas, podemos distinguir distintos entornos de Si, diferenciar posiciones cristalográficas, seguir in-situ reacciones catalíticas, determinar las relaciones reales Si/Al de los materiales, estudiar procesos de desaluminización, caracterizar las sustituciones isomórficas, entre otras aplicaciones.

Existe una correlación entre el desplazamiento químico de ^{29}Si y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de Si a través de átomos de O puente. Mediante esta correlación, es posible distinguir especies Si(nAl), siendo n el número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación del átomo de Si considerado y que puede variar entre 0 y 4.

Se puede obtener información sobre los ángulos Si-O-T y sobre las longitudes de enlace Si-O a partir de la posición de las bandas del espectro de ^{29}Si .

A partir de los espectro de ^{27}Al se determina la existencia de Al coordinado octaédricamente en la zeolita por la presencia de una línea cercana a 0 ppm, que se asigna a un Al extrarred. El Al en coordinación tetraédrica aparece alrededor de 50-60 ppm de desplazamiento químico.

Mediante los espectro de ^{19}F se obtiene información sobre el entrono del anión en la red. Normalmente, el F^- queda ocluido en la red, pudiéndose distinguir en el interior del tipo de caja en el que se encuentra, en función del desplazamiento químico.

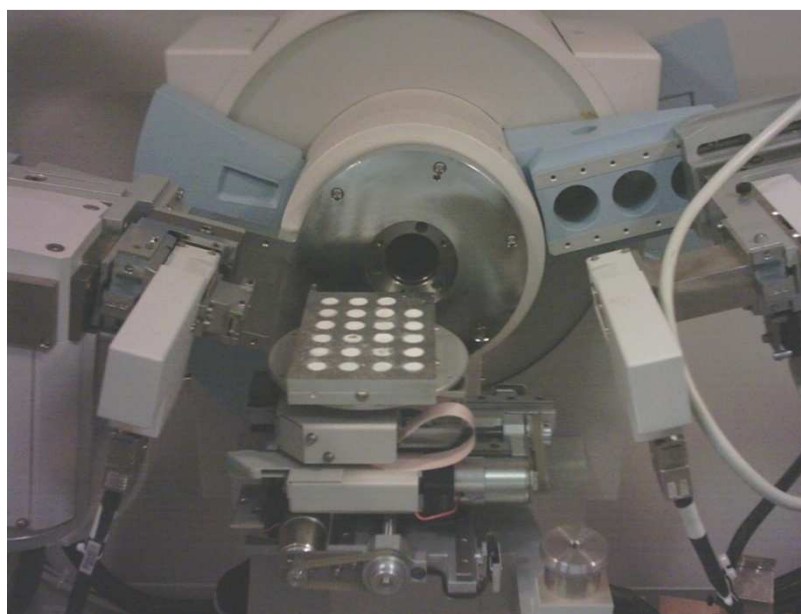
2.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se emplea para la identificación de las fases cristalinas estudiadas.

Las medidas de DRX realizadas en este proyecto, se llevaron a cabo según el método de polvo en un difractómetro Philips modelo X'Pert de geometría Bragg-

Brentano, equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación K_{α} del Cu. El equipo de difracción posee una plataforma con movimiento en los ejes X-Y-Z de manera que se pueden preparar múltiples muestras en paralelo en una placa, que se depositará sobre la plataforma móvil (**Figura 2.14**). Para un primer estudio se pueden emplear tiempos de acumulación pequeños, de manera que se puede comprobar rápidamente si una o más fases cristalinas están presentes.

Figura 2.14. Fotografía de la plataforma X-Y-Z del difractómetro, mostrando la preparación múltiple de muestras para la DRX en polvo.



La DRX permite determinar el grado de cristalinidad de un material y el porcentaje de cada fase presente en una mezcla. La determinación de la cristalinidad se realiza midiendo el área de los picos en una zona del difractograma en que no existan interferencias debidas a otras fases que pueden competir en las condiciones de síntesis estudiadas, normalizándola frente a una muestra patrón a la que se le asigna arbitrariamente el valor de 100% de cristalinidad.

2.3.4. ANÁLISIS QUÍMICO.

Este tipo de análisis permite la determinación de la composición química del material, es decir, permite conocer los elementos que componen la muestra y en qué cantidad se encuentran. Aplicando esta técnica a nuestros materiales, podemos determinar el contenido en Al, B, Ge, Si, F, Ti, Na, K,...

Para realizar las medidas se debe disgregar la muestra, previamente calcinada a 950°C, con HF y HNO₃ concentrados (1 ml de cada uno en 50 ml de disolución) y realizando el análisis en la disolución obtenida.

2.3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Este análisis permite la determinación de los cambios de masa que sufre un material por calentamiento a temperatura programada.

Las medidas se efectúan entre 20 y 800°C, temperatura a la que generalmente se elimina toda la materia orgánica ocluida en el interior de la muestra, de la cual se utilizan entre 5 y 10 mg. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y los experimentos se llevan a cabo en corriente de aire, con un flujo de 20 ml/min.

2.3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Esta técnica permite determinar la distribución de forma y el tamaño de los cristales. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que interactúan con la muestra y dan lugar a la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona.

Para poder emplear esta técnica es necesario realizar una preparación de la muestra, la cual consiste en lo siguiente: dispersar la muestra sobre cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, para asegurar un recubrimiento fino, y metalizar la superficie con una capa fina de oro para el examen morfológico, y con carbono para el microanálisis.

2.3.7. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.

Con el empleo de las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a la temperatura del N₂ líquido (77K) podemos determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

La superficie específica se determina empleando la ecuación de BET:

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

- V: volumen adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P.
- V_m: volumen adsorbido en una monocapa completa.
- P_o: presión de saturación del adsorbato.
- c: constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y de licuefacción del adsorbato.

Representando (P/V(P-P_o)) frente a (P/P_o), obtenemos el valor de V_m a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Con este valor, a su vez, calculamos la superficie específica S_{BET} (m²/ g muestra).

El área y el volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N₂, utilizando el “método t-plot”, que consiste en representar el volumen

de N_2 adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa.

El estudio de adsorción/desorción de N_2 se realiza sobre muestras calcinadas. Antes de la adsorción de N_2 , se debe pastillar y tamizar la muestra para conseguir un tamaño de partícula adecuado (0.59-084 mm); a continuación, la muestra se pretrata a $400^\circ C$ y a vacío durante toda la noche, enfriándola posteriormente a temperatura ambiente, para determinar el peso de muestra sobre el que se realiza la adsorción.

Se puede determinar el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del Ar líquido ($-188^\circ C$), empleándose para ello 100 mg de muestra calcinada y deshidratada a $400^\circ C$ y sometida a vacío.

Capítulo 3.

Resultados y Discusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este proyecto se ha estudiado cómo influye la estructura de los agentes directores de estructura (ADE) orgánicos de una determinada familia en la síntesis de zeolitas.

Los cationes orgánicos, además del llenado de poros y de la compensación de cargas, presenta otros dos efectos en la síntesis de zeolitas. Por un lado, el tamaño del ADE limitará a su vez el tamaño de los poros en los que la molécula queda ocluida e impone restricciones en la densidad de carga de red, de forma que cuando se incrementa el tamaño del ADE decrece la cantidad de átomos T^{III} en la estructura, ya que la red ha de ser neutra. Además, el empaquetamiento del ADE orgánico en las cajas y canales incrementa la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-red sobre la metaestabilidad de la red vacía. Normalmente, la especificidad del ADE hacia la obtención de una única fase, aumenta cuando se pasa de moléculas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.

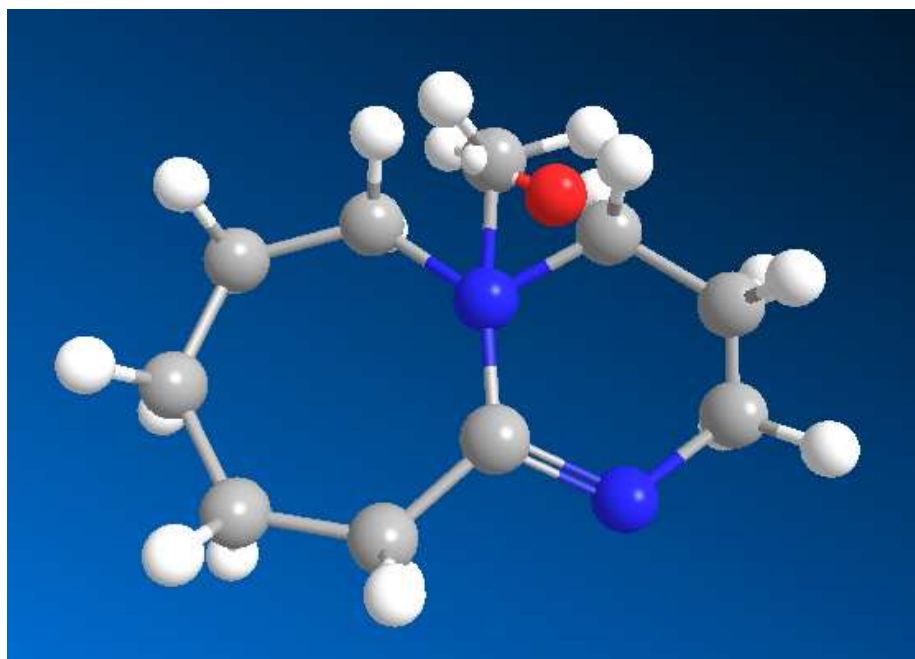
Además, la geometría de la molécula será importante. Cuando se utilizan moléculas orgánicas lineales, se suelen obtener zeolitas monodireccionales con canales de 10 miembros. Si se sustituyen las moléculas lineales por otras ramificadas, se suele pasar de canales monodimensionales a tridimensionales. Por tanto, el rol y la interacción del ADE en la química del gel de síntesis y el producto final formado será determinante.

En el proyecto, se han estudiado 3 ADEs de una misma familia, con diferencias en el tamaño y la flexibilidad, lo que nos permite desarrollar y optimizar materiales con distintas características topológicas. Los ADEs estudiados son monocatiónicos, y corresponden a los compuestos metilado (NELO-I), etilado (NELO-II) y bencilado (NELO-B) de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

3.2. ESTUDIO DEL ADE NELO-I(hidróxido de 1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno).

El NELO-I, es el primero de los 3 ADEs estudiados en este proyecto. Es el compuesto más pequeño de los 3 que conforman la familia de los NELO, y corresponde al compuesto metilado. La estructura se muestra en la **Figura 3.1**:

Figura 3.1. Representación del ADE NELO-I.



3.2.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y RESULTADOS.

Para comenzar con los experimentos, como se ha comentado anteriormente, se seleccionan y se combinan las relaciones molares de partida para cada uno de los componentes del gel:

- **Cantidad Si+Ge (mol):** 0.0035.
- **Si/Ge:** INF, 2.
- **H₂O/(Si+Ge):** 1; 5; 10.
- **Al/(Si+Ge):** 0; 0.03.
- **B/ (Si+Ge):** 0; 0.03.
- **SDA/ (Si+Ge):** 0.25; 0.50.
- **F/ (Si+Ge):** 0; 0.25; 0.50.

De la combinación de todas estas relaciones molares, obtenemos un total de 72 experimentos de partida.

El diagrama de fases obtenido con el primer barrido de condiciones después de 14 días de tiempo de cristalización se muestra en la **Figura 3.2**, y en ella observamos la zona de aparición de cada fase en función de la composición de gel inicial.

Figura 3.2. Diagramas de fases obtenidos con el primer barrido de condiciones empleando NELO-I como ADE.



La primera conclusión que se obtiene de este diagrama de fases es que en ausencia de germanio no se obtiene ninguna fase cristalina y que es necesaria la presencia de germanio en el medio de síntesis para que pueda tener lugar la cristalización de algún material.

En el espacio estudiado en este primer diseño de experimentos se han formado 6 fases cristalinas: dos corresponden a óxido de germanio en forma de cuarzo y argutita, otras dos son zeolitas conocidas (*ITQ-15* e *ITQ-21*) y dos materiales desconocidos, que denominaremos *Fase A* y *Fase B*.

Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X de mezcla de óxidos de germanio en forma de Argutita y cuarzo.

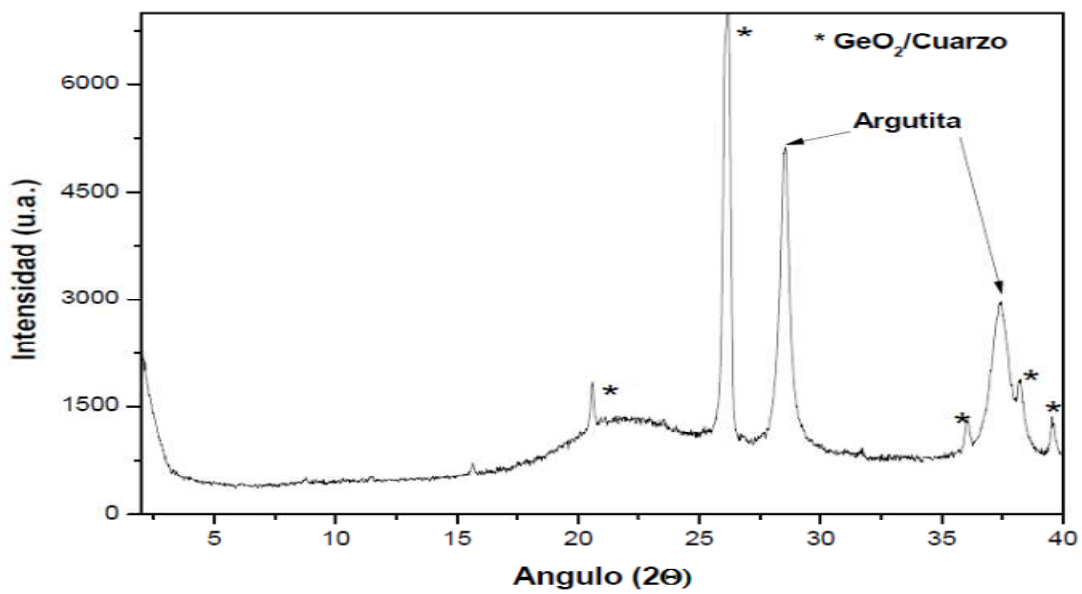


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X de GeO₂ en forma de cuarzo.

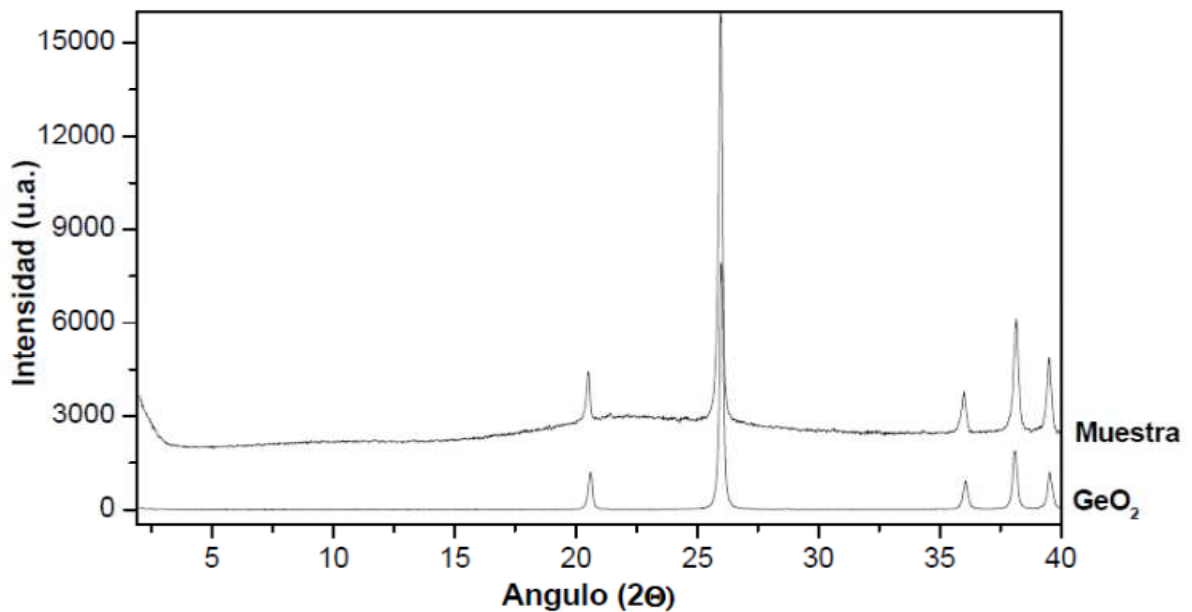


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de zeolita ITQ-15 obtenida comparada con un patrón de Zeolita ITQ-15.

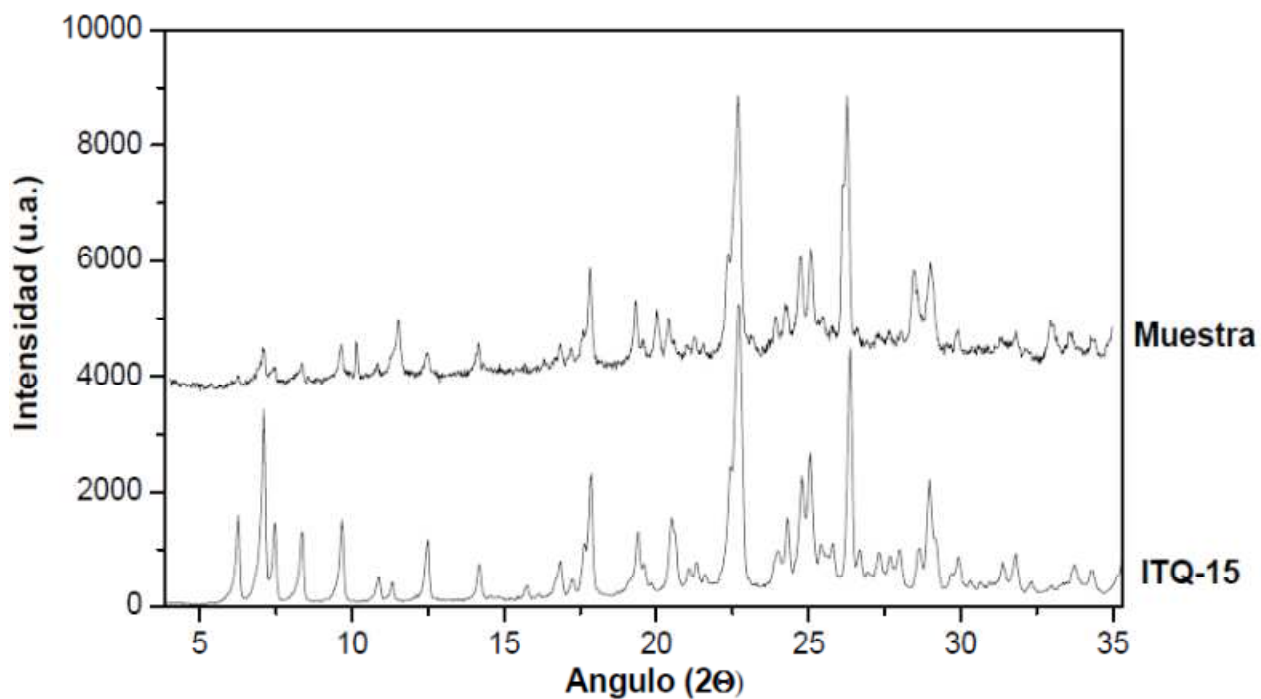
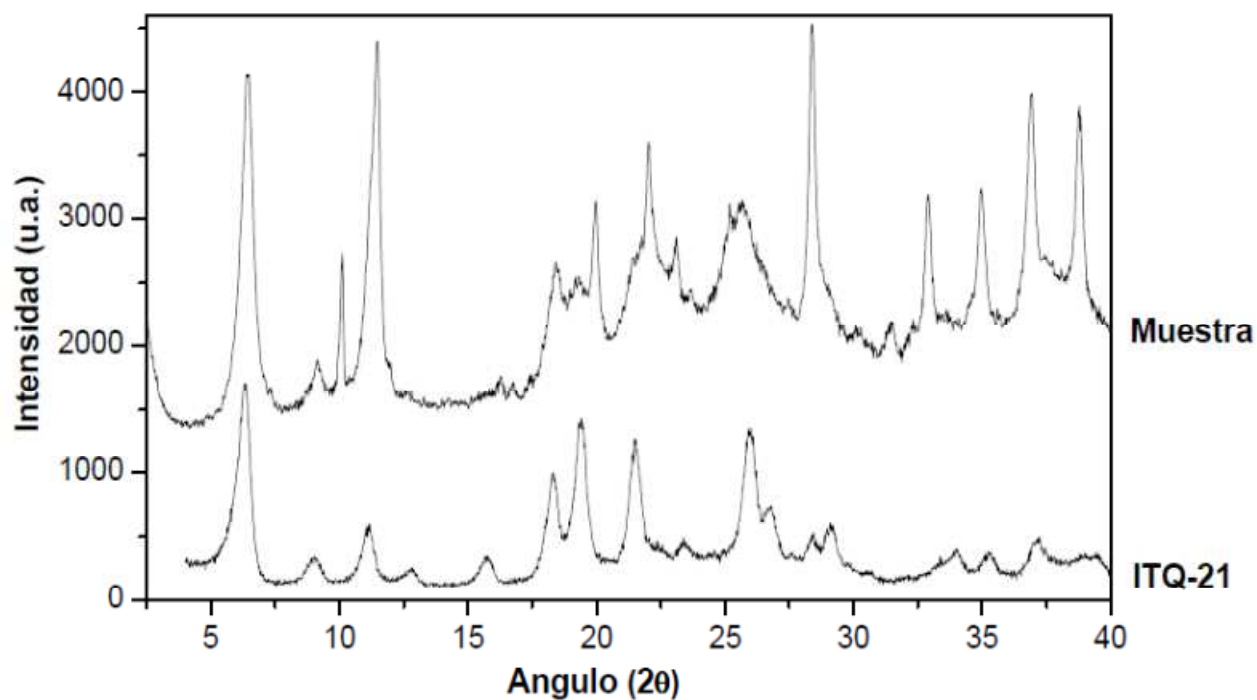


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X de la muestra obtenida conteniendo zeolita ITQ-21 comparada con un patrón de Zeolita ITQ-21.



Las dos fases denominadas *Fase A* y *Fase B* se han obtenido tanto como fases puras, como compitiendo con otras fases: ITQ-15, ITQ-21, y también GeO₂ en forma de cuarzo y argutita.

Con el fin de obtener puras y de alta cristalinidad las *Fases A* y *B* para poder caracterizarlas y determinar su estructura se ha llevado a cabo un segundo diseño de experimentos. Como el germanio es un parámetro determinante en la formación de ambos materiales, en estos nuevos experimentos hemos variado la relación Si/Ge, así como la cantidad de ADE y tiempo de cristalización, que también son parámetros importantes.

El diagrama de fases que se ha obtenido se muestra en la **Figura 3.7**:

Figura 3.7. Diagramas de fases obtenido.

		Si/Ge	SDA=0,15 F=0,15	SDA=0,25 F=0,25	SDA=0,50 F=0,50
			Sin Triv.	Sin Triv.	Sin Triv.
t= 1 día	H ₂ O=1	1			
		2			
		5			

		Si/Ge	SDA=0,25 F=0,25	SDA=0,50 F=0,50
			Sin Triv.	Sin Triv.
t= 5 días	H ₂ O=1	1		
		2		
		5		

Fase A	
Fase B	
Fase B +Amorfo	
Fase A+ITQ-21	
Fase A+Fase B	
ITQ-21 +Amorfo	
Fase A+Fase B+ITQ-21	
Fase A+ITQ-21 +Amorfo	

En este diagrama de fases se observa que la **Fase B**, se obtiene pura para bajos contenidos de agente director de estructura y anión fluoruro en tan solo un día de cristalización, aunque también cristaliza para mayores contenidos de ADE y fluoruro, en estos casos como mezcla con la zeolita **ITQ-21**, así como con la **Fase A**.

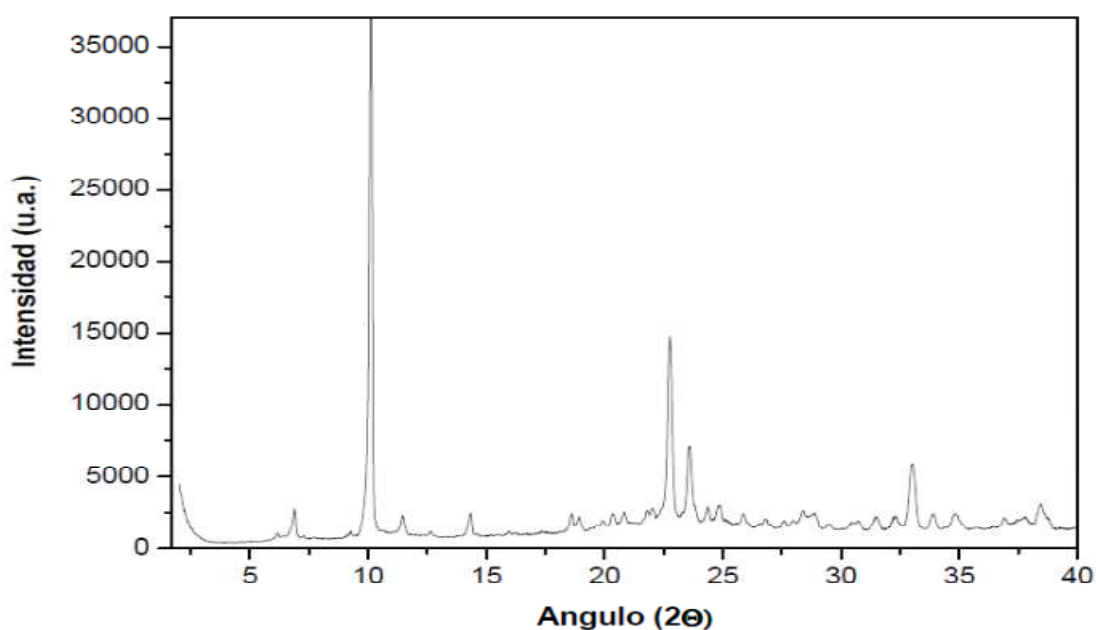
Por otro lado, es importante comentar que para un tiempo de cristalización de 5 días, se obtiene la **Fase A** pura con una relación Si/Ge de 2 y una relación SDA/F de 0.25; mientras que para las otras relaciones Si/Ge que se han probado (1 y 5), se obtienen mezclas de las **Fases A y B** y de la zeolita **ITQ-21**.

Una vez encontradas las condiciones de síntesis en que las Fases A y B se obtienen puras, se procede a su caracterización, con el fin de determinar su composición, características microporosas, si las tuviera, y su estructura cristalina. Los resultados se muestran a continuación.

► Caracterización de la Fase A:

En la **Figura 3.8** se muestra el patrón de difracción de rayos X de polvo de la Fase A.

Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la Fase A.



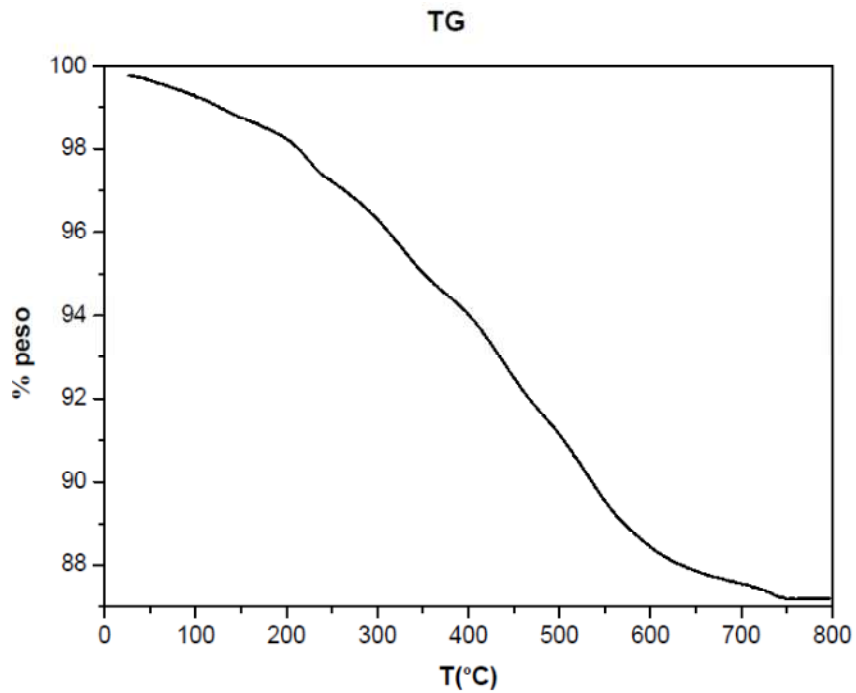
Se observan una gran cantidad de líneas de difracción, apareciendo la primera a un ángulo 2θ de 6.1° , que correspondería a un parámetro de celda unidad lo suficientemente grande como para que el material fuera microporoso, incluso de tamaño de poro grande.

Además, la muestra ha sido sometida a un análisis termogravimétrico (TG) (**Figura 3.9.a** y **Figura 3.9.b**), para determinar qué cambios de masa experimenta al ser calentada a una temperatura programada. De este modo podemos calcular la cantidad de

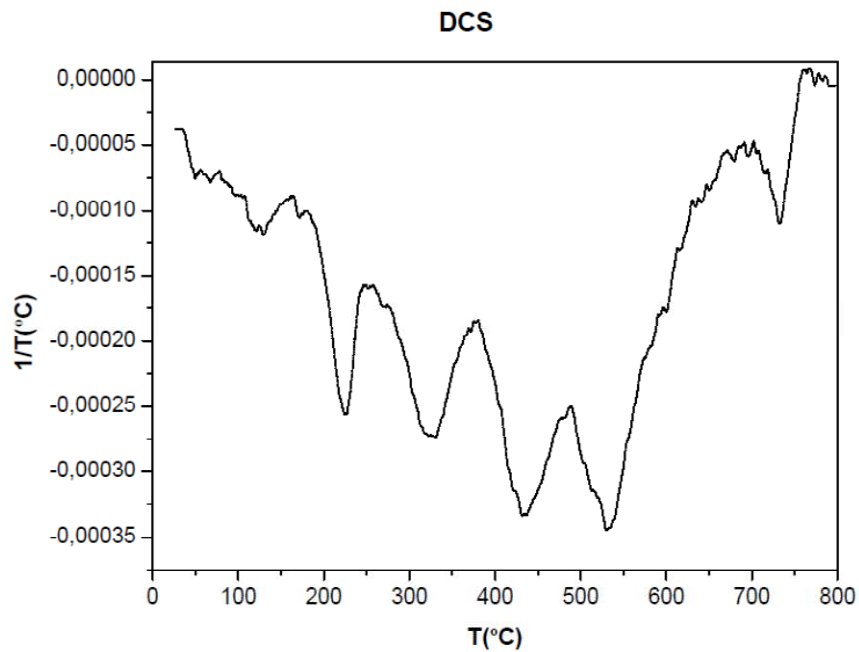
agente director de estructura que queda ocluido en la red cristalina y estimar el volumen vacío que presentaría este material.

Figuras 3.9.a y 3.9.b. Análisis Termogravimétrico de la Fase A.

a)



b)

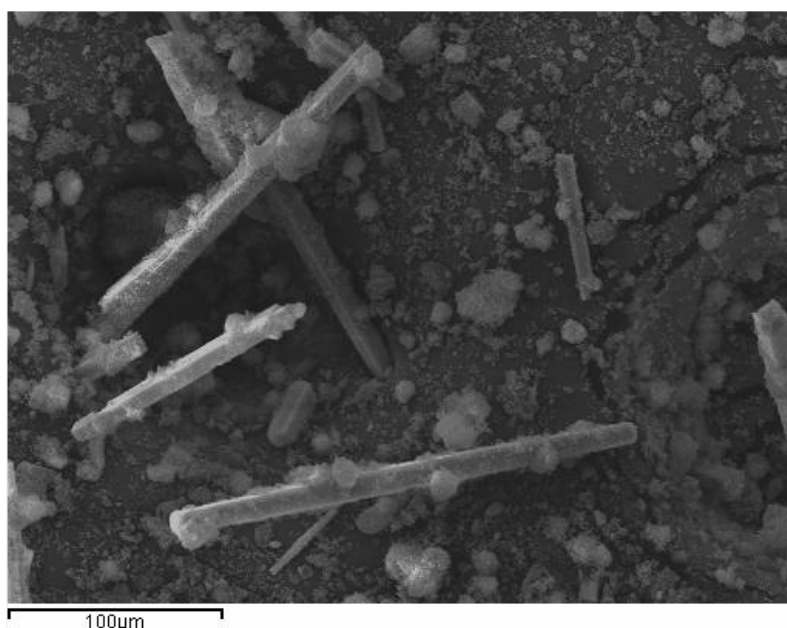


De acuerdo con el TG obtenido, la pérdida de peso que presenta la **Fase A** es de 14.91%. Esto correspondería mayoritariamente con el contenido en agente director de

estructura, ya que la pérdida a baja temperatura que se podría asignar a moléculas de agua adsorbida en el interior de los canales es muy pequeña. Como la muestra tiene una gran cantidad de germanio ($\text{Si/Ge} = 2$), la cantidad de agente director de estructura que tendría el mismo material como silicato o aluminosilicato sería 18.25%, similar al que se obtiene en zeolitas con canales de poro grande o con cajas.

Mediante microscopía electrónica de barrido se han obtenido las siguientes imágenes de la fase cristalina, en las que se observan grandes cristales en forma de aguja de más de 200 micras de longitud. También se observan pequeños cristales que pueden ser debidos a crecimiento secundario o a la presencia de alguna impureza.

Figura 3.10. Imágenes SEM de la Fase A.



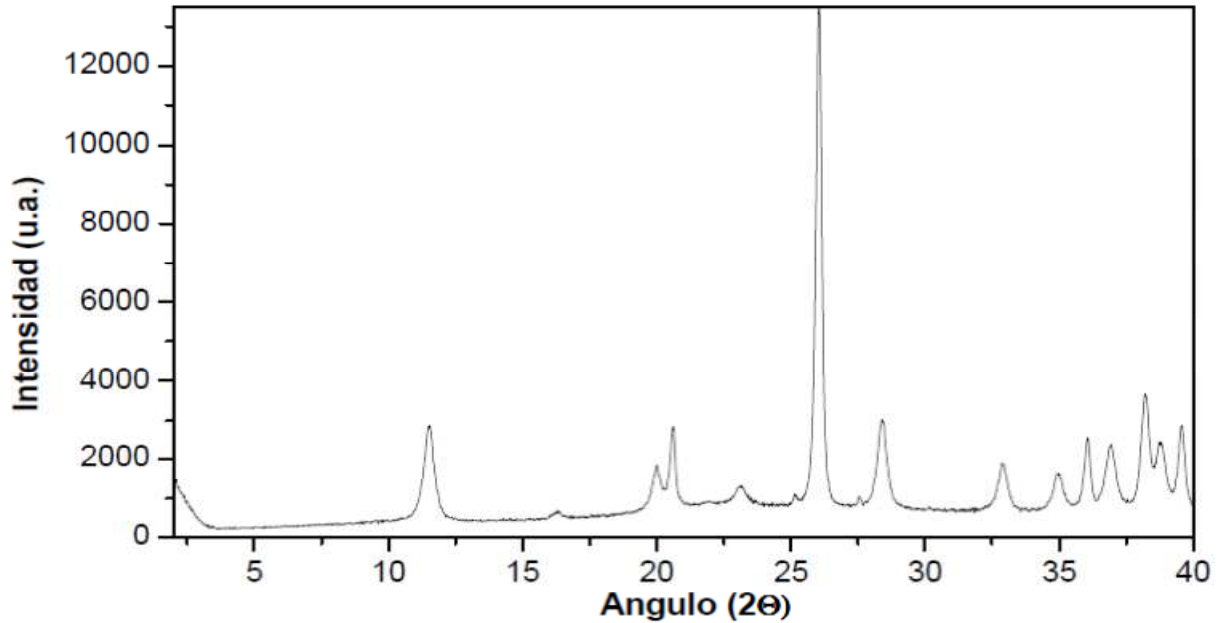
Además, hemos analizado la **Fase A** mediante análisis elemental de C, H y N para determinar si el ADE se encuentra intacto en el interior de los poros. Sin embargo, los resultados no son satisfactorios pues la muestra no quema bien. Esto podría ser debido al gran tamaño de los cristales, que presentarían problemas de difusión.

Para poder llevar a cabo el análisis de la porosidad de la **Fase A**, hemos de calcinar la muestra eliminando el agente orgánico y dejando así los poros accesibles. Sin embargo, al igual que sucede con otras zeolitas ricas en germanio, la muestra no es estable frente a la humedad una vez calcinada, por lo que se ha de tratar en atmósfera seca dificultando el proceso de medida. Además, para realizar este tipo de análisis necesitamos mayores cantidades de muestra de las que se obtienen mediante técnicas de high-throughput, por lo que el siguiente paso para poder caracterizar las propiedades microporosas del material consiste en reproducir y escalar la síntesis de la **Fase A** en autoclaves convencionales y así poder disponer de material suficiente para poder llevar a cabo una caracterización exhaustiva.

► **Caracterización de la Fase B:**

El patrón de difracción de la **Fase B** se muestra a continuación (**Figura 3.11**):

Figura 3.11. Patrón de difracción de rayos X de la Fase B.

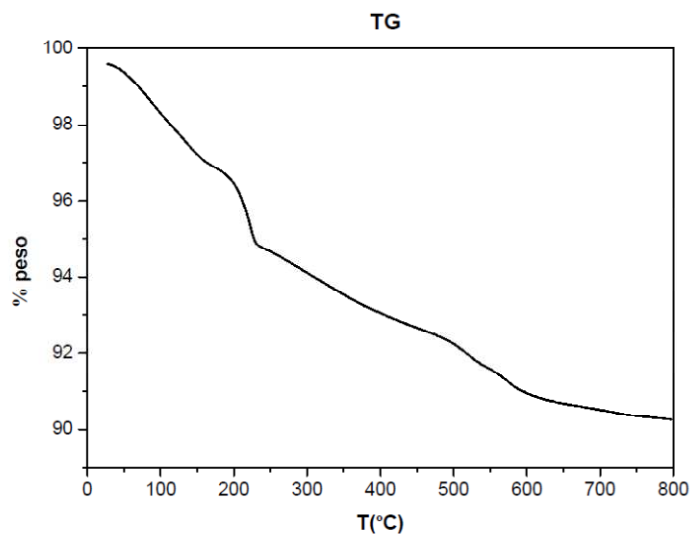


En este patrón observamos un bajo número de líneas de difracción, lo que indica una alta simetría. Además, el primer pico aparece a 11.5°, lo que sugiere que la celda unidad es pequeña.

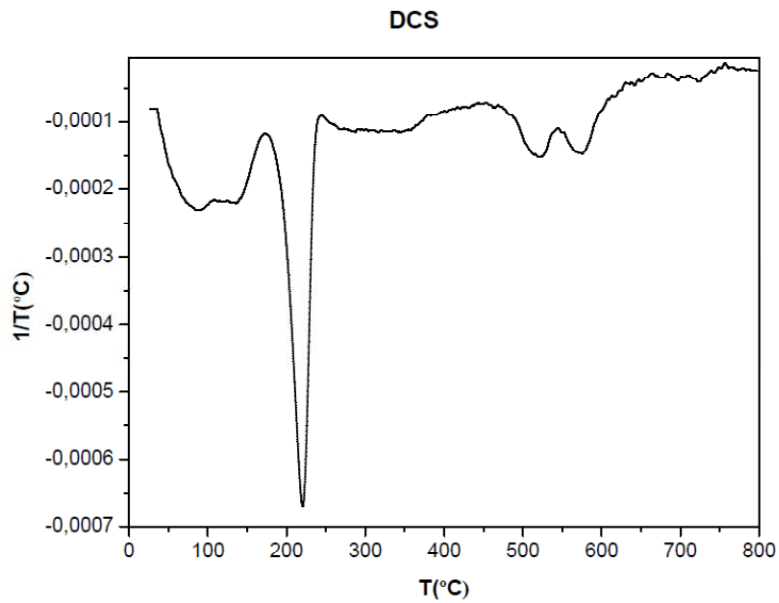
Una muestra de la **Fase B** se sometió a análisis termogravimétrico (**Figura 3.12.a** y **Figura 3.12.b**) con el fin de determinar el contenido en materia orgánica de este material.

Figuras 3.12.a y **3.12.b.** Análisis Termogravimétrico de la Fase B.

a)



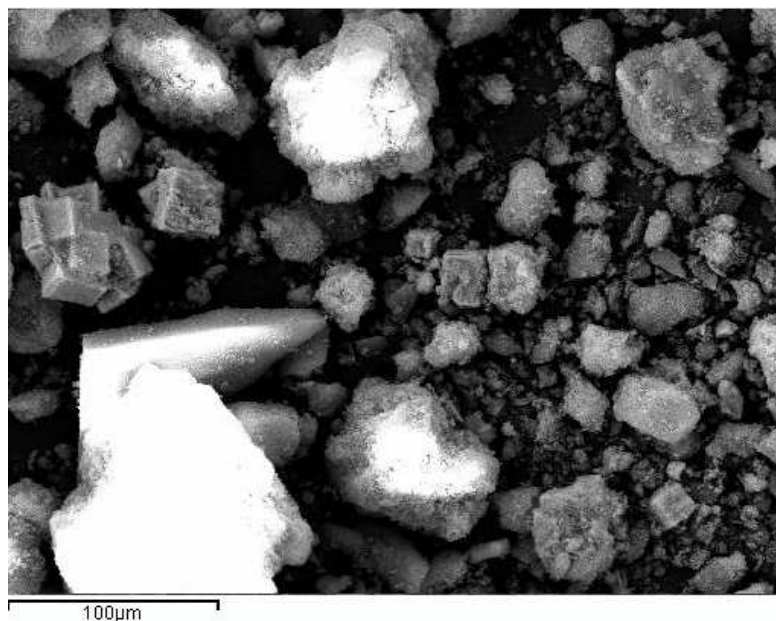
b)

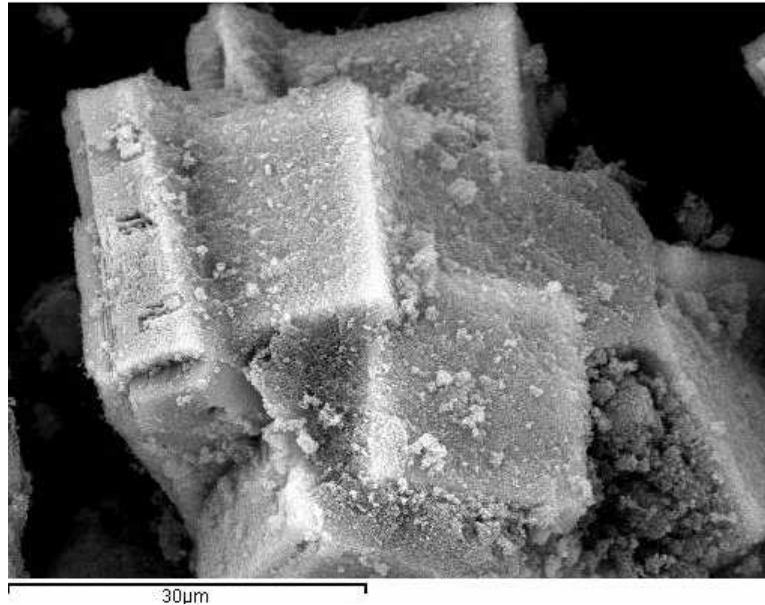


Se observa una pérdida de peso total en la *Fase B* de 9.28%. Al igual que ocurre con la *Fase A*, como la muestra contiene una gran cantidad de Ge, este contenido en orgánico se correspondería con un 11.36% en el supuesto de que tuviésemos un silicato o aluminosilicato. Se observa también que se produce la mayor pérdida de peso a 220°, una temperatura bastante baja para materiales microporosos y más común en materiales laminares.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se han obtenido las siguientes imágenes de la fase cristalina obtenida:

Figura 3.13. Imágenes SEM de Fase B.





También se observan grandes cristales recubiertos de pequeños cristales. La mayor parte de los cristales están maclados, como se observa en la imagen.

Hemos analizado la *Fase B* mediante análisis elemental de C, H y N para determinar si el ADE se encuentra intacto en el interior de los poros. Sin embargo, en este caso los resultados tampoco son satisfactorios pues la muestra no quema bien. Esto podría ser debido al gran tamaño de los cristales, que presentarían problemas de difusión.

Al igual que ocurría con la *Fase A*, para poder llevar a cabo el análisis de la porosidad de la *Fase B* hemos de calcinar la muestra eliminando el agente orgánico y dejando así los poros accesibles. Sin embargo, este material también es rico en germanio y, por tanto, la muestra no es estable frente a la humedad una vez calcinada, por lo que se ha de tratar en atmósfera seca dificultando el proceso de medida.

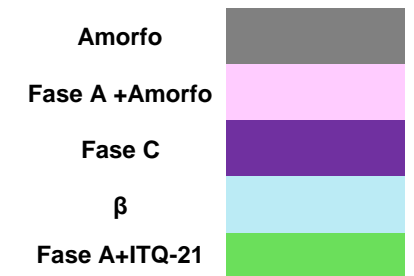
También en este caso, el siguiente paso para poder caracterizar las propiedades microporosas del material consiste en reproducir y escalar la síntesis de la *Fase B* en autoclaves convencionales y así poder disponer de material suficiente para poder llevar a cabo una caracterización exhaustiva.

Además del estudio previo, se ha realizado un tercer diseño de experimentos. En este diseño se han estudiado las relaciones molares que se cree que pueden dar lugar a las nuevas fases encontradas, concretamente se han variado las relaciones molares de Al, H₂O y la relación Si/Ge; pero en este caso se ha aumentado el tiempo de síntesis a 36 días, para comprobar si este tiempo influye de alguna manera en la cristalización de las fases de interés.

En este caso se ha obtenido el siguiente diagrama de fases (**Figura 3.14**):

Figura 3.14 Diagramas de fases obtenido aumentando el tiempo de síntesis a 36 días.

		SDA=0,25 F=0,25					SDA=0,50 F=0,50			
		Si/Ge	Sin Triv.	B=0,03	Al=0,02	Al=0,03	Al=0,05	Sin Triv.	B=0,03	Al=0,03
		t= 36 días	H ₂ O=1	INF						
1										
2										
5										
10										



		SDA=0,25 F=0,25			SDA=0,50 F=0,50			
		Si/Ge	Sin Triv.	Al=0,03	B=0,03	Sin Triv.	Al=0,03	B=0,03
t=36 días	H ₂ O=5	INF						
	H ₂ O=10	INF						

En este diagrama, volvemos a comprobar que incluso a tiempos de cristalización muy largos, si en el medio de síntesis no hay germanio seguimos sin obtener ninguna fase cristalina; aunque también comprobamos que con cantidades menores de Ge ($\text{Si/Ge} = 5, 10$) también se obtienen materiales amorfos.

Se observa además que comienza a formarse la denominada **Fase A** preferentemente con una relación $\text{Si/Ge} = 2$.

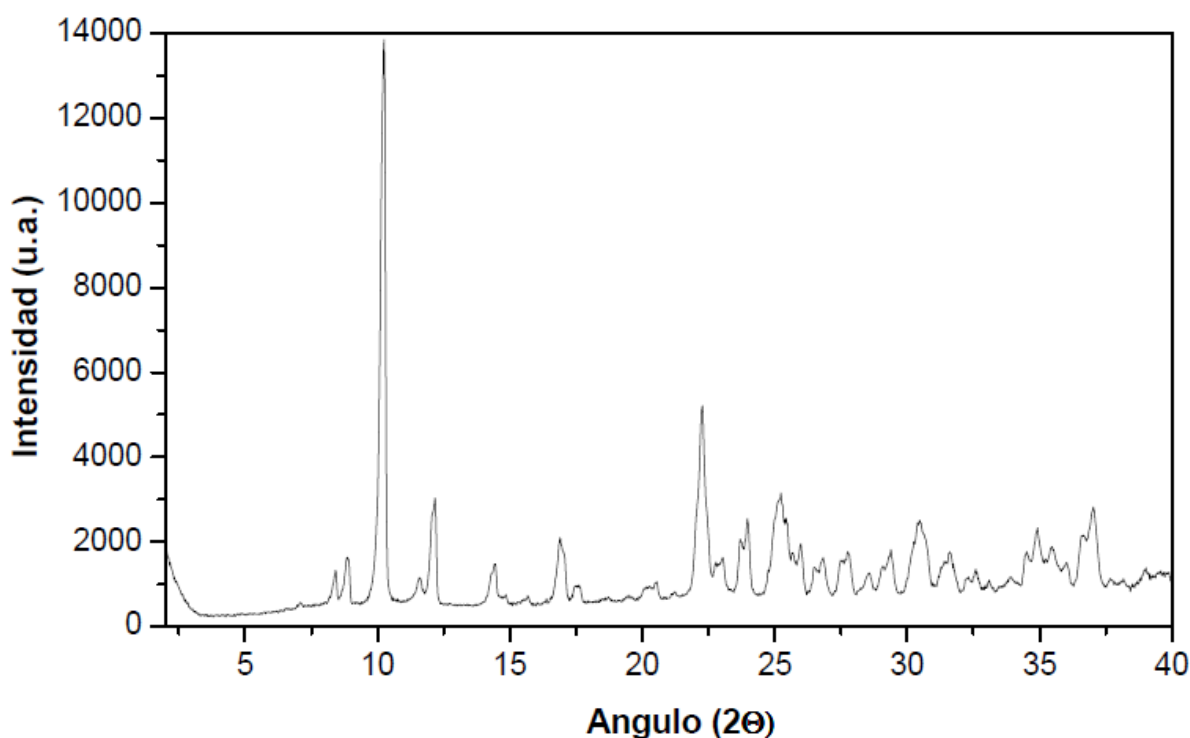
Cabe destacar, que además de la **Fase A**, se forma una nueva fase cristalina desconocida, que denominaremos **Fase C**. Se obtiene con las siguientes relaciones molares: $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si+Ge}) = 1$; $(\text{SDA=F})/(\text{Si+Ge}) = 0.25$; $(\text{SDA=F})/(\text{Si+Ge}) = 0.50$; $\text{Si/Ge} = 2$. Esta nueva fase se obtiene en ausencia de elementos trivalentes en el gel de síntesis.

Al igual que las **Fases A** y **B**, la **Fase C** se ha sometido a una caracterización preliminar.

► Caracterización de la Fase C:

El patrón de difracción de la **Fase C** se muestra a continuación (**Figura 3.15**):

Figura 3.15. Patrón de difracción de rayos X de la Fase C.

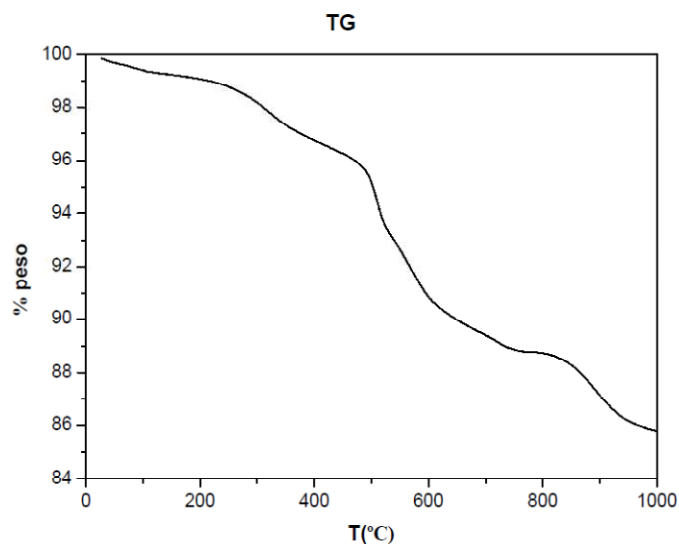


Esta fase, al igual que la **Fase A** presenta un difractograma con muchas líneas y en la que la primera aparece a ángulo bajo (8.3°), indicando una celda unidad grande, capaz de albergar microporosidad incluso con canales de poro grande.

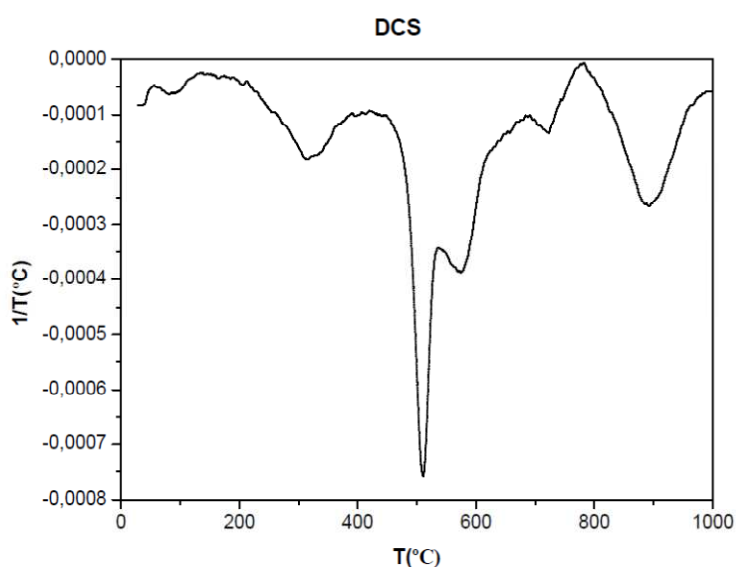
En las figuras siguientes se muestra el análisis termogravimétrico efectuado a la *Fase C* (Figuras 3.16.a y 3.16.b.).

Figura 3.16.a y 3.16.b. Análisis Termogravimétrico de la Fase C.

a)



b)



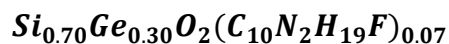
En la *Fase C* la pérdida total de peso corresponde a 13.95%, mayoritariamente de agente director de estructura, pues la pérdida a bajas temperaturas es muy pequeña. Como la muestra contiene Ge, este contenido en orgánico se correspondería con un 18.25% en el supuesto de que tuviésemos una muestra que fuese pura sílice. La pérdida más significativa de peso y asociada a la salida del ADE de los canales se produce a alta temperatura (510°C); esto indica que se encuentra bastante retenida, por dificultades de acceso al interior del volumen vacío o por un gran tamaño de cristal. Sin embargo,

como se observa más adelante, los cristales son muy pequeños, por lo que la dificultad de acceso debe ser debida a la estructura.

Para determinar si el agente director de estructura no ha sufrido roturas o descomposición durante el proceso de síntesis de la fase C y debido a los grandes tiempos de síntesis, realizamos un análisis elemental de C, H y N a la muestra, así como un análisis químico de Si y Ge, lo que nos ha permitido determinar el porcentaje de cada uno de los elementos presentes en el material analizado:

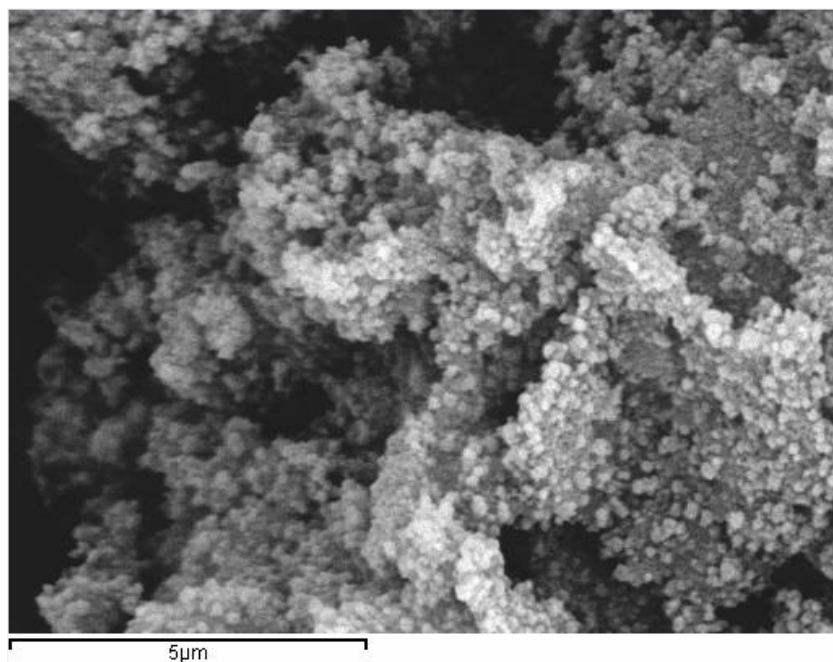
C	8,32%
H	1,38%
N	1,77%
Si	23,03%
Ge	25,52%
F	1,42%
O	38,56%

Obtenemos una relación C/N igual a 5, lo cual indica que el agente director de estructura se encuentra intacto en el interior de la estructura, la cual presenta la siguiente fórmula molecular:



Se han obtenido las siguientes imágenes de la fase cristalina obtenida mediante microscopía electrónica de barrido:

Figura 3.17. Imágenes SEM de Fase C.



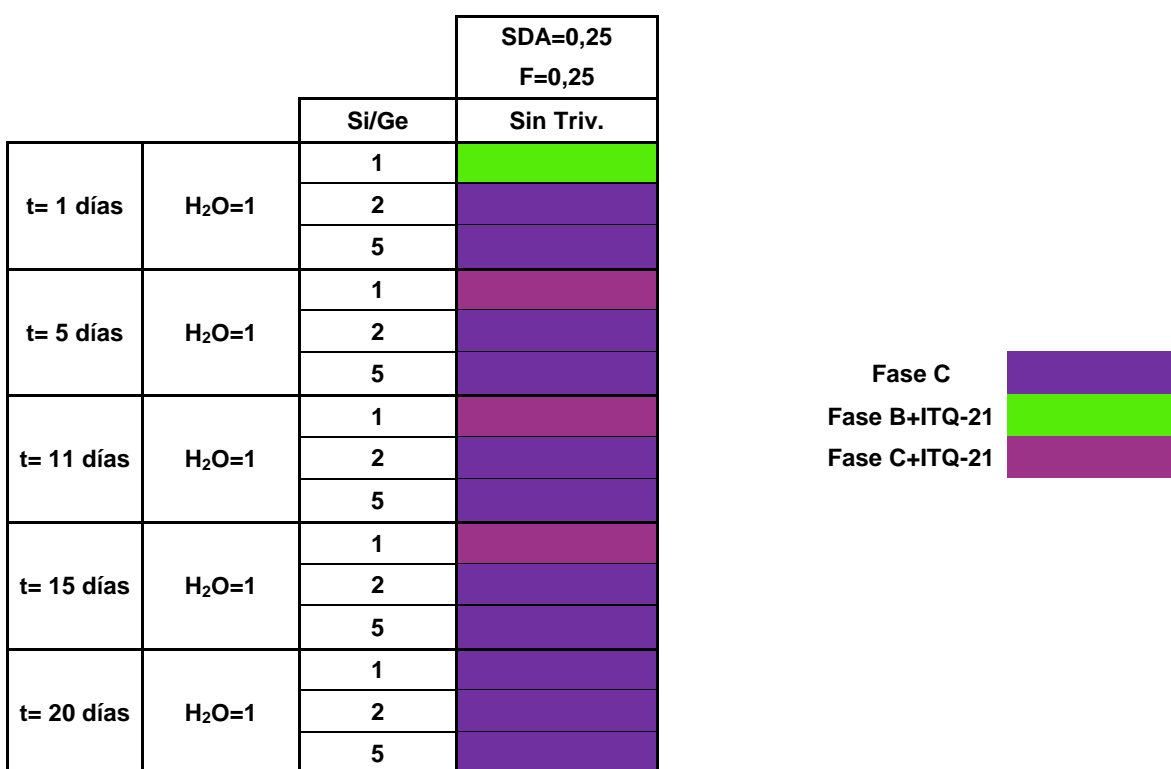
Como ocurre con las fases anteriores, hemos de calcinar la **Fase C** para poder analizar su porosidad, eliminando el agente orgánico y dejando los poros accesibles. Pero como este material también es rico en germanio y como consecuencia, la muestra no es estable frente a la humedad una vez calcinada, se ha de tratar en atmósfera seca dificultando el proceso de medida.

También en este caso, el siguiente paso para poder caracterizar las propiedades microporosas del material consiste en reproducir y escalar la síntesis de la **Fase C** en autoclaves convencionales y así poder disponer de material suficiente para poder llevar a cabo una caracterización exhaustiva.

Por tanto, se ha decidido realizar un nuevo diseño de experimentos, para obtener esa nueva **Fase C** pura y con una alta cristalinidad, para así caracterizarla más en profundidad. En este nuevo diseño de experimentos las relaciones molares vuelven a moverse en torno a aquellas que han dado lugar las **Fase C**: $H_2O/(Si+Ge)=1$; $(SDA=F)/(Si+Ge)=0.25$; $(SDA=F)/(Si+Ge)=0.50$; sin elementos trivalentes. Lo único que se ha variado han sido las relaciones Si/Ge (1,2,5).

El diagrama de fases y los RX obtenidos son los siguientes:

Figura 3.18. Diagramas de fases obtenido para $SDA=F=0.25$.



A partir del diagrama de fases y como se observa en los difractogramas siguientes, para relaciones molares Si/Ge =1, compite la zeolita ITQ-21 hasta que a 20 días se obtiene la **Fase C** pura. Para relaciones Si/Ge =2, ya tenemos **Fase C** cristalina a un día, que se mantiene incluso hasta 20 días de cristalización. Finalmente, cuando la

relación Si/Ge es 5, la **Fase C** es la única fase cristalina que se obtiene, pero en todos los casos existe una cierta cantidad de material amorfo que no cambia con el tiempo e indicaría que la **Fase C** que se forma tiene una menor relación Si/Ge que el gel de partida y que el amorfo está formado por sílice que no reacciona. Este dato haría pensar que la relación Si/Ge óptima para obtener la **Fase C** estaría entre 1 y 5, aunque sería conveniente realizar nuevos estudios con el fin de obtener esta fase libre de germanio o al menos, disminuir su contenido.

Figura 3.19. Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.25$; $Si/Ge = 1$.

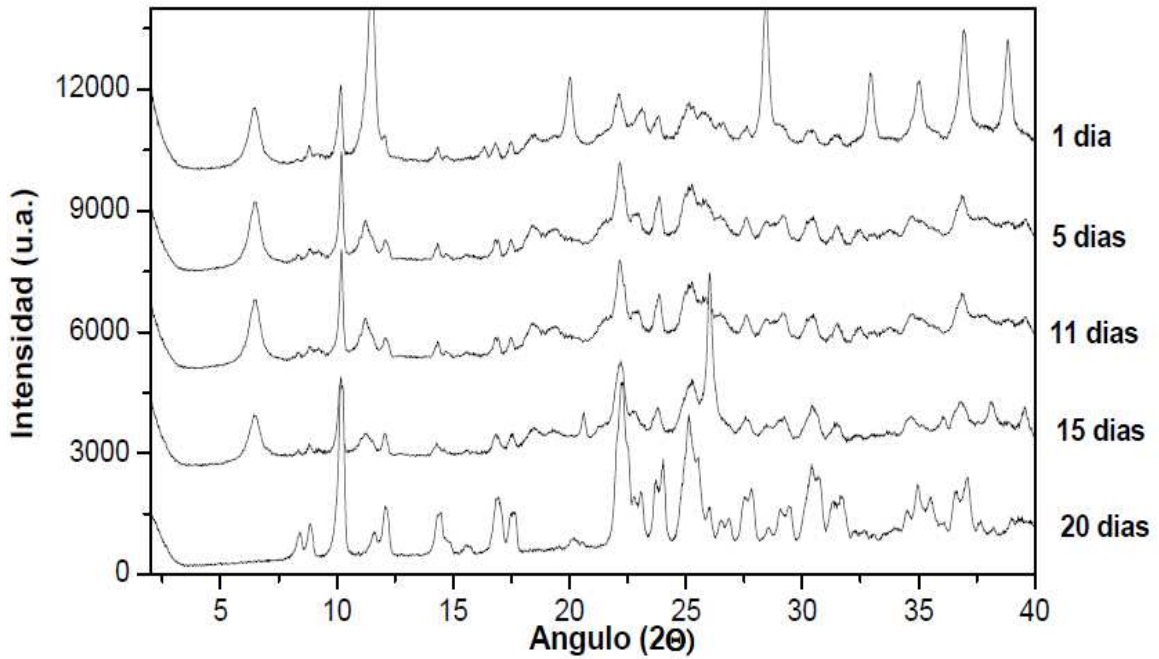


Figura 3.20. Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.25$; $Si/Ge = 2$.

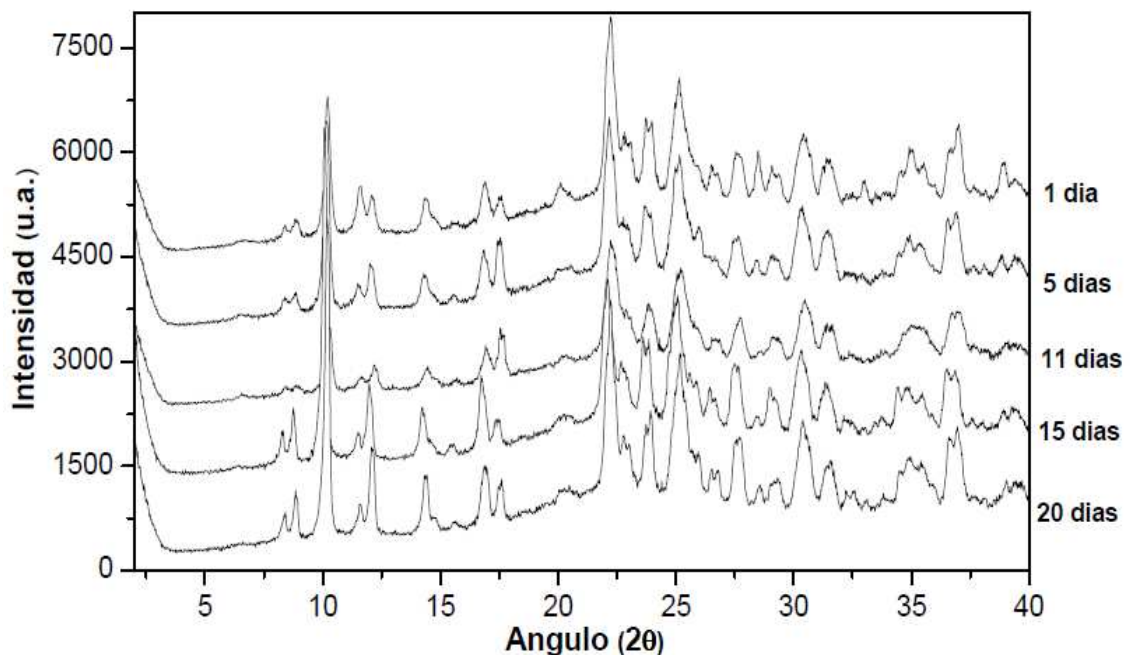


Figura 3.21. Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.25$; $Si/Ge = 5$.

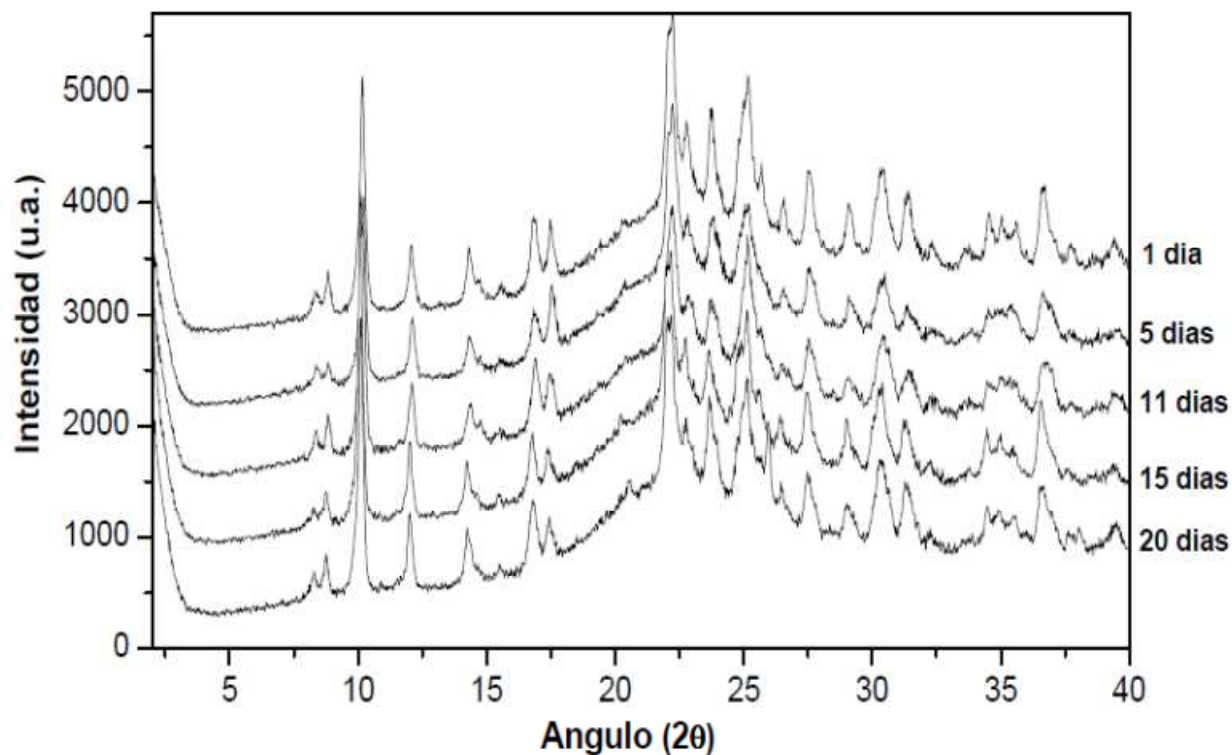


Figura 3.22. Diagramas de fases obtenido para $SDA=F=0.50$.

		SDA=0,50 F=0,50	
		Si/Ge	Sin Triv.
t= 1 días	H ₂ O=1	1	Fase C
		2	
		5	
t= 6 días	H ₂ O=1	1	Fase C
		2	
		5	
t= 11 días	H ₂ O=1	1	Fase C
		2	
		5	
t= 15 días	H ₂ O=1	1	Fase C
		2	
		5	
t= 20 días	H ₂ O=1	1	Fase C
		2	
		5	

Cuando se aumenta la cantidad de agente director de estructura y de anión fluoruro en el medio de síntesis, la **Fase C** es la única fase cristalina que aparece en todo el diagrama de fases. De nuevo, el material es totalmente cristalino para relaciones Si/Ge de 1 y 2, pero aparece una pequeña cantidad de amorfo para relación Si/Ge = 5, indicando probablemente que el material es más rico en germanio que el gel de partida.

Figura 3.23 Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.50$; $Si/Ge = 1$.

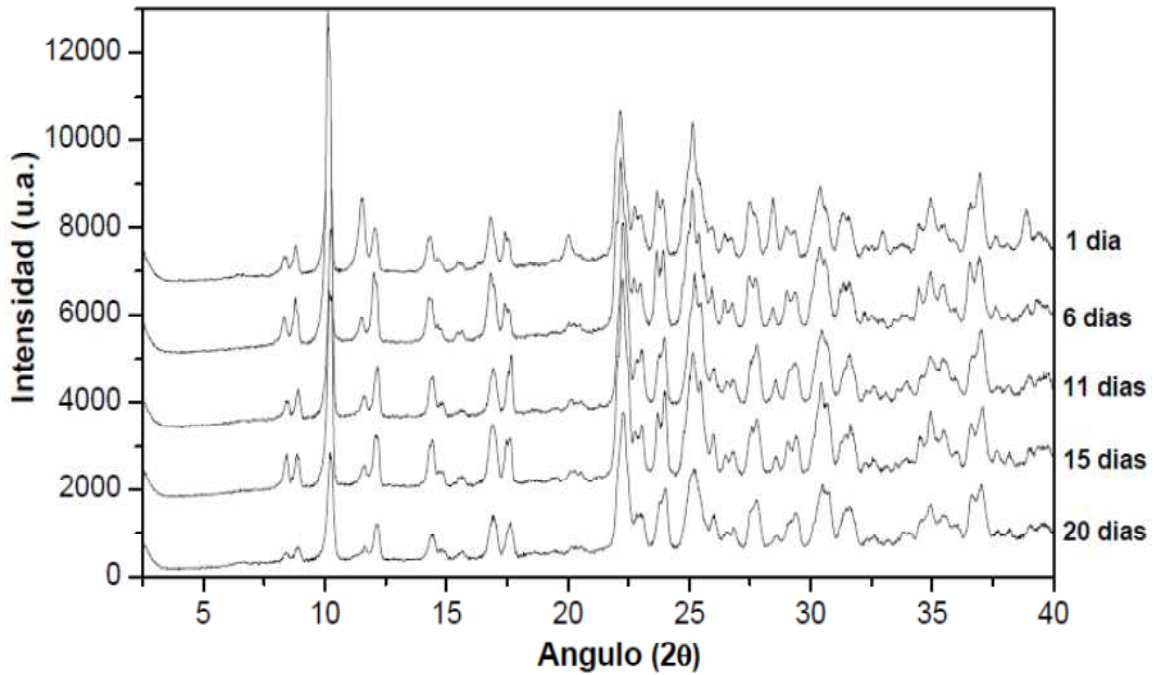


Figura 3.24. Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.50$; $Si/Ge = 2$.

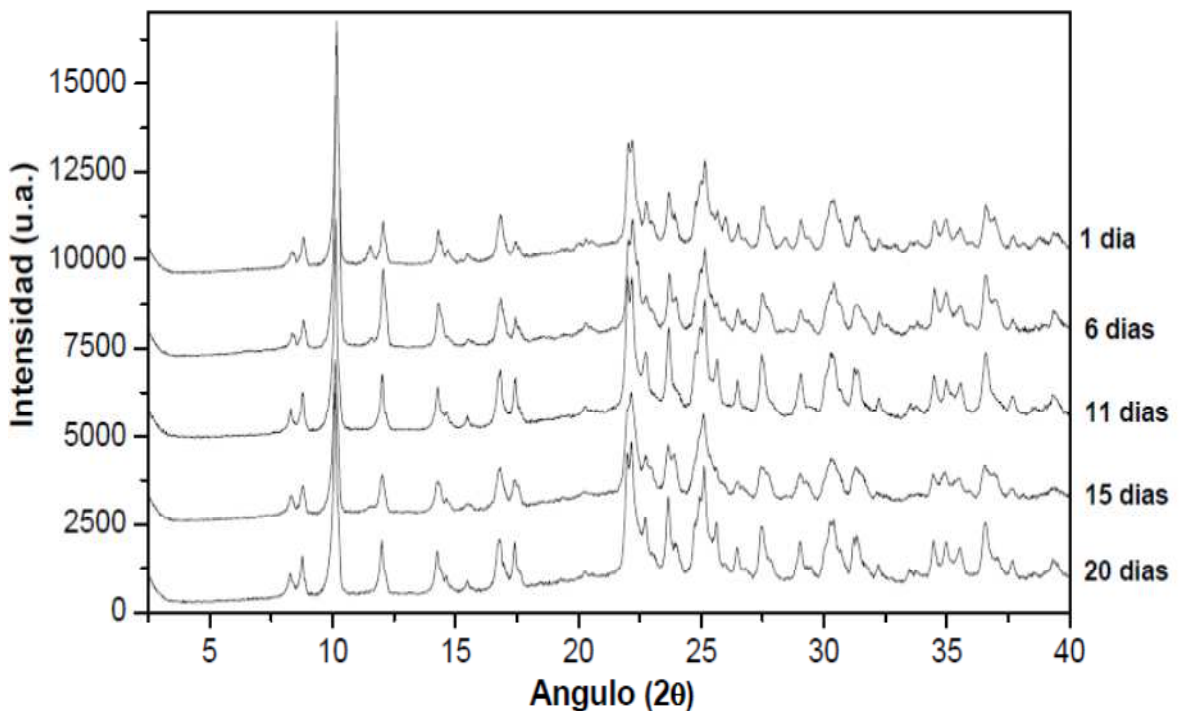
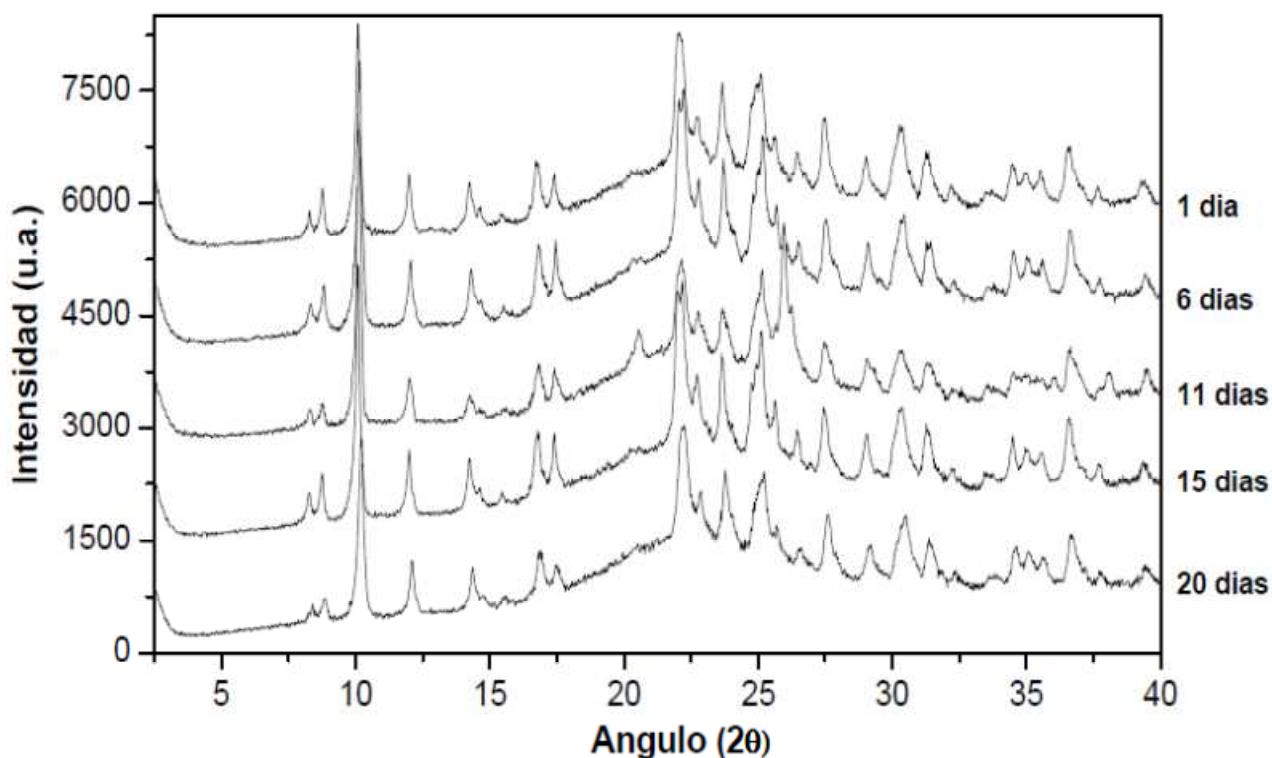


Figura 3.25. Patrón de difracción de rayos X: $SDA=F=0.50$; $Si/Ge = 5$.



Dado el interés de la *Fase C* y con el fin de caracterizar completamente el material, procedemos a escalar los experimentos para poder obtener una mayor cantidad de muestra. En estos casos, la síntesis se lleva a cabo en autoclaves convencionales y se mantienen constantes las siguientes relaciones molares: $(SDA=F)/(Si+Ge)=0.25$, $H_2O/(Si+Ge)=1$ y $Si/Ge=2.5$. Lo único que se hace variar en estos experimentos es el número de moles totales de elementos tetravalentes ($Si+Ge$) y el tiempo de síntesis. Además, algunos experimentos se han llevado a cabo con siembra.

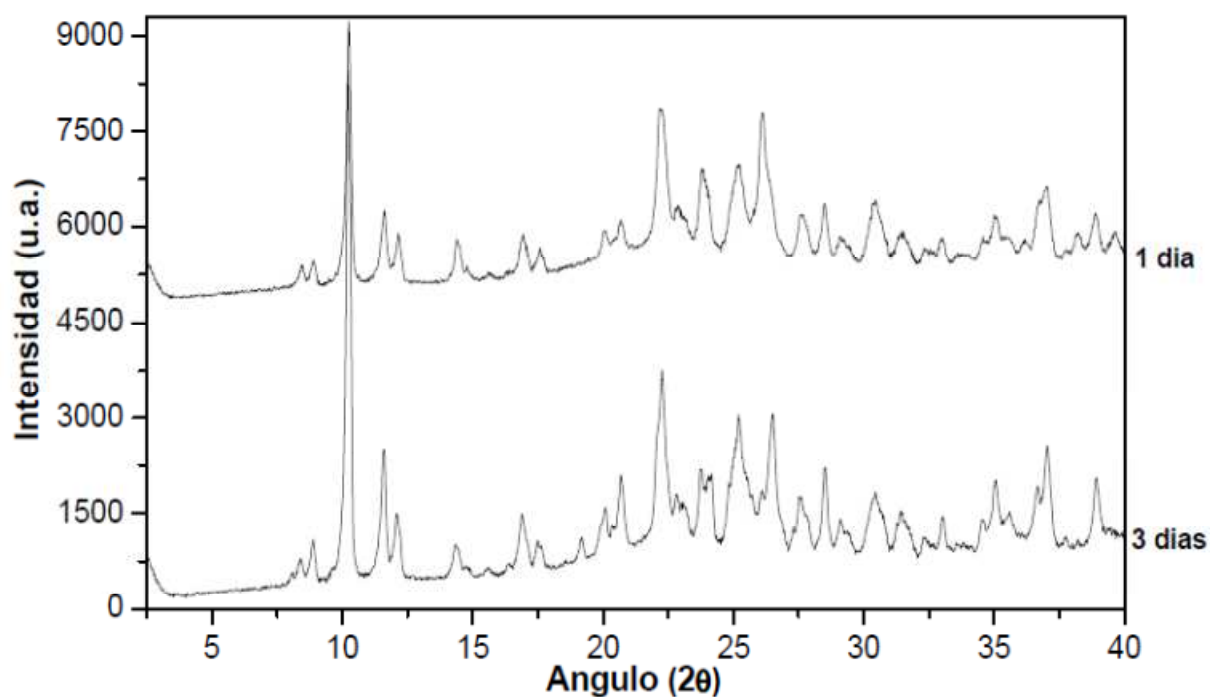
En estas últimas síntesis, los geles se han preparado en el interior de fundas de teflón, que posteriormente se han introducido en autoclaves de acero, donde se sometieron a calentamiento a la presión autógena del sistema. La cristalización, como en los casos anteriores, se llevó a cabo a $175^{\circ}C$; la diferencia con las síntesis anteriores es que unos experimentos se llevaron a cabo en horno estacionario y otros en horno con gradilla móvil, donde los autoclaves rotan a 60 rpm.

El primer diagrama de fases obtenido corresponde a una síntesis estática, en la que el número de moles totales de elementos tetravalentes ($Si+Ge$) es igual a 0.075. Los resultados obtenidos han sido los siguientes (**Figura 3.26** y **Figura 3.27**):

Figura 3.26. Diagramas de fases obtenido para una síntesis estática con $n_{\text{TOTALES}} T^{\text{IV}}(\text{Si}+\text{Ge})=0.075$.

				Si+Ge=0,075	SDA=0,25
				Si/Ge	F=0,25
Síntesis	t=3 días	H ₂ O=1	2,5		
Estática	t=10 días	H ₂ O=1	2,5		
				Fase C 	

Figura 3.27. Patrón de difracción de rayos X obtenido para la cinética.



Los dos siguientes diagramas de fases corresponden a 2 síntesis en las que las relaciones molares son idénticas y el número de moles totales de elementos tetravalentes es 0.0924; mientras que lo único que varía es el tipo de síntesis, que ha sido estática y dinámica, y la adición de siembra en la síntesis estática. La siembra se ha llevado a cabo con cristales de la fase que se desea obtener (*Fase C*). Los resultados obtenidos vienen dados por la **Figura 3.28**, **Figura 3.29**, **Figura 3.30**, **Figura 3.31** y **Figura 3.32**:

Figura 3.28. Diagramas de fases obtenido para una síntesis dinámica con $n_{\text{TOTALES}} T^{\text{IV}}(\text{Si+Ge})=0.0924$.

		Si+Ge=0,0924		SDA=0,25 F=0,25
		Si/Ge		Sin Triv.
Síntesis	t=3 días	H ₂ O=1	2,5	
	t=7 días	H ₂ O=1	2,5	
Dinámica	t=14 días	H ₂ O=1	2,5	
	t=20 días	H ₂ O=1	2,5	

Fase C

FC+Nonasil

Figura 3.29. Patrón de difracción de rayos X obtenido para la cinética.

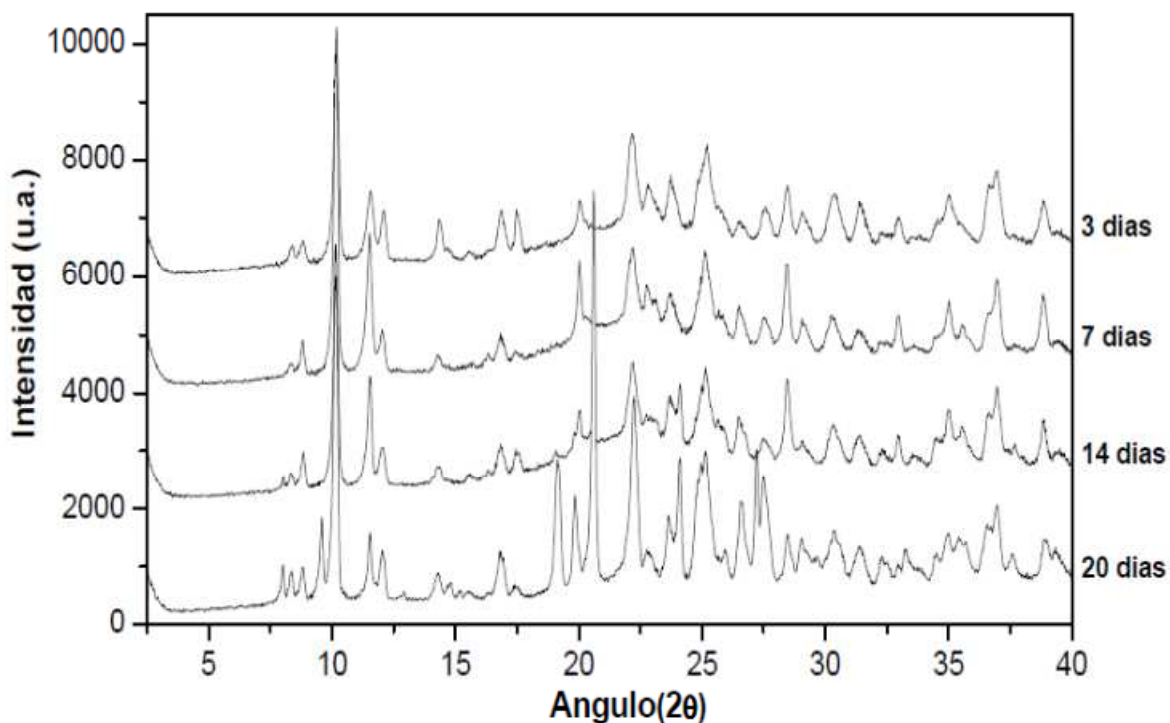


Figura 3.30. Diagramas de fases obtenido para una síntesis estática con $n_{\text{TOTALES}} T^{\text{IV}}(\text{Si+Ge})=0.0924$ y siembra del 5%:

		Si+Ge=0,0924		SDA=0,25 F=0,25
		Si/Ge		Sin Triv.
Síntesis	t=3 días	H ₂ O=1	2,5	
	t=7 días	H ₂ O=1	2,5	
Estática	t=14 días	H ₂ O=1	2,5	
	t=20 días	H ₂ O=1	2,5	

Fase C

FC+Nonasil

Figura 3.31. Patrón de difracción de rayos X obtenido para la cinética.

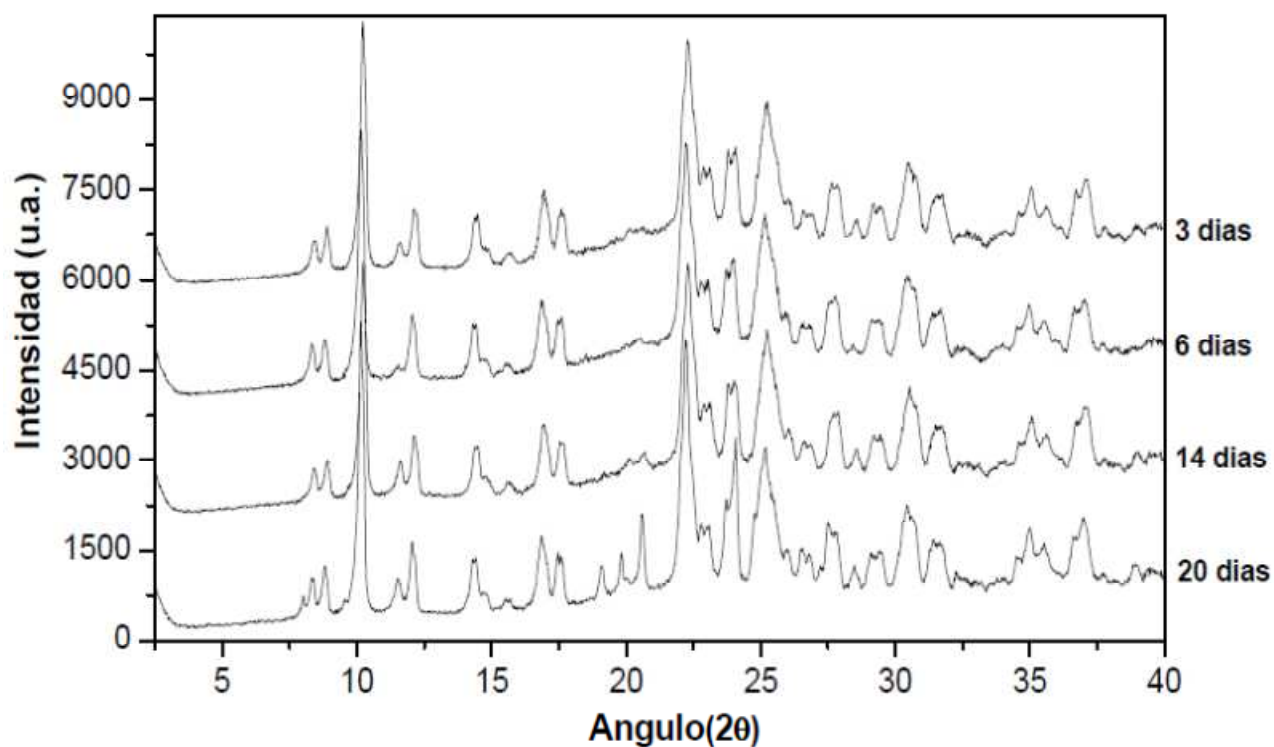
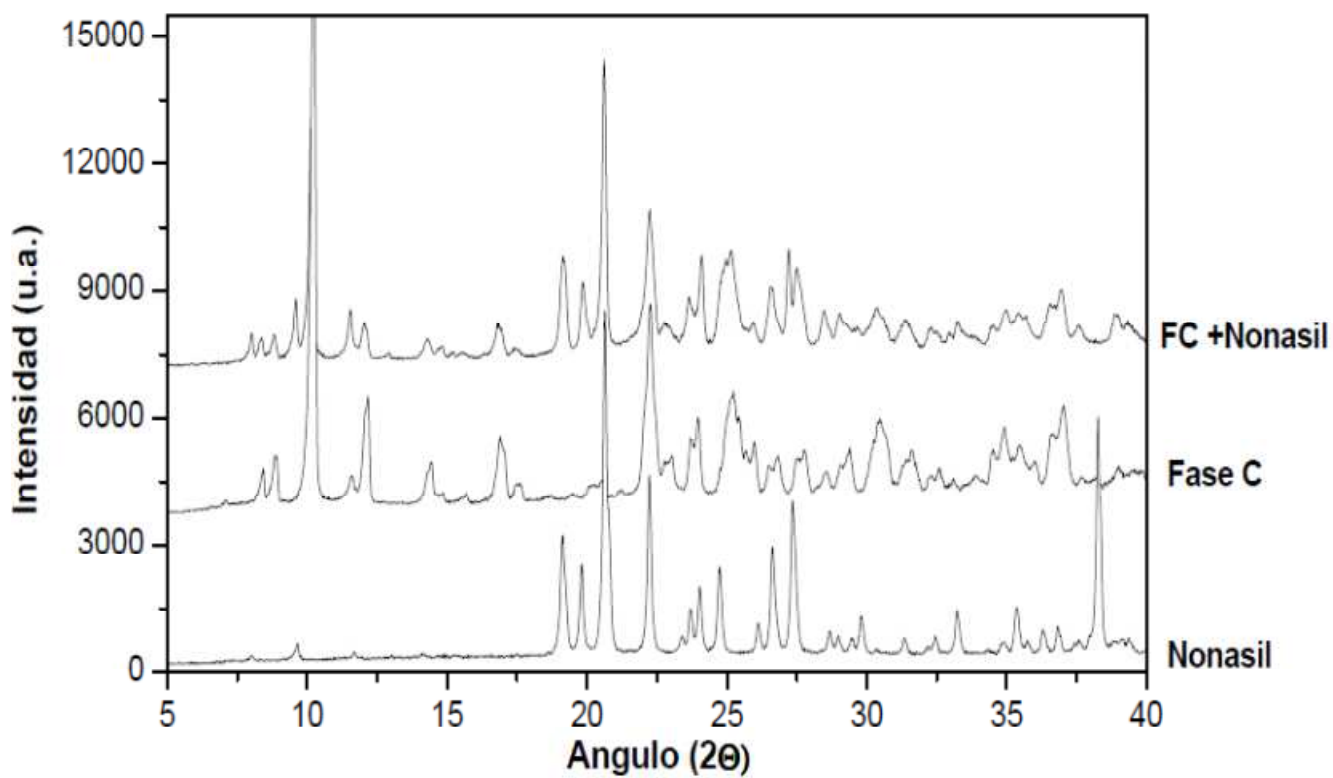


Figura 3.32. Patrón de difracción de rayos X de la Fase C + Nonasil.



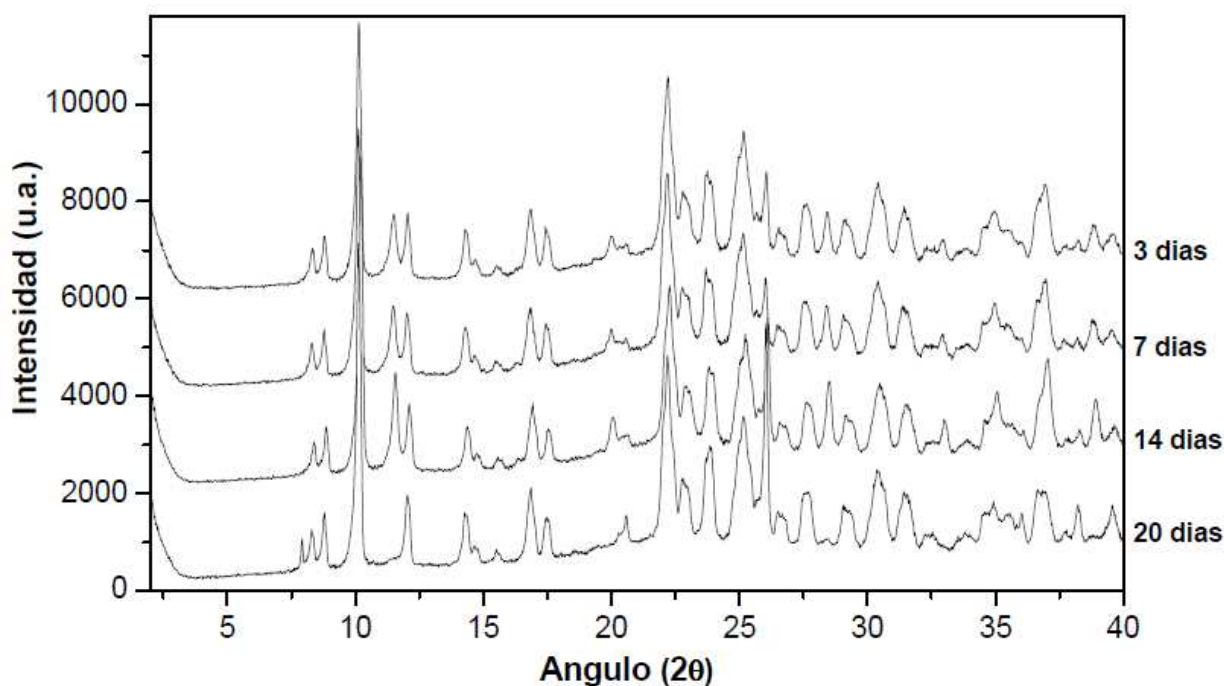
La última síntesis es llevada a cabo en estático, con un número de moles totales de elementos tetravalentes de 0.0999 y con siembra con cristales de la fase que se desea obtener (*Fase C*). Los resultados son los siguientes (**Figura 3.33** y **Figura 3.34**):

Figura 3.33. Diagramas de fases obtenido para una síntesis estática con $n_{TOTALES} T^{IV}(Si+Ge)=0.0999$ y siembra del 5%:

				Si+Ge=0,0990	SDA=0,25 F=0,25
				Si/Ge	Sin Triv.
Síntesis Estática	t=3 días	H ₂ O=1	2,5		
	t=7 días	H ₂ O=1	2,5		
	t=14 días	H ₂ O=1	2,5		
	t=20 días	H ₂ O=1	2,5		

Fase C

Figura 3.34. Patrón de difracción de rayos X obtenido para la cinética.



En todas las síntesis, se observa que se obtiene la fase deseada (*Fase C*), independientemente de que se haya añadido siembra o no, de que la síntesis se haya llevado a cabo de manera estática o dinámica y de que se haya aumentado el número de moles totales de elementos tetravalentes (Si+Ge).

Lo único que se observa es que a tiempos largos de cristalización (20 días), en todos los casos empieza a cristalizar Nonasil, que compite con la *Fase C*, que es la que se busca reproducir, con lo que trabajaremos a tiempos cortos.

3.2.2. CONCLUSIONES.

Se han obtenido tres fases cristalinas desconocidas (*Fase A*, *Fase B* y *Fase C*) empleando como agente director de estructura el compuesto NELO-I.

En todos los experimentos realizados en ausencia de germanio no se ha obtenido ninguna fase cristalina en todo el rango de composición estudiado.

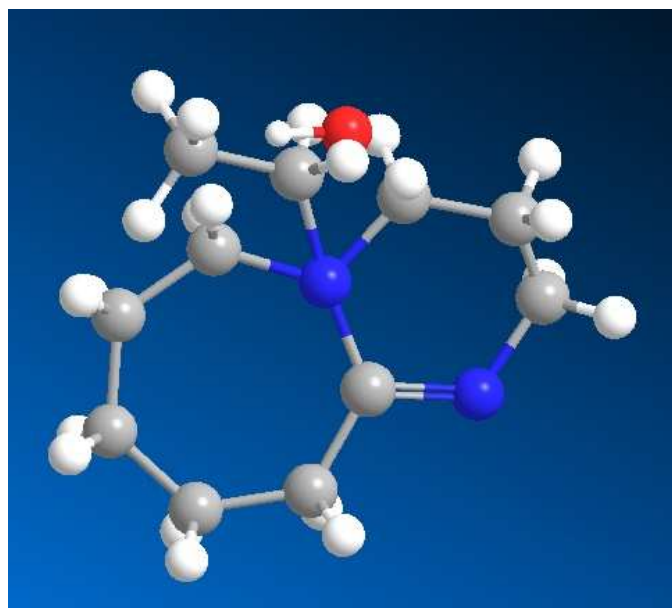
Aunque en un experimento en medio básico se observa la aparición de la Fase B, la síntesis en medio fluoruro permite obtener las tres nuevas fases (*Fase A*, *Fase B* y *Fase C*).

Gracias a los experimentos realizados, se han concretado las condiciones de síntesis que nos permiten obtener con seguridad las fases cristalizadas. Estas fases actualmente están siendo analizadas en profundidad.

3.3. ESTUDIO DEL ADE NELO-II (hidróxido de 1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno).

El NELO-II, es el siguiente ADE estudiado en el proyecto. En este caso la amina de partida ha sido etilada, dando un compuesto con la siguiente estructura (**Figura 3.35**):

Figura 3.35. Representación del ADE NELO-II.



3.3.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y RESULTADOS.

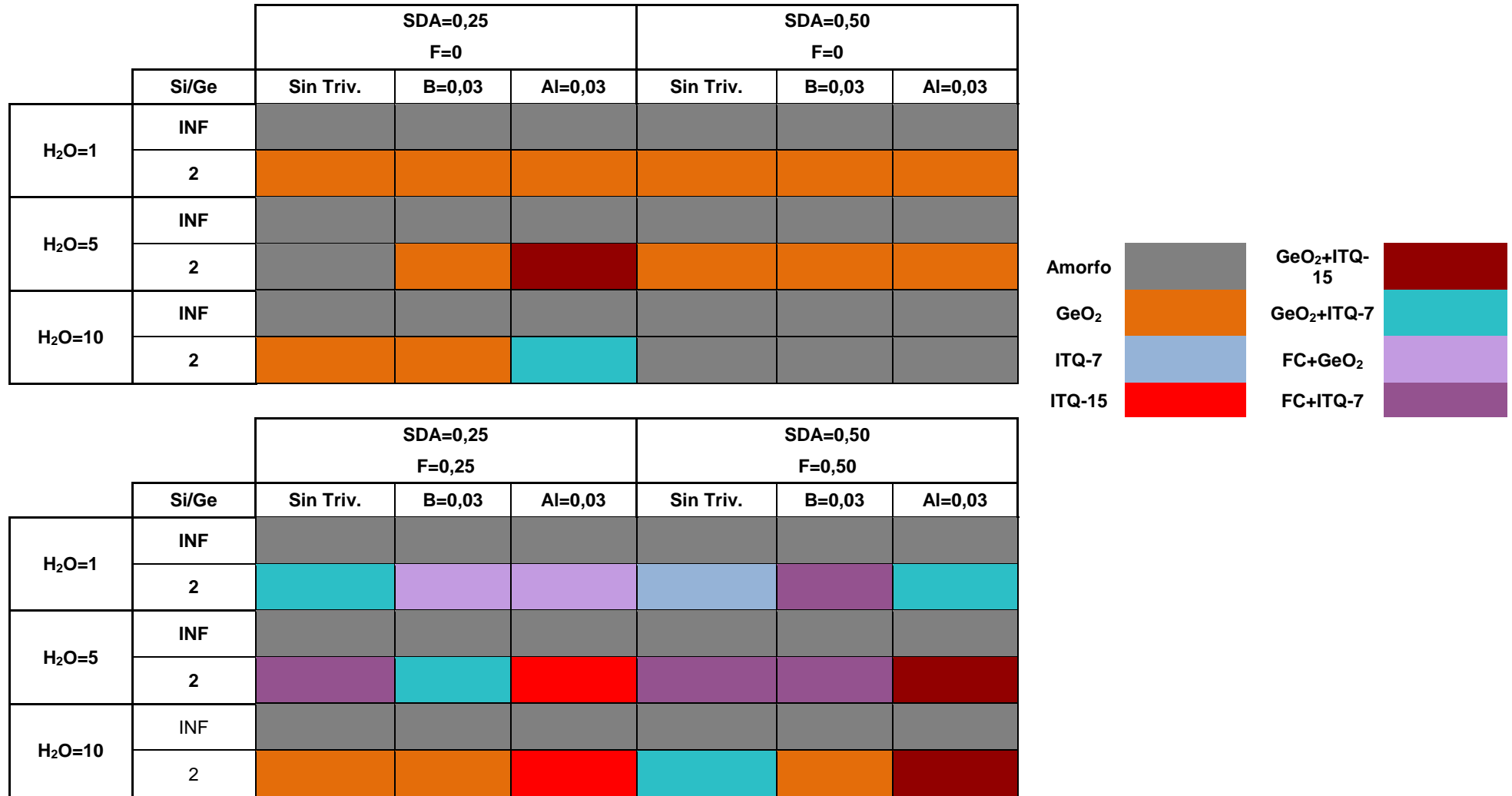
Al igual que en el caso de los experimentos llevados a cabo con el NELO-I, se han seleccionado y combinando las relaciones molares de partida para cada uno de los componentes del gel (las mismas que con NELO-I):

- **Cantidad Si+Ge (mol):** 0.0035.
- **Si/Ge:** INF, 2.
- **H₂O/(Si+Ge):** 1; 5; 10.
- **Al/(Si+Ge):** 0; 0.03.
- **B/ (Si+Ge):** 0; 0.03.
- **SDA/ (Si+Ge):** 0.25; 0.50.
- **F/ (Si+Ge):** 0; 0.25; 0.50.

Combinando las anteriores relaciones molares, obtenemos 72 experimentos de partida.

A partir de este primer barrido de condiciones, y después de 14 días de cristalización, obtenemos el diagrama de fases que se muestra en la **figura 3.36**:

Figura 3.36. Diagramas de fases obtenidos con el primer barrido de condiciones empleando NELO-II como ADE.



En este primer diseño de experimentos observamos que, además de las estructuras amorfas, obtenemos las siguientes fases cristalinas conocidas:

- ✓ GeO_2 .
- ✓ ITQ-7 compitiendo con GeO_2 .
- ✓ ITQ-15 compitiendo con GeO_2 .

Figura 3.37 Patrón de difracción de rayos X de GeO_2 en forma de cuarzo.

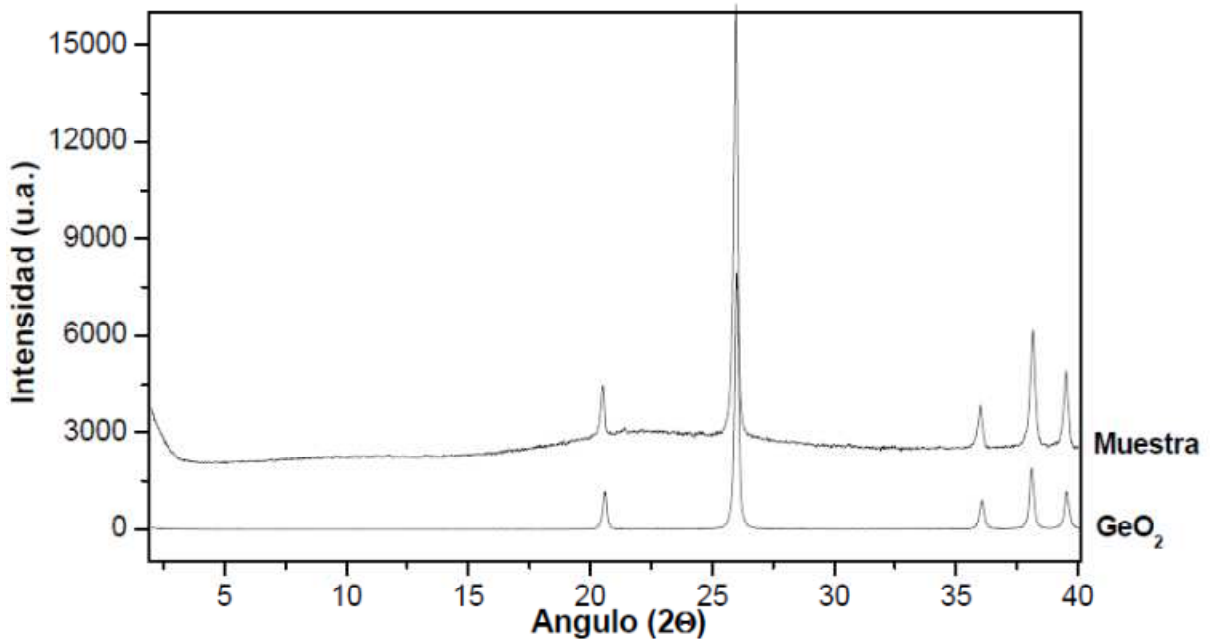


Figura 3.38. Patrón de difracción de rayos X de ITQ-7 compitiendo con GeO_2 .

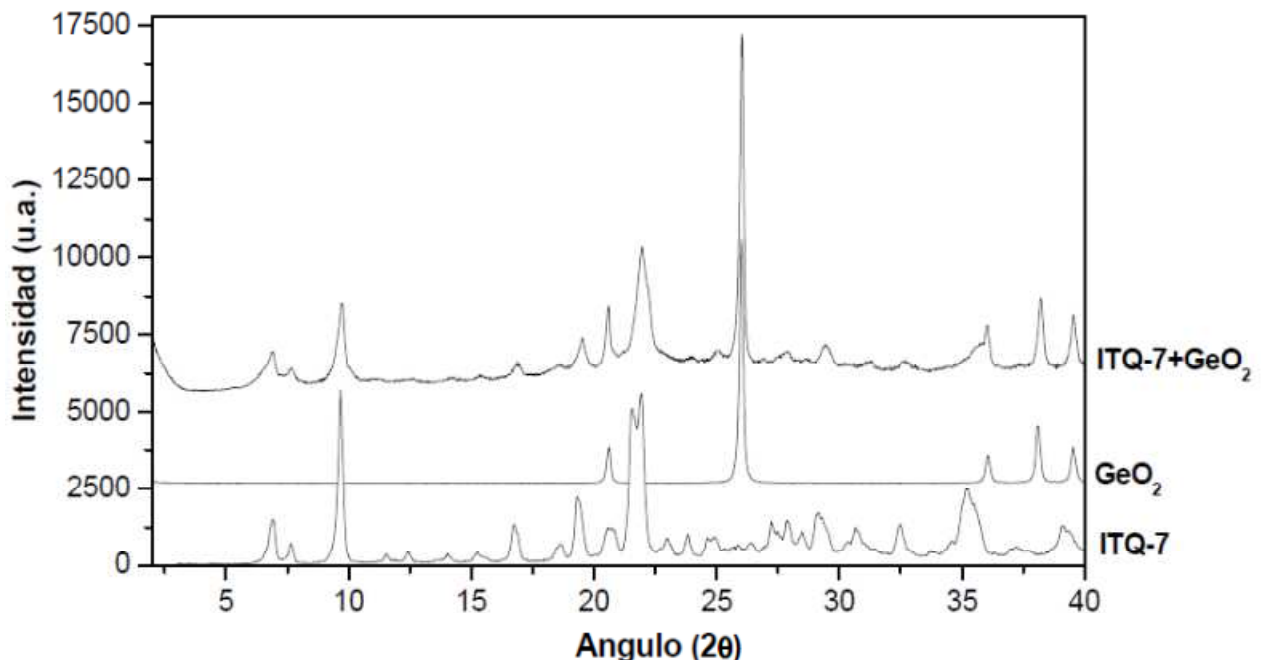
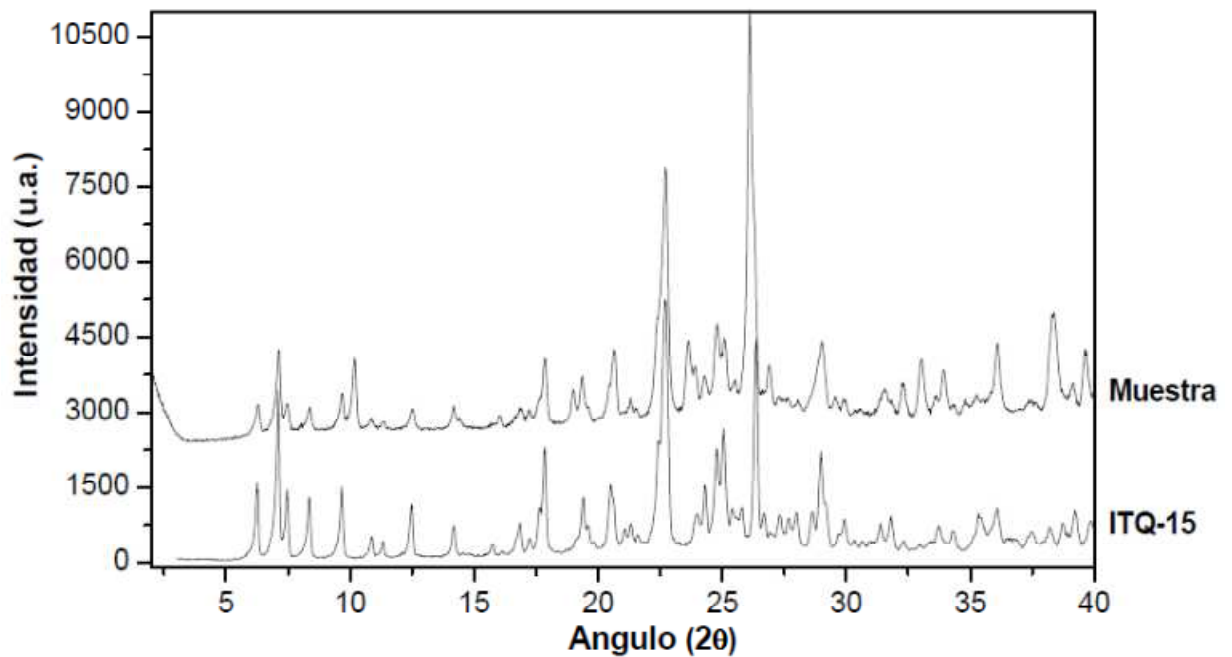


Figura 3.39. Patrón de difracción de rayos X de ITQ-15.



Utilizando NELO-II como agente director de estructura también cristaliza la fase desconocida denominada **Fase C**, obtenida en los experimentos realizados con NELO-I; pero en este caso, no conseguimos obtener esta fase pura, sino que compite con fases cristalinas conocidas como son cuarzo e ITQ-7:

Figura 3.40. Patrón de difracción de rayos X de Fase C compitiendo con GeO_2 .

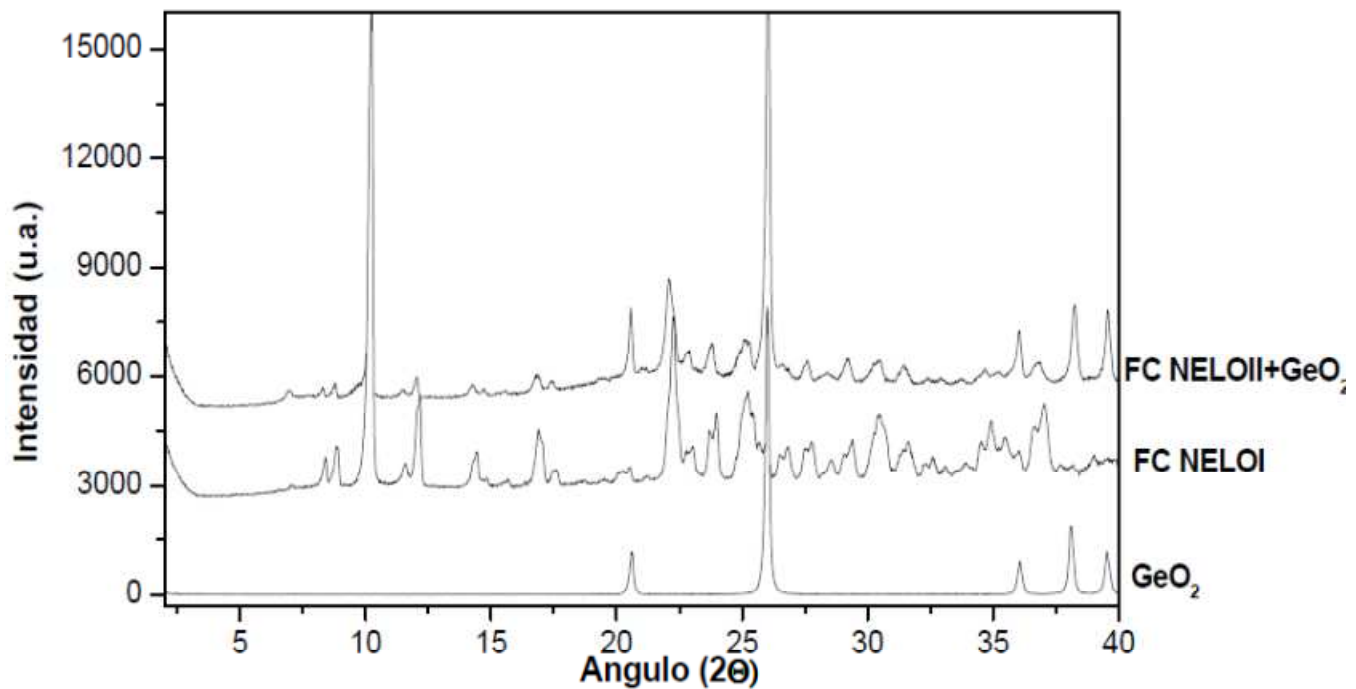
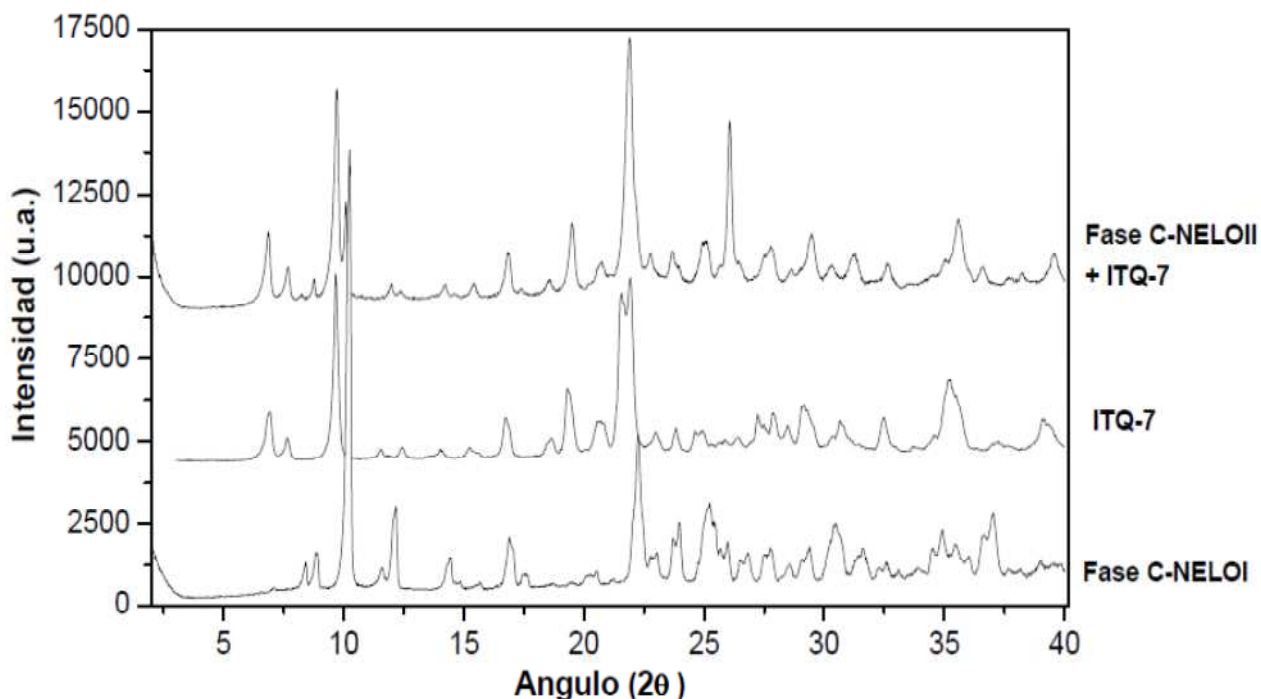


Figura 3.41 Patrón de difracción de rayos X de Fase C compitiendo con ITQ-7.



La **Fase C**, en el caso de la síntesis con NELO-II, se obtiene con una cantidad elevada de germanio ($\text{Si/Ge} = 2$) y con una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si+Ge}) = 1, 10$.

A partir de los resultados obtenidos, se ha preparado un segundo diseño de experimentos, que consiste en una cinética, en la cual se intenta obtener la **Fase C** pura y para ello nos intentamos mover en torno a las condiciones en las que hemos obtenido la **Fase C** compitiendo con otras fases cristalinas ($\text{Si/Ge}=2$; $\text{SDA}/(\text{Si+Ge})=0.50$; $\text{F}/(\text{Si+Ge})=0.50$; $\text{Al}/(\text{Si+Ge})=0.03$):

Figura 3.42. Diagramas de fases mediante estudio cinético $\rightarrow t = 1, 5, 10, 15$ y 20 días para $\text{H}_2\text{O}=5$.

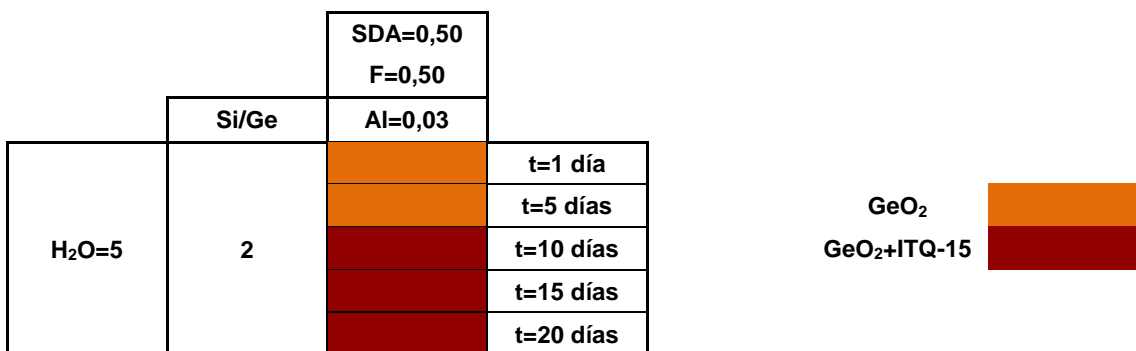


Figura 3.43. Patrón de difracción de Rayos X obtenido para el estudio cinético con $H_2O=5$.

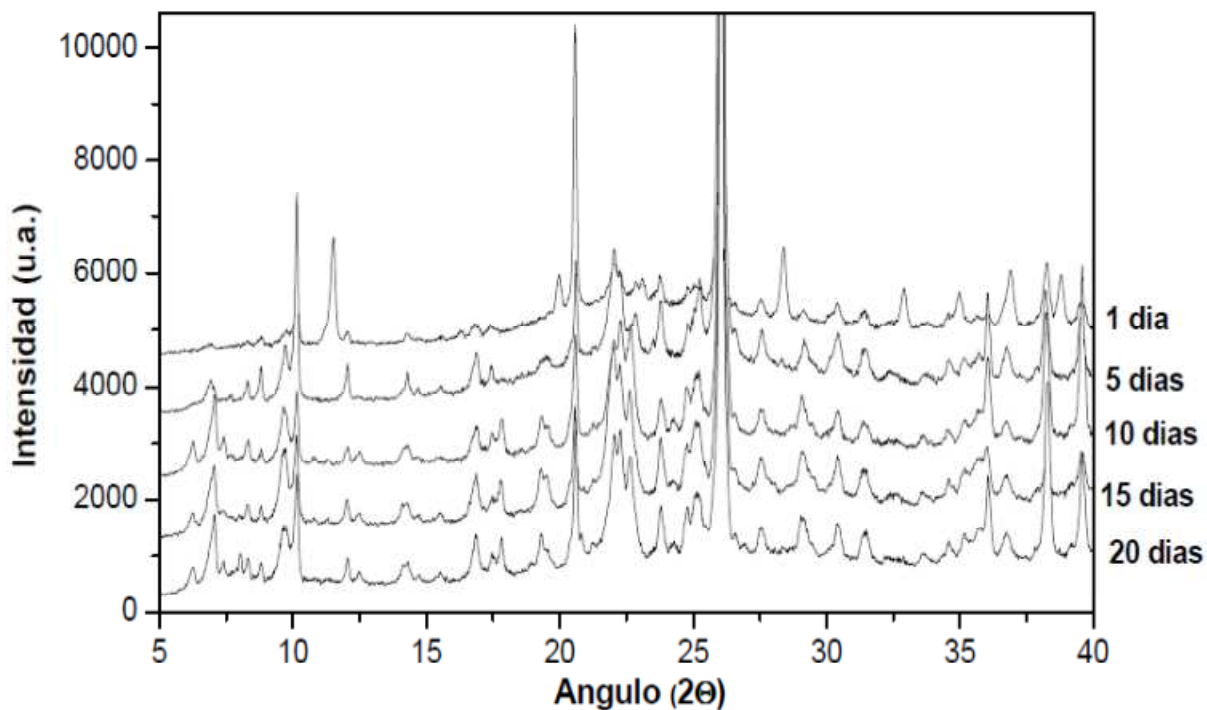


Figura 3.44. Diagramas de fases mediante estudio cinético $\rightarrow t = 1, 5, 10, 15$ y 20 días para $H_2O=10$.

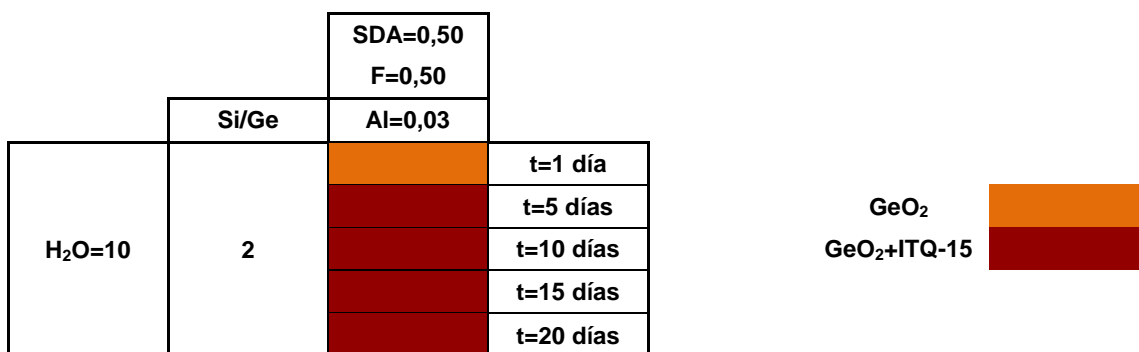


Figura 3.45. Patrón de difracción de Rayos X obtenido para el estudio cinético con $H_2O=10$.

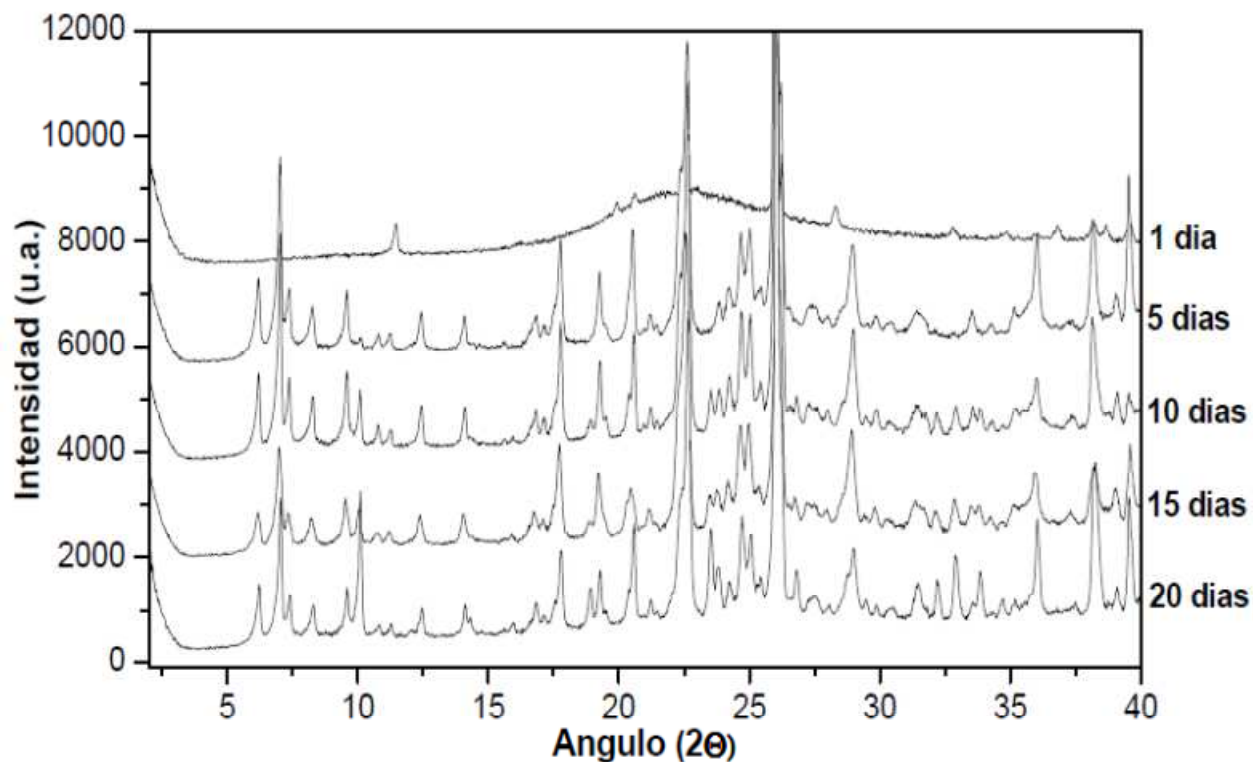


Figura 3.46. Diagramas de fases mediante estudio cinético $\rightarrow t = 1, 5, 10, 15$ y 20 días para $H_2O=15$.

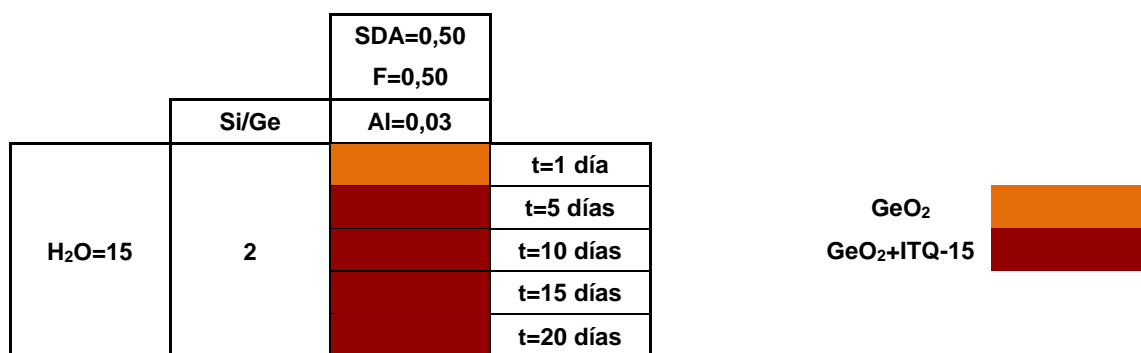
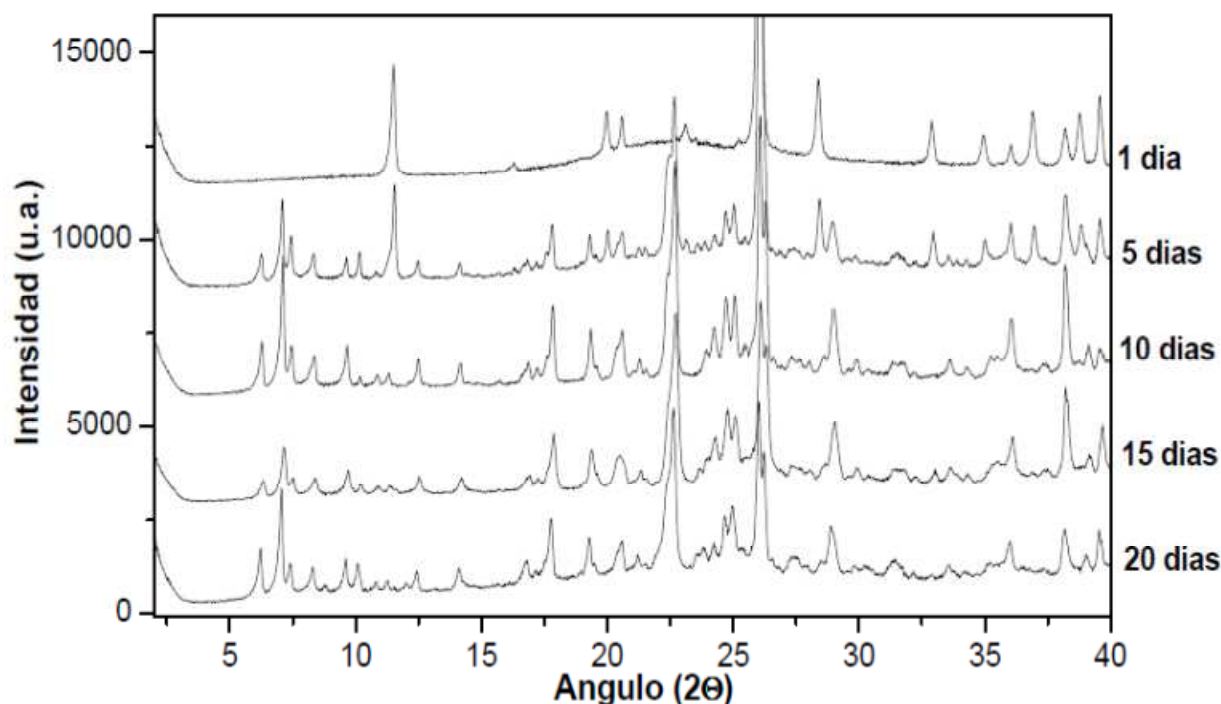


Figura 3.47. Patrón de difracción de Rayos X obtenido para el estudio cinético con $H_2O=15$.



En este caso sólo hemos podido obtener GeO_2 compitiendo con la fase cristalina ITQ-15. No se ha conseguido obtener la *Fase C*.

Ya que no se ha conseguido obtener la *Fase C* pura con las condiciones de síntesis anteriores, se prepara un tercer diseño de experimentos, en el que se prolonga el tiempo de cristalización a 36 días y en el que se intenta conseguir la *Fase C* sin la presencia de germanio en el gel de síntesis. El diagrama de fases obtenido es el siguiente (**Figura 3.48**):

Figura 3.48. Diagramas de fases obtenido prolongando el tiempo de cristalización a 36 días y sin germanio en el medio de síntesis.

		SDA=0,25 F=0,25			SDA=0,50 F=0,50			
		Si/Ge	Sin Triv.	B=0,03	Al=0,03	Sin Triv.	B=0,03	Al=0,03
t=36 días	H ₂ O=1	INF						
	H ₂ O=5	INF						

Amorfo

De este diagrama, sacamos la conclusión de que aunque proloquemos el tiempo de cristalización, sin la presencia de germanio en el medio de síntesis no cristaliza la *Fase C*, tan solo obtenemos materiales amorfos.

3.3.2. CONCLUSIONES.

Empleando NELO-II como agente director de estructura obtenemos ITQ-7, ITQ-15 y la nueva *Fase C* como fases cristalinas.

De nuevo, es necesaria la presencia de germanio en el gel de síntesis para obtener fases cristalinas. En su ausencia sólo se obtienen materiales amorfos.

Aunque se ha obtenido *Fase C* empleando NELO-II como ADE, no ha sido posible obtener esta fase pura, lo que indica que NELO-I es mejor ADE que NELO-II para la *Fase C*.

3.4. ESTUDIO DEL ADE NELO-B (hidróxido de 1-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno).

El NELO-B, es el último ADE estudiado en el proyecto. La amina de partida ha sido bencilada, dando un compuesto con la siguiente estructura (**Figura 3.49**):

Figura 3.49. Representación del ADE NELO-B.



3.4.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y RESULTADOS.

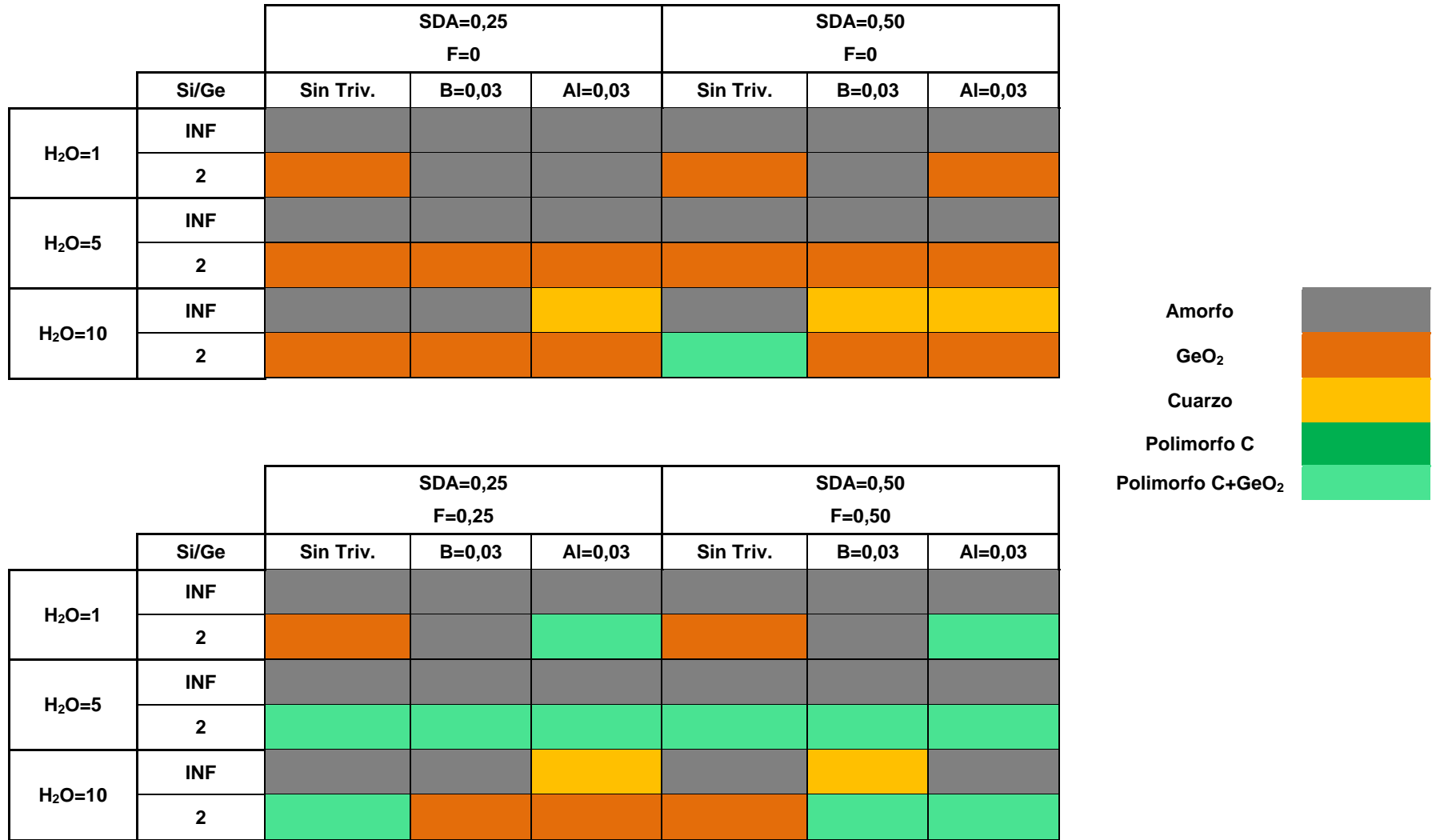
Al igual que con los experimentos de NELO-I y NELO-II, se seleccionan y combinan las relaciones molares de partida para cada uno de los componentes del gel (las mismas que con NELO-I y NELO-II):

- **Cantidad Si+Ge (mol):** 0.0035.
- **Si/Ge:** INF, 2.
- **H₂O/(Si+Ge):** 1; 5; 10.
- **Al/(Si+Ge):** 0; 0.03.
- **B/ (Si+Ge):** 0; 0.03.
- **SDA/ (Si+Ge):** 0.25; 0.50.
- **F/ (Si+Ge):** 0; 0.25; 0.50.

Combinando las anteriores relaciones molares, obtenemos 72 experimentos de partida.

Después de un tiempo de cristalización de 14 días, el primer barrido de condiciones nos ha proporcionado el siguiente diagrama de fases (**Figura 3.50**):

Figura 3.50. Diagramas de fases obtenidos con el primer barrido de condiciones empleando NELO-B como ADE.



En este diagrama observamos que con NELO-B no obtenemos ninguna de las fases cristalinas obtenidas en los experimentos realizados con los ADEs anteriores. La única estructura microporosa que se obtiene es el Polimorfo C de la zeolita Beta, pero no se obtiene pura, siempre en mezclas con GeO_2 .

Figura 3.51. Patrón de difracción de Rayos X del cuarzo.

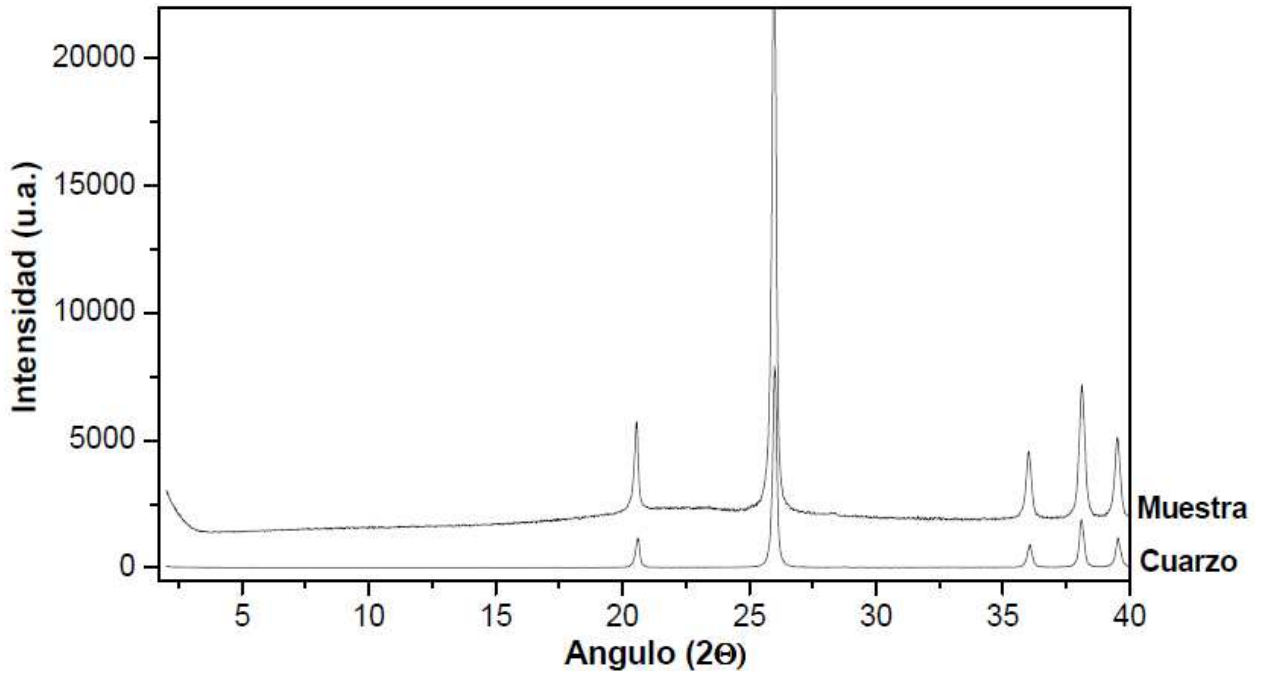


Figura 3.52. Patrón de difracción de Rayos X del GeO_2 .

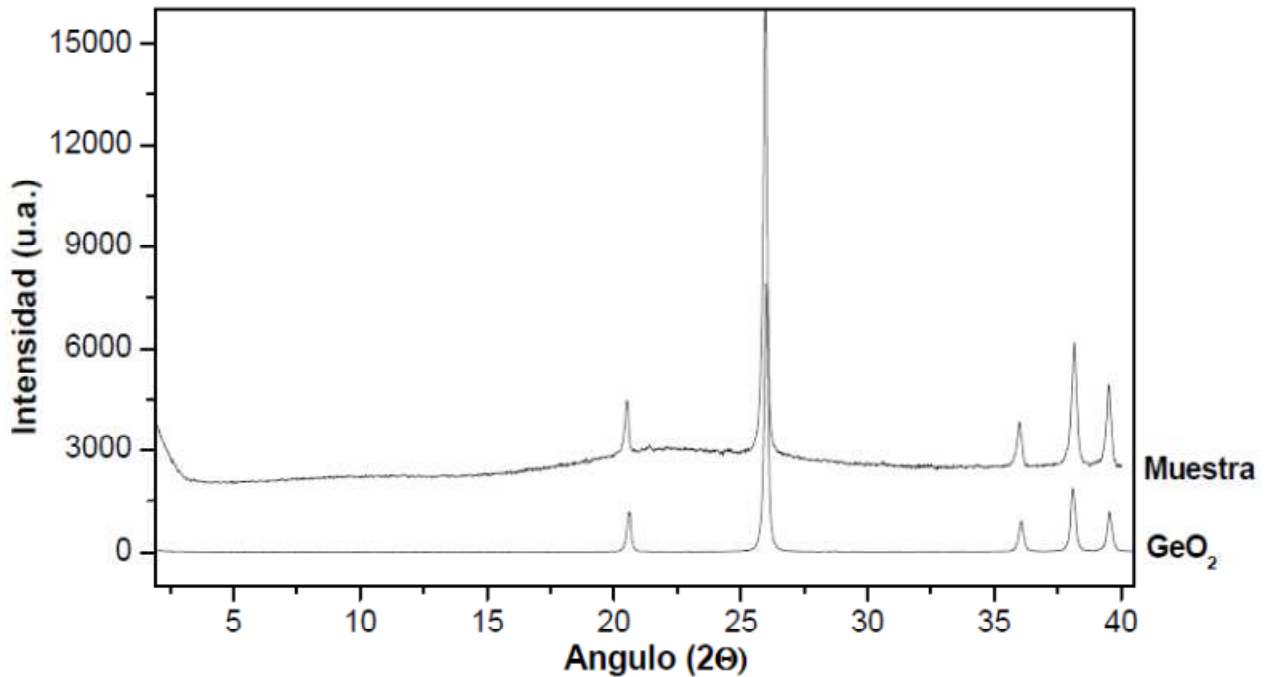
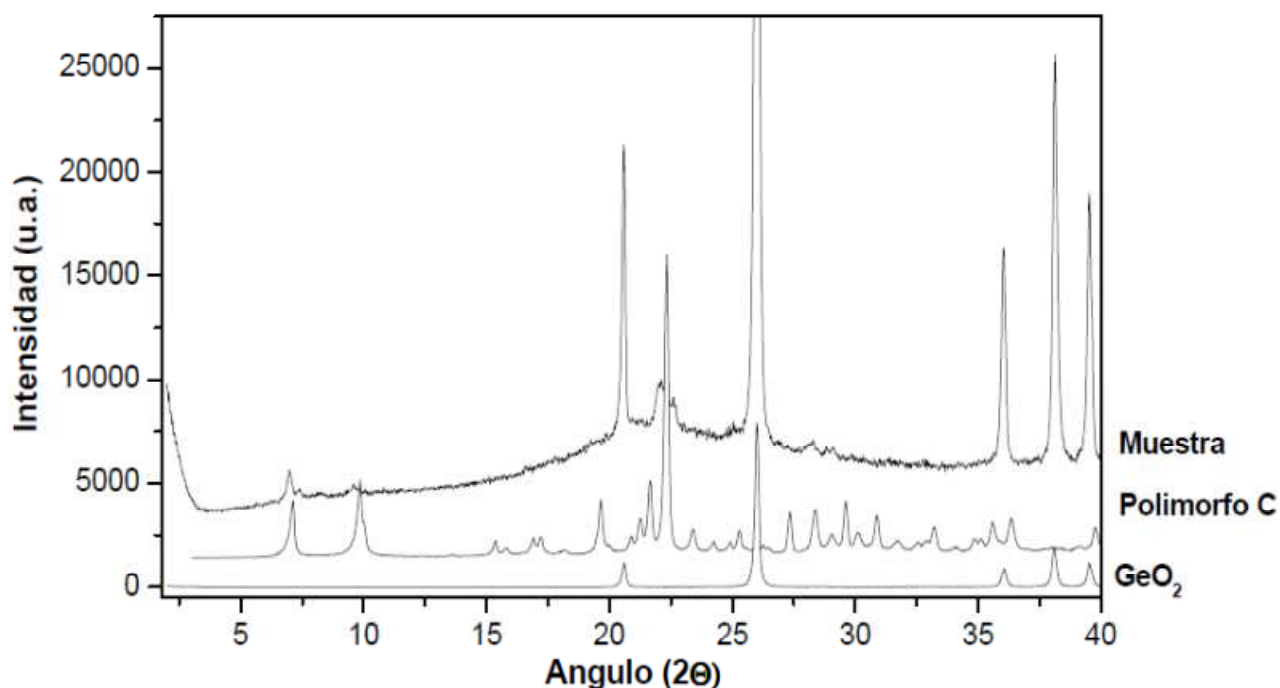


Figura 3.53. Patrón de difracción de Rayos X del Polimorfo C compitiendo con GeO₂.



En un intento de conseguir cristalizar alguna fase con este ADE, se realiza un segundo diseño de experimentos, que implica una cinética en la que se prueban varias relaciones molares de Al/(Si+Ge) y de H₂O/(Si+Ge).

El diagrama de fases obtenido con estos experimentos viene dado por la **Figura 3.54**:

Figura 3.54. Diagramas de fases obtenido mediante estudio cinético.

		SDA= 0,25 F= 0,25			
		Si/Ge	Al= 0,02	Al= 0,03	Al= 0,05
H ₂ O=10	INF				t= 7 días
					t = 10 días
					t= 14 días
		SDA= 0,25 F= 0,25			
		Si/Ge	Al= 0,02	Al= 0,03	Al= 0,05
H ₂ O=15	INF				t= 10 días
					t = 14 días

Amorfo

Con este estudio cinético, no se ha conseguido obtener ninguna fase cristalina, todos los materiales son amorfos.

3.4.2. CONCLUSIONES.

En estos experimentos no hemos conseguido obtener ninguna fase cristalina, sólo una pequeña cantidad de Polimorfo C de la zeolita Beta mezclada con oxido de germanio.

Parece que NELO-B es un compuesto con un tamaño demasiado elevado para ejercer de forma adecuada como agente director de estructura.

Capítulo 4.

Conclusiones.

4.1. CONCLUSIONES.

En este proyecto se ha estudiado el efecto que tiene una familia de SDAs (Familia NELO) en la síntesis de nuevas zeolitas; concretamente se ha estudiado cómo afecta el aumento del tamaño del SDA, cada vez con una mayor ramificación, en la obtención de zeolitas.

Durante el proyecto se han obtenido, con los 3 SDAs de la familia, fases cristalinas conocidas (Cuarzo, GeO_2 , Argutita, ITQ-7, ITQ-15, ITQ-21, Nonasil y Polimorfo C de la zeolita Beta)

Se han obtenido tres nuevas fases cristalinas desconocidas, denominadas Fase A, Fase B y Fase C (*Figuras 3.55, 3.56 y 3.57*).

Figura 3.55. Patrón de difracción de Rayos X de la Fase A.

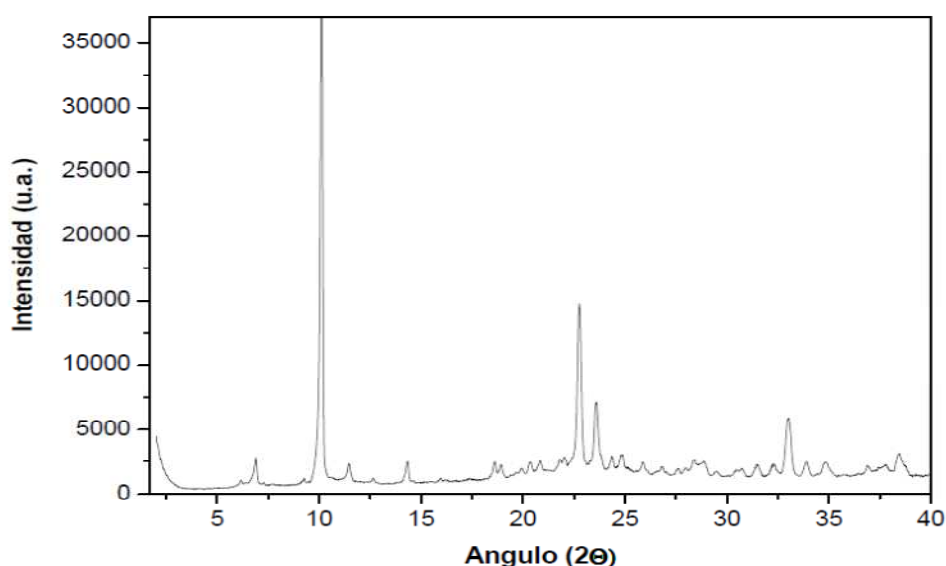


Figura 3.56. Patrón de difracción de Rayos X de la Fase B.

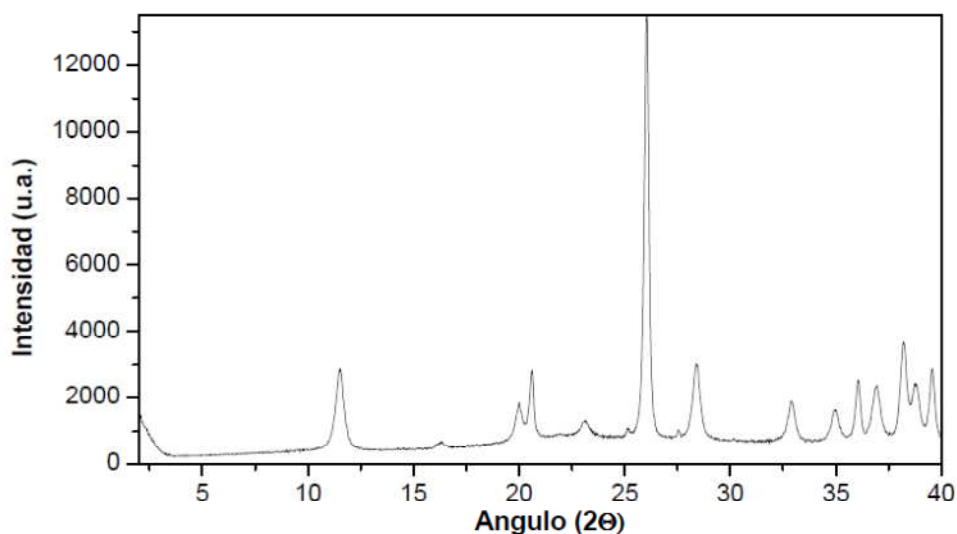
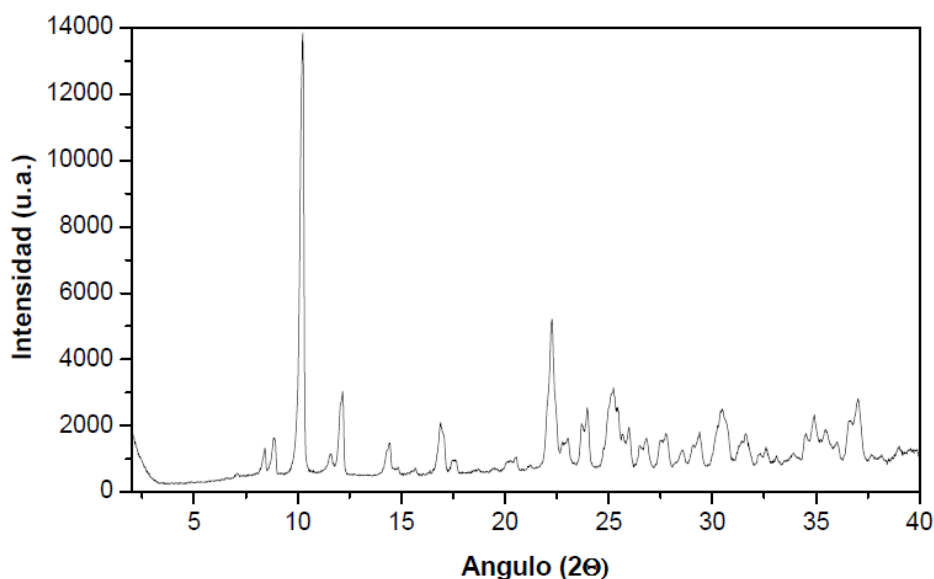


Figura 3.57. Patrón de difracción de Rayos X de la Fase C.



Estas 3 fases se obtienen predominantemente con el SDA con la ramificación más pequeña, el denominado NELO-I; aunque la **Fase C** también se obtiene empleando el SDA denominado NELO-II, pero con este SDA ha sido imposible obtener la **Fase C** de manera pura en las condiciones de síntesis estudiadas durante el proyecto.

Con el agente director de estructura NELO-B no se ha obtenido ninguna fase cristalina, excepto óxido de germanio, ya que parece ser demasiado grande para alojarse en los canales o cavidades de ningún material microporoso

En todos los casos, se ha comprobado que es necesaria la presencia de germanio en el medio de síntesis para obtener cualquier fase cristalina, y en su ausencia únicamente se obtienen materiales amorfos

El germanio no produce ningún cambio en la carga de la zeolita, pero tiene un efecto estabilizador debido a la mayor participación de sus orbitales d en los enlaces y además, da lugar a unidades DA4, en las que el Ge está coordinado tetraédricamente y se acomoda fácilmente porque la distancia del enlace Ge-O es mayor que la del enlace Si-O y los ángulos Ge-O-Si son menores que los ángulos Si-O-Si.

Por último, comentar que se ha comprobado que en medio F⁻ se obtienen fases más cristalinas que en medio OH⁻, consiguiéndose cristales más grandes y con menos defectos.

La síntesis en medio F⁻ permite trabajar a pH cercano al neutro, aumentando la estabilidad de las moléculas orgánicas empleadas como SDA.

Referencias Bibliográficas

- ✓ ***“Zeolitic Materials: Ion Exchange and Shape Selectivity Catalysis”***. Angus P. Wilkinson. School of Chemistry and Biochemistry.
- ✓ ***“Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites”***. Handbook of Hydrothermal Technology.
- ✓ ***“The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism”***. Colin S. Cundy, Paul A. Cox. *Microporous and Mesoporous Materials* 82(2005) 1-78.
- ✓ ***“The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time”***. Colin S. Cundy, Paul A. Cox. *Chemical Reviews* 2003, 103, 663-701.
- ✓ ***“Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Nucleation”***. Boris Subotic, Josip Bronic, Tatjana Antonic Jelic. *Ordered Porous Solids* 2009. Chapter 6.
- ✓ ***“Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications”***. J. Weitkamp, L. Puppe (Eds).
- ✓ ***“Ordered Porous Materials for Emerging Applications”***. Mark E. Davis. *Nature* Vol 417. 20 June 2002.
- ✓ ***“High-throughput Heterogeneous Catalysis”***. David Farruseng. *Surface Science Reports* 63 (2008) 487-513.
- ✓ ***“High-throughput Experimentation for the Synthesis of New Crystalline Microporous Solids”***. John M. Newsman, Thomas Bein, Jens Klein, Wilhelm F. Maier, Wolfram Stichert. *Microporous and Mesoporous Materials* 48(2001) 355-365.
- ✓ ***“Síntesis de Nuevos Materiales Microporosos mediante Técnicas de Alta Capacidad (High-throughput)”***. Tesis Doctoral de Manuel Moliner Marín.
- ✓ ***“Basic Principles of Zeolite Synthesis”***. Manuel Moliner Marín.

