

ÍNDICE

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- SÍNTESIS DE ZEOLITAS	3
1.1.1.- ZEOLITAS: ANTECEDENTES Y CARACTERÍSTICAS	3
1.1.2.- CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS	6
1.1.3.- PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	7
1.1.3.1.- Propiedades	7
1.1.3.1.1.- Características ácido-base	7
1.1.3.1.2.- Capacidad de intercambio catiónico	8
1.1.3.1.3.- Capacidad de adsorción y elevada área específica.....	8
1.1.3.2.- Aplicaciones	9
1.1.3.2.1- Catalizadores	9
1.1.3.2.2.- Adsorbentes	10
1.1.3.2.3- Intercambiadores catiónicos.....	10
1.1.3.2.4- Otras aplicaciones	10
1.1.4.- SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS	11
1.1.4.1.- Preparación.....	11
1.1.4.2.- Etapas de la cristalización	11
1.1.4.3.- Factores que influyen en la síntesis de zeolitas.....	15
1.1.4.3.1.- Naturaleza de los reactivos y composición del gel	15
1.1.4.3.2.- Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director.....	16
1.1.4.3.3.- Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis	19
1.1.4.3.4.- Naturaleza del agente director de estructura	19
1.1.4.3.5.- Temperatura de cristalización	21
1.1.4.3.6.- Sembrado.....	21
1.1.4.3.7.- Tiempo de cristalización	22
1.2.- APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD (“HIGH- THROUGHPUT”) A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	22
1.2.1.- QUÍMICA COMBINATORIA: ORÍGENES	22
1.2.2.- MOTIVACIÓN Y DEFINICIONES.....	23

1.2.3.- METODOLOGÍA HIGH-THROUGHPUT APLICADA A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS	23
1.2.3.1.- Objetivo y etapa de Diseño	24
1.2.3.2.- Síntesis de zeolitas utilizando sistemas de alta capacidad	26
1.2.3.3.- Caracterización.....	30
1.2.3.4.- Tratamiento de datos	31
1.3.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	32
Referencias bibliográficas	34

Capítulo 2. OBJETIVOS39

Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL43

3.1.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	45
3.1.1.- BRAZO ROBOTIZADO Y ESTACIONES	45
3.1.2.- MULTIAUTOCLAVE.....	53
3.2.- SÍNTESIS.....	55
3.2.1.- AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA	55
3.2.1.1.- Método de síntesis.....	55
3.2.2.- ZEOLITAS	62
3.2.2.1.- Reactivos empleados	62
3.2.2.2.- Condiciones de síntesis	62
3.2.2.3.- Ejemplos de síntesis de los materiales estudiados	63
3.2.2.3.1.- Síntesis con N(16)-metilesparteinio como ADE.....	64
3.2.2.3.2.- Síntesis con Hexametonio como ADE.....	64
3.2.2.3.3.- Síntesis utilizando los dicaciones 4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniatetraciclo[5.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tetradec-13-enilo (ADE7) y 1,13-dimetil-4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniatetraciclo[5.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tetradec-13-enilo (ADE8) como ADE	66
3.2.2.3.4.- Síntesis utilizando el catión 4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undec-8-enilo (ADE1) como ADE	67
3.2.2.3.5.- Síntesis utilizando el dicación 4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0 ^{2,8} .0 ^{3,7} .0 ^{10,14}]hexadec-15-enilo (ADE9) como ADE	68

3.2.2.3.6.- Síntesis utilizando el catión tetraetilamonio (TEA) como ADE ...	69
3.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	69
3.3.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	69
3.3.2.- ANÁLISIS QUÍMICO	71
3.3.3.- ANÁLISIS TÉRMICO.....	71
3.3.4.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	72
3.3.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	76
3.3.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	76
3.3.7.- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN LA REGIÓN UV-VISIBLE.....	80
3.3.8.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.....	81
3.4.- ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	83
3.4.1.- ALQUILACIÓN DE BENCENO	83
3.4.1.1.- Zeolita ITQ-30.....	83
3.4.1.2.- Zeolita ITQ-33.....	84
3.4.2.- CRAQUEO CATALÍTICO DE GASOIL	84
3.4.2.1.- Zeolita ITQ-33.....	84
3.4.3.- EPOXIDACIÓN	85
Referencias bibliográficas	86
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
4.1.- EFECTO DIRECTOR DEL GERMANIO	91
4.1.1.- INTRODUCCIÓN	93
4.1.2.- DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS	95
4.1.3.- RESULTADOS	96
4.1.3.1- Diagramas de fases y tratamiento estadístico.....	96
4.1.3.1- Caracterización de la zeolita ITQ-30	101
4.1.3.1- Actividad catalítica.....	105
4.1.4.- CONCLUSIÓN	106
Referencias bibliográficas	107
4.2.- INFLUENCIA DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA ORGÁNICO	109

4.2.1.- INTRODUCCIÓN	111
4.2.2.- HEXAMETONIO: UN ADE PEQUEÑO Y FLEXIBLE.....	112
4.2.2.1.- Resultados	114
4.2.2.1.1.- Diseño de experimentos en medio OH ⁻	114
4.2.2.1.2.- Diseño de experimentos en medio F ⁻	122
4.2.2.2.- Zeolita ITQ-33.....	125
4.2.2.2.1.- Estructura de la zeolita ITQ-33	125
4.2.2.2.2.- Caracterización fisicoquímica de la zeolita ITQ-33.....	130
4.2.2.2.3.- Aplicaciones catalíticas de la zeolita ITQ-33.....	134
4.2.2.2.4.- Conclusiones	135
4.2.2.3.- Síntesis de la zeolita B-ITQ-24 libre de germanio.....	136
4.2.2.3.1.- Introducción	136
4.2.2.3.2.- Objetivos y metodología	137
4.2.2.3.3.- Resultados y caracterización	138
4.2.2.3.4.- Conclusiones	144
4.2.3.- UTILIZACIÓN DE UN ADE GRANDE Y RÍGIDO (1,13-dimetil- 4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniatetraciclo[5.5.2.02,6.08,12]tetradec-13-enilo) ..	144
4.2.3.1.- Introducción	144
4.2.3.2.- Resultados	146
4.2.3.2.1.- Síntesis de la zeolita ITQ-24 pura sílice.....	146
4.2.3.2.2.- Síntesis de la zeolita ITQ-37	153
4.2.3.2.- Conclusiones	160
Referencias bibliográficas	161
4.3.- CATIONES ALCALINOS EN EL GEL DE SÍNTESIS.....	163
4.3.1.- INTRODUCCIÓN	165
4.3.2.- SÍNTESIS DEL POLIMORFO C PURA SÍLICE DE LA ZEOLITA BETA	165
4.3.2.1.- Resultados	166
4.3.2.2.- Estructura de la zeolita ITQ-17 pura sílice.....	168
4.3.2.3.- Caracterización fisico-química.....	170
4.3.2.4.- Mecanismo de síntesis utilizando ADE1 como agente director de estructura	171
4.3.2.5.- Conclusiones	173

4.3.3.- SÍNTESIS DEL MATERIAL ENRIQUECIDO EN POLIMORFO B (BEB) DE LA ZEOLITA BETA	173
4.3.3.1.- Resultados	175
4.3.3.2.- Determinación de la estructura del polimorfo B de la zeolita Beta ...	182
4.3.3.3.- Conclusiones	188
4.3.4.- SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA DE TITANIO EN LA ZEOLITA ITQ-17	189
4.3.4.1.- Introducción	189
4.3.4.2.- Resultados	190
4.3.4.2.1.- Estudio racional de agentes directores de estructura orgánicos..	190
4.3.4.2.2.- Caracterización físico-química de la ITQ-17 pura sílice con ADE9	192
4.3.4.2.3.- Sustitución isomórfica del titanio.....	196
4.3.4.2.4.- Ensayos catalíticos	197
Referencias bibliográficas	200

Capítulo 5.-TÉCNICAS DE “DATA-MINING” EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS 203

5.1.- APLICACIÓN DE MÉTODOS DE APRENDIZAJE A LA SÍNTESIS “HIGH- THROUGHPUT” DE ZEOLITAS	205
5.1.1.- INTRODUCCIÓN	207
5.1.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	209
5.1.3.- MODELADO MEDIANTE REDES NEURONALES.....	215
5.1.3.1.- Fundamentos de las redes neuronales	215
5.1.3.2.- Optimización del modelo de red neuronal	217
5.1.3.3.- Resultados del modelado.....	218
5.1.3.4.- Conclusiones	224
5.1.4.- MODELADO MEDIANTE SUPPORT VECTOR MACHINE (SVM) ..	224
5.1.4.1.- Métodos computacionales	225
5.1.4.2.- Resultados del modelado: predicción de fases.....	228
5.1.4.3.- Conclusiones	234
Referencias bibliográficas	236

5.2.- NUEVA METODOLOGÍA DE EXPLORACIÓN-REPRESENTACIÓN EN LA SÍNTESIS “HIGH-THROUGHPUT” DE ZEOLITAS.....	239
5.2.1.- INTRODUCCIÓN	241
5.2.2.- DISEÑO DE EXPERIMENTOS	242
5.2.2.1.- Técnicas de tratamiento de datos	244
5.2.2.1.1.- Análisis predictivos.....	244
5.2.2.1.2.- Análisis por agrupamiento (“clustering”)	245
5.2.2.1.3.- Análisis de Componentes Principales (PCA).....	245
5.2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	246
5.2.3.1.- Diagrama de fases	246
5.2.3.2.- Análisis y extracción de conocimiento de los datos experimentales .	249
5.2.3.2.1.- Análisis por “clustering”	250
5.2.3.2.2.- Análisis de los Componentes Principales (PCA).....	254
5.2.3.3.- Construcción de modelos predictivos	258
5.2.3.3.1.- Modelado predictivo de las propiedades de los materiales a partir de los descriptores de síntesis.....	258
5.2.4.- CONCLUSIONES	263
Referencias bibliográficas	265
Capítulo 6. CONCLUSIONES.....	267
Anexos.....	275