





Síntesis de zeolitas mediante  
agentes directores de estructura usando  
procesamiento de datos masivos  
(Big Data).

Autor:  
Santiago León Rubio.

Valencia, 2023.

Supervisor de tesis:  
Germán Ignacio Sastre Navarro.

Editorial.  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA.





“Los desafíos son los que hacen la vida interesante y  
superarlos es lo que hace la vida significativa.”

---Joshua Slocum, explorador y escritor.

“El éxito no está en vencer siempre,  
sino en no desanimarse nunca.”

---Napoleon Bonaparte, político y militar.



## Agradecimientos.

Recordando que la investigación es un trabajo en equipo me dirijo a todos los que han colaborado conmigo con el corazón, desde todos los departamentos del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), por su valioso aporte y dedicación, con un profundo sentido de gratitud y aprecio. En este momento, quiero expresar mi reconocimiento y agradecimiento a cada una de estas personas.

A lo largo de todo este tiempo juntos, cerca de cinco años, nos hemos enfrentado y embarcado en desafíos emocionantes. Cada uno de nosotros, desde los científicos y técnicos hasta el personal administrativo y de apoyo, junto con las conversaciones de madrugada al comienzo de cada jornada laboral, han desempeñado un papel crucial en nuestro éxito colectivo.

Es en la diversidad de talentos y perspectivas que encontramos en este instituto tecnológico donde reside la fuerza del desarrollo. Cada departamento, con sus habilidades y conocimientos específicos, ha colaborado armoniosamente, brindando una base sólida para el trabajo que se realiza en esta institución. Ha sido inspirador ver cómo cada uno ha demostrado su experiencia y ha contribuido de manera significativa al avance en la química.

En el ámbito donde he desempeñado mis funciones se ha demostrado un espíritu colaborativo y una voluntad constante de ayudarse mutuamente en todo momento. Este apoyo recíproco y esa cultura de compañerismo han creado un entorno propicio para la creatividad, el crecimiento y el logro de unos resultados excepcionales.

Desde los grupos más experimentados hasta los miembros más noveles, contribuyen de alguna forma al éxito del ITQ, dejando una marca indeleble en esta experiencia que adquiriré en el campo de la investigación. Pienso que su colaboración ha sido fundamental en la misión de impulsar el conocimiento y marcar una diferencia en el mundo.

Llegando a alcanzar logros notables y manteniendo abiertas nuevas perspectivas en el campo de la química. Estoy emocionado por las posibilidades que el futuro depara para este centro investigador, confiando en que, con el sólido equipo de profesionales, se seguirán alcanzando nuevas alturas y trascendiendo límites.

Gracias por el esfuerzo, animando a continuar con el mismo espíritu de excelencia y colaboración en los desafíos venideros.

No quiero dejar de expresar mi agradecimiento a Germán Ignacio Sastre Navarro, director de esta tesis doctoral, por su contribución en el proceso de la misma. Valoro el tiempo y los recursos que ha invertido en mi formación académica, agradeciendo sus comentarios y revisiones que me ayudaron a mejorar mi trabajo y a cumplir con los requisitos académicos establecidos. Entiendo que cada persona tiene su propio estilo y enfoque de trabajo, apreciando que haya compartido su conocimiento y experiencia en el campo.

En resumen, este proyecto ha sido una oportunidad de crecimiento, aprendizaje personal y profesional.

Atentamente, Santiago León Rubio.

## Resumen.

Las zeolitas son un material de aluminosilicatos cristalinos microporosos extensivamente utilizados como catalizadores y tamices moleculares involucrados en procesos de separación. La mayoría de estos materiales son sintéticos, obtenidos en laboratorio mediante un proceso hidrotermal y barajando gran cantidad de variables como: relación sílice/agua, temperatura, tiempo, agitación y composición química. Cuando en la síntesis se introducen ciertas moléculas orgánicas, llamadas agentes directores de estructura, es más fácil entender y seleccionar moléculas específicas para dirigir la síntesis hacia una zeolita en particular. La situación ideal sería que cada agente director de estructura condujese la síntesis a una única zeolita, lo cual es poco probable que suceda, ya que, otros términos energéticos también juegan un papel importante, en particular el flúor y el aluminio.

En esta tesis doctoral será acometido el estudio de estos tres factores: agente director de estructura, flúor y aluminio, además de su papel en la síntesis de zeolitas desde un enfoque químico-computacional. Proponiendo agentes directores de estructura más precisos para la síntesis de zeolitas, siendo sintetizadas de manera alternativa y/o más sostenible.



## Abstract.

Zeolites are a microporous crystalline aluminosilicate material extensively used as catalysts and molecular sieves involved in separation processes. Most of these materials are synthetic, obtained in the laboratory by means of a hydrothermal process and by shuffling a large number of variables such as: silica/water ratio, temperature, time, agitation and chemical composition. When certain organic molecules, called structure directing agents, are introduced in the synthesis, it is easier to understand and select specific molecules to direct the synthesis towards a particular zeolite. The ideal situation would be for each structure directing agent to drive the synthesis to a single zeolite, which is unlikely to happen, since, other energetic terms also play an important role, in particular fluorine and aluminum.

In this doctoral thesis, the study of these three factors: structure directing agent, fluorine and aluminum, and their role in zeolite synthesis will be undertaken from a chemical-computational approach. Proposing more precise structure directing agents for the synthesis of zeolites, being synthesized in an alternative and/or more sustainable way.



## Resum.

Les zeolites són un material d'aluminosilicats cristal·lins microporosos extensivament utilitzats com a catalitzadors i tamisos moleculars involucrats en processos de separació. La majoria d'aquests materials són sintètics, obtinguts en laboratori mitjançant un procés hidrotermal el qual presenta una gran quantitat de variables com: relació silici/aigua, temperatura, temps; agitació i composició química. Quan a la síntesi s'introdueixen unes certes molècules orgàniques, anomenades agents directors d'estructura, és més fàcil entendre i seleccionar molècules específiques per dirigir la síntesi cap a una zeolita en particular. La situació ideal seria que cada agent director d'estructura conduïra la síntesi a una única zeolita, la qual cosa és poc probable que succeïssa, ja que, altres termes energètics també juguen un paper important, en particular el fluor i l'alumini. En aquesta tesi doctoral es portarà a terme l'estudi d'aquests tres factors: agent director d'estructura, fluor i alumini, a més del seu paper en la síntesi de zeolites des d'un enfocament químic-computacional. Proposant agents directors d'estructura més precisos per a la síntesi de zeolites, sent sintetitzades de manera alternativa i/o més sostenible.



## Acrónimos.

ADE	Agende Director de Estructura.
SDA	En Inglés, ADE.
ADEO	Agende Director de Estructura Orgánico.
OSDA	En Inglés ADEO.
BFGS	Algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno.
CBU	Unidades de Construcción Compuestas.
Coque	Carbón quemado.
Cotemplating	Ubicación de más ADE en el mismo microporo.
DFT	Teoría de la Densidad Funcional.
D4R	Dobles anillos de 4.
D6R	Dobles anillos de 6.
FEZA	Federación Europea de Asociaciones de Zeolitas.
Gulp	Utilidad Genérica de Cálculo de Energía Reticular.
ITQ	Instituto de Tecnología Química.
LEM	Minimización de la Energía Reticular.
NBU	Unidades de Construcción Naturales.
MC	Método Monte Carlo.
PBU	Unidades de Construcción Primarias.
ReaxFF	Campo de Fuerza Reactiva.
RMN, NMR	Resonancia Magnética Nuclear.
SBU	Unidades de Construcción Secundarias.
SMOG	Niebla tóxica.
TS	Esquema de Tkatchenko y Scheffler.
VOC	Componente Orgánico Volatil sin metano.



## Estructura de la tesis.

La tesis se estructura en un total de ocho capítulos, describiendo el contenido de los mismos a continuación:

- Capítulo 1, en éste constan: concepto de zeolita, cronología de hitos reseñables, composición química, topología, consideraciones a tener en cuenta en la síntesis de las mismas, función del agente director de estructura y eliminación del mismo, uso de las zeolitas en el ámbito de la química sostenible y su aplicación industrial e interés comercial y por último la visión desde el punto de vista computacional describiendo la metodología computacional utilizada en el desarrollo de la tesis doctoral.
- Capítulo 2: Objetivos a desarrollar.
- Capítulo 3, 4 y 5: Se plasman los resultados de las diferentes publicaciones de las que está compuesta esta tesis doctoral.
- Capítulo 6: Discusión general de la investigación.
- Capítulo 7: Conclusión general de la investigación.
- Capítulo 8: Información suplementaria de las publicaciones aportadas.



## Índice.

Agradecimientos.....	5
Resumen.....	7
<b>1 Introducción.</b> .....	<b>21</b>
1.1 Zeolitas.....	21
1.1.1 Historia. ....	21
1.1.2 Composición química. ....	26
1.1.3 Topología.....	26
1.1.3.1 Cavidades, canales y anillos. ....	27
1.1.3.2 Unidades de construcción. ....	30
Primarias. ....	30
Secundarias. ....	30
Compuestas. ....	31
Teselas.....	31
1.1.4 Síntesis.....	32
1.1.5 Gel de síntesis y nucleación. ....	32
1.1.6 Centro ácido generado. ....	33
1.1.7 Efectos del pH. ....	34
1.2 Agentes directores de estructura. ....	34
1.2.1 Cationes orgánicos. ....	34
1.2.2 Cationes inorgánicos. ....	36
1.2.3 Eliminación del agente director de estructura (ADE). ....	37
1.3 Química sostenible, aplicaciones industriales e interés comercial. ....	37
1.3.1 Uso tradicional de las zeolitas. ....	37
1.3.2 Uso de las zeolitas para lograr un entorno sostenible. ....	40
1.3.3 Conversión de biomasa. ....	40
1.3.4 Celdas de combustible. ....	41
1.3.5 Almacenamiento de energía térmica. ....	41
1.3.6 Captura y conversión del CO <sub>2</sub> . ....	42
1.3.7 Contaminación del aire. ....	42
1.3.8 Componentes orgánicos volátiles sin metano (VOCs).....	43
1.3.9 Purificación del agua. ....	43
1.3.10 Desalinización del agua.....	44
1.4 Química computacional.....	46
1.4.1 Potenciales interatómicos de clase I, 1 <sup>a</sup> generación.....	47
1.4.2 Potenciales interatómicos de clase II, 2 <sup>a</sup> generación.....	47

1.4.3	Potenciales interatómicos de clase III, 3ª generación.....	47
1.4.4	Métodos computacionales zeolita-ADE. ....	48
1.4.4.1	Potenciales interatómicos de interacción en zeolitas. ....	49
1.4.4.2	Potenciales interatómicos de interacción en estructuras metalorgánicas. ....	51
1.4.4.3	Potenciales interatómicos de estructuras orgánicas. ....	51
1.4.4.4	Potenciales interatómicos de interacción zeolita-ADE. ....	52
1.4.4.5	Algoritmos de optimización y minimización. ....	54
1.4.4.6	Metodología empleada en la tesis.....	55
1.4.4.6.1	Metodología utilizada en el filtrado computacional del agente director de estructura para la síntesis de la zeolita ITE en puro sílice. ....	55
1.4.4.6.2	Procedimiento aplicado en la selectividad de zeolita usando un mismo ADE en medio hidróxido y fluoruro. ....	56
1.4.4.6.3	Disciplina empleada en el aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas. ....	57
1.4.5	Conversión de estructuras existentes.....	57
1.4.6	Materiales diseñados mediante inteligencia artificial. ....	58
1.4.6.1	Zeolitas.....	58
1.4.6.2	Agente Director de Estructura (ADE). ....	61
1.4.7	Mecánica cuántica. ....	65
1.4.8	Mejoras en las plataformas de cálculo.....	66
1.4.8.1	Computación convencional. ....	68
1.4.8.2	Computación cuántica.....	69
	Bibliografía. ....	71
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>95</b>
<b>3</b>	<b>Filtrado computacional de agente director de estructura para la síntesis en puro sílice de la zeolita ITE .....</b>	<b>97</b>
3.1	Antecedentes. ....	98
3.2	Metodología. ....	98
3.3	Resultados. ....	102
3.4	Conclusión. ....	103
	Bibliografía. ....	104
<b>4</b>	<b>Selectividad de zeolita usando un mismo agente director de estructura en medio hidróxido y fluoruro.....</b>	<b>107</b>
4.1	Antecedentes. ....	108
4.2	Metodología. ....	110
4.2.1	Análisis. ....	111
4.2.2	Revisión bibliográfica.....	113
4.2.3	Localización del OSDA en las zeolitas. ....	115

4.3	Resultados. ....	115
4.3.1	Discusión. ....	120
4.4	Conclusión. ....	124
	Bibliografía. ....	125
<b>5</b>	<b>El aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas. ...</b>	<b>129</b>
5.1	Antecedentes. ....	130
5.2	Metodología. ....	133
5.2.1	Detalles de la búsqueda de los ADEO. ....	133
5.2.2	Energía de síntesis para zeolita de aluminosilicato. ....	134
5.3	Resultados. ....	136
5.4	Conclusión. ....	138
	Bibliografía. ....	138
<b>6</b>	<b>Discusión general. ....</b>	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>Conclusión general. ....</b>	<b>147</b>
<b>8</b>	<b>Anexos. ....</b>	<b>149</b>
8.1	Filtrado computacional de los ADE para la síntesis en puro sílice de la zeolita ITE. ....	151
8.1.1	Detalles de cálculo. ....	151
8.1.2	Información adicional de la Ilustración 3-4, de la publicación. ....	155
8.1.3	Comparación entre ITE y RTH. ....	156
8.1.4	Geometrías optimizadas de ADE en la cavidad 'ite' perteneciente a la zeolita ITE. ....	157
	Bibliografía. ....	159
8.2	Selectividad de fase de la zeolita usando un mismo ADE en medio hidróxido y fluoruro. ....	161
8.2.1	Zeolitas puro sílice y zeolitas con germanio. ....	161
8.2.2	Detalles de métodos y modelos computacionales. ....	170
8.2.3	Mayor detalle de los resultados computacionales. ....	173
8.2.4	Comparación con trabajos recientes de la bibliografía. ....	177
	Bibliografía. ....	180
8.3	El aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas. ...	183
8.3.1	Análisis energético de aluminosilicatos. ....	183
8.3.2	Detalles de la simulación DFT periódica y análisis energético de las zeolitas de aluminosilicato con fluoruro utilizando DFT. ....	186
8.3.3	Análisis de la distribución del aluminio. ....	187
	Bibliografía. ....	188



# 1 Introducción.

## Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos nano porosos que pueden ser encontrados en la naturaleza cerca de lugares donde existe actividad volcánica. Emulando algunas condiciones que se dan en los volcanes, como pH alto, temperaturas no elevadas y alta presión, es decir, lo que se conoce como 'síntesis hidrotermal'. Milton<sup>1</sup> sintetizó en 1949 las zeolitas A y X (LTA y FAU), a partir de ahí comenzó un progreso exponencial de las zeolitas sintéticas, fundamento por el cual es el motivo de esta tesis.

### 1.1.1 Historia.

El primer caso documentado de este tipo de mineral recibe el nombre de Estilbita, datado de 1756<sup>2</sup>, Suecia. Descubierta por el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, el cual, observó al calentar la Estilbita que rápidamente expulsa grandes cantidades de vapor de agua, por ello fue acuñado con el nombre de zeolita, término que proviene del griego 'zeo' (hervir) y 'lithos' (piedra). De acuerdo a la introducción de Maschmeyer<sup>1</sup>, la primera auténtica zeolita caracterizada fue la Chabacita en 1792 y alrededor del 1850 llegan a ser clasificadas hasta 20 zeolitas diferentes. En 1857, se demostró que la pérdida de agua era reversible y que las zeolitas pueden sufrir en el tiempo ciclos de hidratación-deshidratación. Al año siguiente, 1858, se descubrió la propiedad de las zeolitas de intercambio de iones<sup>3</sup>, siendo en 1862 cuando se consiguió la primera síntesis de zeolita. Es utilizado en 1896 por primera vez la idea de zeolita como un material poroso, siendo la primera comercialización de zeolitas naturales en Alemania, en 1905, cuando Robert Gans las usó para ablandar el agua<sup>4</sup> obteniendo con ello la medalla Elliott Cresson del Instituto Franklin, en 1916, por el descubrimiento del proceso de Permutit para ablandar el agua, continuando esta técnica en la actualidad. La compañía Filter-Permutit lanzó la primera zeolita sintética en el mercado americano como ablandador de agua, con una mayor efectividad que las zeolitas naturales.

James W. McBain, de origen canadiense, estando en la Universidad de Stanford, acuñó el término tamiz molecular con la propiedad descubierta en la zeolita Chabacita, de absorción selectiva de moléculas<sup>5</sup>. Esta publicación motivó al joven químico neozelandés Richard Barrer en los estudios de la difusión de gases en membranas metálicas, comenzando a trabajar posteriormente con la absorción de gases por zeolitas, demostrando que los poros de las zeolitas admitirían moléculas de un tamaño apropiado, excluyendo a otras moléculas.

En 1924, nació en Budapest, Hungría, Jule Rabo que obtuvo el doctorado en la Universidad Politécnica de la misma ciudad, siendo un científico muy renombrado en el campo del cracking y la catálisis<sup>6</sup>. Llegó a Estados Unidos en 1957 comenzando a trabajar con la Corporación Unión Carbide, en Bufalo,

Nueva York, trasladándose a las instalaciones de la compañía en Tarrytown en 1961. Jule Rabo registró 12 zeolitas que fueron usadas en catálisis comercial<sup>7</sup>, participando especialmente para usos comerciales<sup>8-10</sup> en la zeolita Y (FAU).

En los estudios realizados por Barrer con las zeolitas naturales, era impracticable su desarrollo a escala industrial y esto le llevó en 1948 a producir el primer material sintético con características análogas a la Chabacita natural<sup>11</sup>, ZK-14 (CHA). Obteniendo dos variantes con la misma estructura<sup>12</sup> de aluminio-silicio pero sintetizados desde el bromuro o cloruro de bario, a los cuales denomina: Q y P respectivamente. Con posterioridad se demostró tener la misma estructura de la zeolita sintética ZK-5<sup>13,14</sup> (KFI). En 1956 fue descrita la estructura de la zeolita sintetizada de tipo A<sup>15</sup> (LTA) por Reed y Breck, esta zeolita de poro pequeño se caracteriza por una red tridimensional compuesta de cavidades de 11.1 angstroms (Å) y un diámetro de poro que da acceso a la celda unidad de 4.2 Å.

Tras la síntesis de la zeolita Y en 1954 por Donald Breck, a finales de 1957 y primeros de 1958, fue utilizada la zeolita Y (FAU) para una serie de reacciones catalíticas ácidas en refinerías de petróleo, quedando patentada (U.S. Patent 3,130,007, 1964). En 1960 se dio a conocer más detalladamente la zeolita X<sup>16</sup> (FAU) con un poro mayor de seis anillos y una tipología tridimensional siendo las cavidades de 11.2 Å. En 1961, la zeolita mordenita (MOR) fue sintetizada<sup>17</sup>, formando una estructura de aluminio-silicato compuesta de un nuevo tipo de cadena, en la cual predominan tetraedros de anillos de cinco, formando dos tipos de canales paralelos de doce y ocho anillos.

El concepto de acidez se describe en 1965, como átomos de aluminio tetra-coordinados que actúan como centros ácidos Lewis para grupos hidroxilos en átomos adyacentes de silicio<sup>18</sup>. La evolución de este modelo consideraba al grupo hidroxilo contener un átomo de oxígeno tetra-coordinado, formando un enlace puente entre el aluminio y el silicio<sup>19,20</sup>. Fue demostrado en 1979 por Pierre A. Jacobs, a través de resonancia magnética nuclear (en inglés, RMN) que los centros ácidos Lewis en zeolitas denominadas faujasita (FAU) eran debidos a la presencia de aluminio extra red<sup>21</sup>.

En 1967, se crea la Asociación Internacional de Zeolitas (en inglés, IZA<sup>22</sup>), siendo Barrer uno de sus fundadores, la cual en 1978 publica la primera edición del 'Atlas de tipos de estructuras zeolíticas'<sup>23</sup>, siendo reconocidas las recomendaciones de la IZA por la Asociación Mineralógica Internacional (IMA<sup>24</sup>), así como por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (en inglés, IUPAC<sup>25</sup>).

Dada la importancia de la estabilidad térmica en las zeolitas, ésta se ve incrementada conforme sufre la zeolita un decremento en el contenido de aluminio. Y es en 1972, Denise Barthomeuf realizó una serie de grandes contribuciones en el avance de la actividad catalítica de las zeolitas, modificándolas para controlar su acidez, concretamente mediante la desaluminación<sup>26-28</sup>.

Robert Argauer, David Harold Olson y George Landolt, inspirados por el trabajo de Kerr y sus colegas<sup>29</sup> cambiaron el original amonio cuaternario por hidróxido de tetra-propilamonio, publicando<sup>30</sup> la síntesis de la zeolita con alto contenido en silicio ZSM-5 (MFI) en 1978. Esta zeolita tiene una estructura de canales de poro mediano, que difiere de la familia de poro grande faujasita (FAU) y de las zeolitas de poro pequeño LTA y ERI, permitiendo convertir el metanol a gasolina<sup>31,32</sup> de

alta calidad. Como el metanol puede ser producido del carbón o de la hulla, la clase de catálisis<sup>31,32</sup> que suministra la zeolita ZSM-5 (MFI) proporciona un enlace clave para convertir el carbón a gasolina. Aunque en 1967 se realizó el primer informe sobre la zeolita beta (BEA) con alto contenido en sílice, la publicación<sup>33</sup> en 1988 ofreció la caracterización de la estructura de la zeolita beta (BEA), que posee un completo sistema de poros grandes, de doce anillos, conectados entre ellos en los tres ejes dimensionales, lo cual es un ejemplo extremo de desorden de apilamiento entre las láminas de la zeolita.

Es habitual la síntesis de zeolitas en medio hidróxido, aunque también la síntesis puede realizarse en medio fluoruro (F<sup>-</sup>), permitiendo de esta forma realizar la síntesis en un medio poco ácido (pH ≈5) y obteniendo una zeolita con pocos defectos. Esto fue realizado por Edith M. Flanigen y Robert L. Patton en 1978<sup>34</sup>, siendo perfeccionado en los trabajos de Henri Kessler, J.L. Guth y J. Patarin<sup>35-44</sup>. Flanigen y su grupo de trabajo en 1982 sintetizaron otro tipo de materiales zeolíticos, la estructura de estos materiales se compone del mismo número de tetraedros de aluminio y fósforo (AIPOs)<sup>45</sup> pudiendo incorporar además un tetraedro de silicio (neutro) produciendo silicio-aluminio-fosfatos (SAPOs)<sup>46</sup>.

En 1994 fue publicada<sup>47</sup> la síntesis de la zeolita MCM-22 (MWW) a partir de una estructura deslaminada, siendo accesible a través de poros de 10 anillos y conteniendo dos sistemas de poro independientes: uno de los sistemas de anillos que se define por canales sinusoidales de dos dimensiones; y el otro que consiste en grandes 'cajas' definidas por anillos de doce. Esta coexistencia de sistema de poros provee de un amplio abanico de aplicaciones catalíticas en la industria petroquímica y refinería. La zeolita MCM-22 fue patentada en 1990 por Michael E. Leonowicz, Jeffrey A. Lawton, Stephen L. Lawton, y Mae K. Rubin. L. Ya en 1999, se publica<sup>48</sup> la síntesis de la estructura deslaminada ITQ-2 por Corma, Fornés, Guil, Pergher, Maesen y Buglass, como la primera estructura laminar de gran superficie específica, dando lugar a los materiales 2-D y posteriormente denominados estructuras jerárquicas.

La tendencia de la búsqueda de zeolitas con poros más grandes no estaba únicamente motivada por el reto que suponía su síntesis, había que añadir el interés en la producción de petróleo para procesar crudos más pesados. Con el comienzo del especial interés industrial en la investigación de la síntesis de zeolitas de poro grande y extra grande surgió un carrusel de descubrimientos en la síntesis de zeolitas de este tipo y con estructuras novedosas. La primera zeolita sintetizada de poro extragrande<sup>49</sup> fue la VPI-5 (VFI) en 1988, por Mark E. Davis y su grupo de trabajo, con poros de 18 átomos de aluminio. Posteriormente, 10 años más tarde en 1998, la zeolita CIT-5 (CFI) fue sintetizada<sup>50</sup> con un alto contenido en sílice y de poro extra grande, teniendo una gran estabilidad térmica y conteniendo poros de 14 anillos que se extienden en una dimensión de la celda unidad. La acidez de la zeolita CIT-5 permite su uso en las reacciones de hidrocarburos como cracking y alquilación. En 1991, comunicaron M. Estermann, L.B. McCusker y C. Baerlocher, del Instituto de Cristalografía perteneciente a la Escuela Pública Politécnica Federal de Zurich (ETH) junto con A. Merrouche y H.Kessler de los laboratorios de materiales minerales, de la Escuela Nacional Superior de Chimie (Montpellier, Francia) la síntesis de la zeolita Cloverite<sup>51</sup> (-CLO), con un sistema de canales en las 3 dimensiones, siendo el tamaño de poro compuesto de 20 anillos y con la forma de un trébol de cuatro hojas, ofreciendo nuevas posibilidades de selectividad en la absorción.

En el 2001 fue publicada<sup>52</sup> la síntesis de la zeolita OSB-1 (OSO), primer ejemplo de zeolita con una topología construida a partir de únicamente anillos de 3. Los canales de anillos de 14 son quirales y formados con doble hélice. La densidad de estructura de átomos de silicio ( $FDS_{Si}$ ) es tan baja como la de la zeolita FAU. Karl G. Strohmaier y David E. W. Vaughan de la empresa ExxonMobil publicaron<sup>53</sup> la síntesis de la zeolita ECR-34 (ETR) en el año 2003, con canales de 1 dimensión formados por poros de 18 anillos y 8 anillos. Esta zeolita se preparó con una mezcla de alcalino-metales conteniendo en el gel cationes de tetraetilamonio (TEA), estabilizándose a 800 °C y puede absorber grandes moléculas orgánicas. La zeolita ECR-34 sugiere el gran potencial que tiene esta forma de preparar otros tamices moleculares de silicatos estables térmicamente con poros extra grandes. Al año siguiente, en 2004, fue publicado<sup>54</sup> por Joël Patarin, del Laboratoire de Matériaux Minéraux (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Francia) y Nicolas Bats del Institut Français du Pétrole (Lyon, Francia) otra zeolita, la IM-12 (UTL), la cual es estable térmicamente con contenido en germanio y que estaba compuesta por 2 sistemas de canales de grandes poros formados por anillos de 14 y 12 anillos. En 2006, Corma, Díaz-Cabañas, Jordá, Martínez y Moliner, del Instituto de Tecnología Química, (UPV-CSIC) publicaron<sup>55</sup> la síntesis de la zeolita ITQ-33 (ITT) de germano-silicato, que posee unos canales rectos de poro grande de 18 anillos, interconectados con canales bidireccionales de 10 anillos, esto produce un gran volumen de estructuras microporosas. Es asequible el poder alcanzar las condiciones de síntesis para obtener esta zeolita, pero no son típicas, teniendo que usar técnicas de alto rendimiento. En el año 2008 la síntesis de la zeolita SU-32 (STW) era publicada<sup>56</sup> teniendo como característica novedosa una estructura helicoidal y quiral. Un año después, en 2009, se dio a conocer la síntesis de otra zeolita con las mismas características estructurales que la zeolita STW pero los anillos de los poros eran mucho mayores, de 30 anillos, su nombre es ITQ-37 (ITV), para dicha publicación<sup>57</sup> participaron el Centro de Química Estructural de Materiales Porosos de la Universidad de Estocolmo (Suecia) y el Instituto de Tecnología Química (ITQ, España). El ITQ en el 2010 publicó<sup>58</sup> la síntesis de la zeolita ITQ-44 (IRR), esta zeolita fue predicha como factible mediante métodos computacionales<sup>59-61</sup> por Foster y Treacy. La novedad de ésta es que contiene anillos dobles de 3, nunca vistos anteriormente en la síntesis de las mismas. En el mismo año también publicó<sup>62</sup> el ITQ la síntesis de la zeolita ITQ-40 (-IRY) que tenía la estructura con menor densidad conseguida hasta el momento, conteniendo anillos dobles de 3 y de 4. La primera zeolita sintetizada a alta presión fue la ITQ-50 (IFY) en el 2013, partiendo de la zeolita ITQ-29 (LTA), mediante una transformación de fase sólido a sólido, siendo publicada<sup>63</sup> por el ITQ.

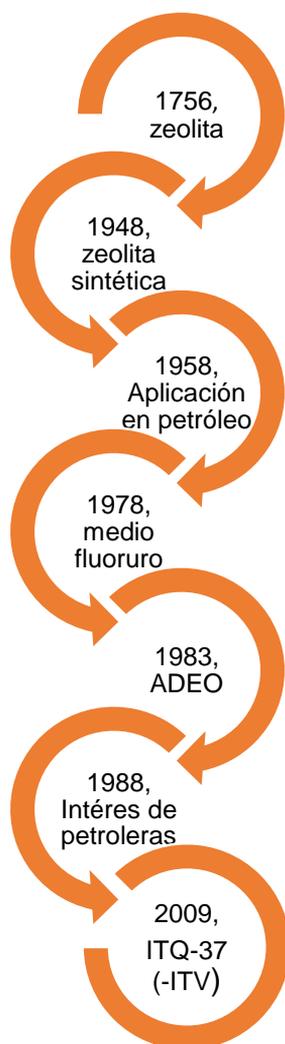
La conversión catalítica de moléculas de hidrocarburos, llevó a la búsqueda de agentes directores de estructura muy grandes. Sirviendo como ejemplo el trabajo de Herman van Bekkum, fue fundador y presidente de la Federación Europea de Asociaciones de Zeolitas (en inglés, FEZA), investigó el uso de las zeolitas en síntesis de química fina, desarrollando ácidos novedosos mediante la combinación de zeolitas con otros ácidos<sup>64</sup>, afianzando las membranas de zeolitas para separación, catálisis<sup>65,66</sup>, síntesis de nuevas zeolitas<sup>67,68</sup> y la aplicación de estos materiales a síntesis catalíticas<sup>69,70</sup> orgánicas. También fue uno de los investigadores que pertenecían al grupo que desarrolló:

- Un protocolo de reacciones catalíticas, caracterización y síntesis.
- Un convenio de reacciones catalíticas de tamices moleculares ('EUROTS-1'), lo cual está verificado por cuatro Universidades Europeas<sup>71</sup>. Todo ello es la continuación de un programa que comenzó en 1976 de preparación y caracterización de estándares de catálisis que facilitarían las comparaciones entre laboratorios<sup>72</sup>.

La primera zeolita estable de aluminio-silicato de poro extra grande extendida en 3 dimensiones en la celda unidad se denominó en la publicación<sup>73</sup> como EMM-23 (\*-EWT), en el 2014. Los canales formados por poros en forma de trébol son de anillos de 21, que están intersectados perpendicularmente por un sistema de canales bidimensional de anillos de 10.

Otro hito reseñable en la historia de las zeolitas fue desarrollado en el ITQ, publicándose<sup>74</sup> en el 2015, la síntesis de la zeolita de poro extra grande de 14 anillos denominada ITQ-53 (-IFT). Esta zeolita de germano-silicato posee un sistema de canales interconectados en las 3 dimensiones de la celda unidad.

En la siguiente Ilustración 1, puede apreciarse el carrusel de hitos destacables para el tema de esta tesis en la historia de las zeolitas.



*Ilustración 1. Progresión en el tiempo de hitos destacables para el tema de esta tesis en la historia de las zeolitas.*

### 1.1.2 Composición química.

La composición química de las zeolitas se describe como una red estructural tridimensional de tetraedros de silicio o silicio-aluminio (Ilustración 2):



'M' es un catión, normalmente alcalino o alcalino-térreo, aunque también puede ser un protón, formándose entonces una zeolita con centro ácido Brønsted. Los cationes están ubicados en el espacio microporoso, excepto el protón ubicado en la estructura, unido covalentemente a un oxígeno y formando la unidad SiO(H)Al.

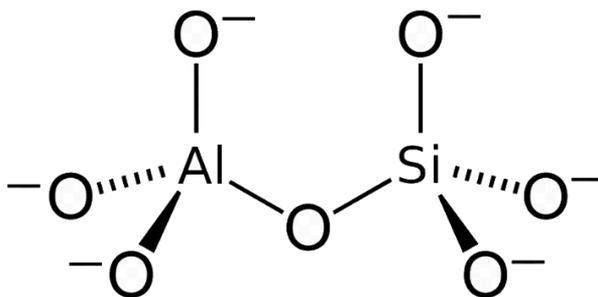


Ilustración 2. Estructura de los tetraedros SiO<sub>4/2</sub> y AlO<sub>4/2</sub>, compartiendo los oxígenos.

Por cada átomo de aluminio se aporta una carga negativa, la cual es compensada por las cargas positivas que pueden suministrar cationes como Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, y Na<sup>+</sup>.

Las zeolitas de aluminio-silicio son materiales microporosos que tienen un sistema de estructura tridimensional coordinado de unidades de tetraedros de SiO<sub>4/2</sub> y AlO<sub>4/2</sub> que han sido ampliamente usados en diversas aplicaciones<sup>75,76</sup>. En los comienzos de la síntesis de las zeolitas Mordenita (MOR), A (LTA), X (FAU), Y (FAU) y L (LTL) eran sintetizadas hidro térmicamente con geles de aluminio-silicio sin utilizar ADE, activándose la evolución de conversión de gel amorfo a zeolita en un rango de temperatura de 60 °C a 200 °C y elevándose este rango de temperaturas si existe un mayor contenido en silicio. Las zeolitas de aluminio-silicio con relaciones elevadas de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no han sido obtenidas con geles que contenían únicamente cationes alcalinos o alcalino-térreos, sino que, son empleadas semillas voluminosas expuestas al gel de síntesis o dispersas con el ADEO como los iones tetra-alquilamonio, obteniendo zeolitas de aluminio-silicio con contenidos elevados de Si/Al = 3, éstas pueden ser la Theta-1 (TON), beta (BEA), ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL) y ZSM-12 (MTW). Posteriormente serán comentadas las utilidades de estos materiales (dentro del punto 'Química sostenible', en 'Uso tradicional de las zeolitas').

### 1.1.3 Topología.

La topología de las zeolitas está formada por un sistema de canales y cavidades, siendo diferentes en cada una de las estructuras de las zeolitas catalogadas por la IZA<sup>22</sup>. La estructura de la zeolita puede ser descompuesta en anillos de diferentes tamaños que corresponden a los denominados poros de la misma. Entre otras características de la zeolita podemos encontrar: a) el número de tetraedros que forman el poro que da acceso al interior de la cavidad, p.e. faujasita (FAU) o zeolita A (LTA); b) si los canales son independientes, p.e. MCM-22 (MWW) o se intersectan entre ellos, p.e. beta (BEA) o ZSM-5 (MFI); c) si los canales se prolongan en 1, 2 ó 3 direcciones en el espacio.

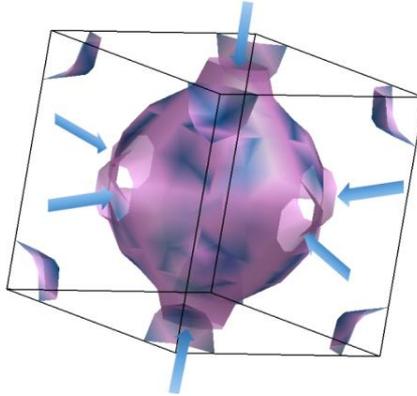
La estructura de zeolitas está compuesta a base de tetraedros donde el átomo central común de éstos a los 4 enlaces correspondientes de oxígeno suelen ser de silicio o aluminio (Ilustración 2). El silicio ofrece a la estructura una mayor fortaleza mecánica y química, sustituyendo el silicio por aluminio origina una mayor actividad catalítica.

Las cargas negativas de la estructura de la zeolita suelen ser compensadas por una estructura extra de cationes monovalentes o divalentes, que pueden ser intercambiados por otros cationes. Recibe el nombre de tamizado molecular, uno de los efectos que hace la zeolita al eliminar la presencia de H<sub>2</sub>O en la estructura atómica de la zeolita, dejando un espacio vacío para la entrada selectiva de moléculas con un tamaño, forma y polaridad selectiva. Este confinamiento espacial junto con los centros activos catalíticos en la estructura de la zeolita le confiere propiedades únicas de selectividad en la forma, tamaño y carga para la formación de materiales específicos. Estas zeolitas pueden actuar para encapsular y estabilizar nano-partículas.

Los tetraedros de silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando están conectados entre ellos, en cambio, cuando el silicio es sustituido por el aluminio la estructura crea un desequilibrio eléctrico. Para conservar tal neutralidad eléctrica hay que equilibrar cada tetraedro de AlO<sub>4</sub> con una carga positiva, la cual la proporcionan los cationes intercambiables que se mantienen electrostáticamente dentro de la zeolita. Estos cationes no están como componente integrante de esta estructura, siendo los mismos movibles y reemplazables por otros cationes. La posición de estos cationes es estratégica por varios motivos: a) la sección transversal de los canales y anillos de la estructura puede alterarse al cambiar la carga, afectando de forma significativa este motivo a las moléculas que pueden ser absorbidas por su tamaño; b) un cambio en la ocupación catiónica cambia el reparto de las cargas dentro de las cavidades, en consecuencia, la actuación de absorción y la función catalítica. Por estos factores citados anteriormente, resulta crucial la determinación de las posiciones de los cationes dentro de la estructura de la zeolita.

#### 1.1.3.1 Cavidades, canales y anillos.

Las cavidades son unidades poliédricas que se diferencian de las cajas (en inglés, cages) porque contienen 'ventanas' las cuales permiten el paso tanto de entrada como salida de moléculas desde la cavidad<sup>77</sup>. Éstas no se extienden infinitamente y es una de las diferencias con los canales. Por ejemplo, las cavidades de la zeolita LTA contienen dos cavidades llamadas: 'sod', con 6 anillos de 4 y 8 anillos de 6; e 'lta', de 12 anillos de 4, 8 anillos de 6 y 6 anillos de 8 (Ilustración 8). Con lo cual, podrían pasar los alcanos lineales, las moléculas de agua y pequeñas moléculas como N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las cavidades están conectadas entre ellas mediante anillos de 8 y las moléculas pueden difundir en el cristal de la zeolita 'saltando' entre las cavidades adyacentes. Al haber 'ventanas' en todas las direcciones cristalográficas, la difusión de moléculas ocurre en las 3 direcciones del espacio (Ilustración 3).



*Ilustración 3. Cavidad generada por el microporo de la zeolita LTA, indicando las flechas el flujo de entrada/salida de las moléculas.*

Un canal es un poro que se extiende por lo menos en una dirección infinitamente y con un tamaño de apertura mínimo, permitiendo de esta forma a las moléculas que alberga difundirse a lo largo del mismo. Estos canales pueden intersectar en una zeolita formando un sistema de canales de 1, 2 ó 3 dimensiones espaciales. El tamaño del poro es una propiedad crítica de los materiales de zeolitas, ya que, determinan el tamaño máximo de las moléculas que pueden entrar desde el exterior a la zeolita. Las dimensiones de apertura de un canal son determinadas cualitativamente por el número de átomos de oxígeno del anillo que define el canal. Las aperturas más comunes son las de 8, 10 y 12 anillos, conociéndose respectivamente como zeolitas de poro: pequeño, mediano y grande. Las aperturas de poro mayor de 12 anillos se conocen como de poro extra grande<sup>76</sup> (Tabla 1). Para la descripción de la apertura de los canales también es utilizada la distancia desde el átomo de oxígeno a la parte opuesta del poro, conocido como tamaño del poro<sup>78</sup> (Ilustración 4).

Señalar que el tamaño de poro es una medida de aproximación la cual se obtiene mediante el uso de dos diámetros perpendiculares, puesto que, la forma del poro variará en función de la composición y estructura de la zeolita en particular. A menudo, los cationes que están en las 'ventanas' del canal reducen el tamaño efectivo del diámetro de poro, llegando a bloquear el paso de moléculas<sup>80</sup>. Otro factor que hay que considerar es que la estructura de la zeolita es muy flexible con abundancia de espacios vacíos en el interior, donde las moléculas alojadas en los mismos perturban la posición de los átomos de la estructura zeolítica cambiando las dimensiones exactas del diámetro de poro<sup>81-83</sup>, igualmente, las fluctuaciones de temperatura en los materiales porosos también afectan a la apertura de los poros de las 'ventanas'<sup>84</sup>.

Tabla 1. Clasificación de zeolitas por tamaño de poro<sup>22</sup>.

Tamaño poro	Tetraedros / anillo	Diámetro poro (Å)	Ejemplos	Existentes en la IZA <sup>22</sup>
Clatrasil <sup>79</sup>	≤ 6	< 3.5	AST, SOD, NON	19
Pequeño	8	3.5 ≤ X ≤ 5.0	ITE, CHA	81
Mediano	10	4.0 ≤ X ≤ 6.0	MFI, ITH	53
Grande	12	5.5 ≤ X ≤ 7.5	FAU, ISV	69
Extra grande	14	6.8 ≤ X ≤ 8.1	-IFT, DON	14
	16	10.4 ≤ X ≤ 10.6]	-IRY, IFO	2
	18	4.6 ≤ X ≤ 6.0	ETR, IRR	5
	20	3.5 ≤ X ≤ 10.6	-IFU, -CLO	2
	21	4.6 ≤ X ≤ 10.8	*-EWT	1
	24	4.8 ≤ X ≤ 7.4	-SYT	1
	28	20.1 ≤ X ≤ 21.2	-IRT	1
	30	7.05 ≤ X ≤ 22.04	-ITV	1

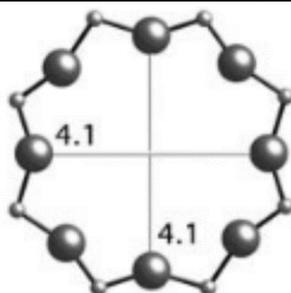


Ilustración 4. Anillo de 8 en zeolita LTA<sup>22</sup>, con tamaño de poro en angstroms (Å).

Para enriquecer la información sobre la estructura de la zeolita también pueden ser considerados otros parámetros como: a) el diámetro máximo que puede tener un esfera que esté ubicada dentro de la cavidad en la zeolita (en inglés, maximum diameter of a sphere that can be included<sup>22</sup>); b) el diámetro máximo que puede tener una esfera a lo largo de los diferentes canales de difusión que están extendidos a lo largo de las dimensiones de la celda unidad de la zeolita (en inglés, maximum diameter of a sphere that can diffuse along<sup>22</sup>); c) y la densidad de la estructura (en inglés, Framework Density, FD), siendo expresada en número de T átomos por 1000 Å<sup>3</sup>.

Las zeolitas de dimensión cero<sup>79</sup>, también llamadas ‘clatrasiles’, son un grupo de tectosilicatos formados por poliedros que encierran dentro de su estructura moléculas orgánicas o inorgánicas y pueden ser considerados como zeolitas con número máximo de 6 anillos (Ilustración 5).

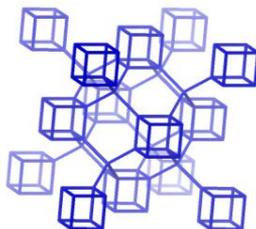


Ilustración 5. *Topología de la zeolita AST<sup>22</sup> (clatrasil).*

### 1.1.3.2 Unidades de construcción.

Serán descritos en los siguientes subapartados las diferentes unidades que componen las zeolitas.

#### Primarias.

Las unidades primarias de construcción (en inglés, Primary Building Units, PBU) de las zeolitas están compuestas por una estructura tetraédrica donde los átomos de oxígeno son los vértices del tetraedro del átomo de silicio y/o aluminio (Ilustración 6). Estas unidades primarias de construcción están enlazadas entre sí compartiendo un átomo de oxígeno (Ilustración 2).

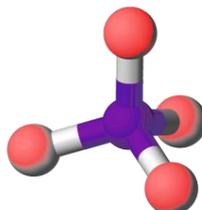


Ilustración 6. *Tetraedro compuesto por un átomo central de silicio o aluminio y oxígenos.*

#### Secundarias.

Las unidades secundarias de construcción (en inglés, Secondary Building Units, SBU) son unidades primarias de construcción (PBU) agrupadas entre ellas (Ilustración 7). Barrer y Meier hicieron un extenso uso de esta visión general de las zeolitas<sup>85,86</sup> proponiendo el primer conjunto de unidades secundarias de construcción (SBU), por ejemplo:  $\alpha$ -cage;  $\beta$ -cage; D4R; D6R; etc. Una visión general de las SBUs fue realizada en una serie de publicaciones<sup>87,88</sup> por Fischer y Baur.



4-4 (4)

Ilustración 7. *Unidad de construcción secundaria (SBU) perteneciente a la topología de la zeolita LTA<sup>22</sup>.*

## Compuestas.

Las unidades de construcción compuestas (en inglés, Composite Building Units, CBU) son unidades de construcción más complicadas (Ilustración 8), permitiendo detallar el esqueleto de la zeolita. Estas unidades son nombradas con un código de tres letras asignadas a cada estructura<sup>23,89</sup>.



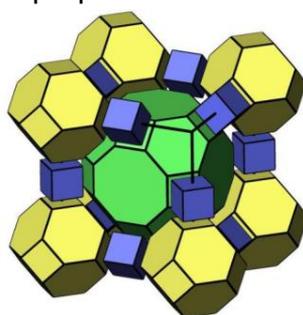
*Ilustración 8. Unidades de construcción compuestas pertenecientes a la topología de zeolita LTA<sup>22</sup>.*

Dichas estructuras de zeolitas, que se encuentran en la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas<sup>22</sup>, fueron establecidas con el código de 3 letras a cada topología de red aceptada siguiendo las recomendaciones de la IUPAC<sup>25</sup>. En la nomenclatura únicamente se considera la conectividad de los átomos en coordinación tetraédrica, empleando la máxima simetría de la topología, prescindiendo de las diferencias que pueden producirse al realizar cambios en la composición química.

Aunque existe una gran relación entre las propiedades de los materiales y su estructura hay que tener en cuenta la composición química que es un factor muy importante, puesto que, pueden existir materiales con la misma topología pero diferente composición química y propiedades, p.e. la estructura FAU en la zeolita X<sup>90</sup> e Y<sup>91</sup>.

## Teselas.

Las teselas (en inglés, tiles) por O'Keeffe y Delgado-Friedrichs<sup>92</sup>, están formadas por unidades primarias de construcción (PBU) y pueden ser consideradas como unidades de construcción naturales (en inglés, Natural Building Units, NBU), es decir, como una única partición en el espacio cristalino cuyos vértices y aristas coinciden con nodos y aristas de una red periódica embebida en el espacio. Las teselas pueden ser tratadas como cajas que no contienen átomos dentro y las caras de estas cajas representan los anillos (rings) de los nodos reproduciendo canales entre estas cajas (Ilustración 9). El resto de cajas de la estructura pueden ser representadas como la suma de NBUs<sup>93</sup>. Dado que las teselas y sus caras corresponden a canales y cavidades, estas características son primordiales para entender las propiedades de las zeolitas.



*Ilustración 9. Topología de la zeolita LTA<sup>22</sup> representada mediante teselas.*

#### 1.1.4 Síntesis.

En 1960, en el encuentro de química inorgánica de 'American Chemistry Society' (ACS), un informe redactado por Edith Flanigen y Donald Breck buscaba explicar la formación del gel de aluminio-silicio o mezcla de reacciones, la nucleación y crecimiento de los cristales de la zeolita desde la reacción de la mezcla. Los cambios observados en la morfología se interpretaron como un ordenamiento sucesivo del gel para proceder a la cristalización. Llegando a la conclusión de que el crecimiento del cristal tiene lugar principalmente en la fase sólida. Únicamente, el resumen<sup>94</sup> del informe de la reunión de ACS fue publicado, sin embargo, éste no muestra completamente la visión de Edith Flanigen y Donald Breck que habla del crecimiento del cristal por medio de un proceso de polimerización y despolimerización que conlleva ambas fases, sólida y líquida, hablando también de las unidades de construcción poliédricas, sugeridas anteriormente por Barrer y su grupo<sup>86</sup>.

Los estudios teóricos de los tipos de estructuras de zeolitas señalan que solamente una pequeña porción de las configuraciones posibles de aluminio-silicatos han sido sintetizadas. Teóricamente, los principales inconvenientes son el diseño y uso de materiales zeolíticos para aplicaciones absorbentes y catalíticas específicas, es en el desarrollo de métodos de síntesis para producir la composición y la estructura deseada donde cada componente contribuye de una forma específica al éxito en la cristalización del material deseado y como pueden estar estos componentes interrelacionados.

Un conocimiento profundo de estos componentes y su aportación al proceso de cristalización nos facilitará un mejor entendimiento, en consecuencia, mejores métodos de síntesis para desarrollar nuevas estructuras y materiales o mejorar la calidad cristalina de materiales conocidos.

Los componentes más influyentes en la cristalización de una estructura de zeolita son: composición inicial de la mezcla reactiva, temperatura y tiempo. Aunque cada componente contribuye en concreto en un aspecto de la cristalización, existe una interacción entre ellos durante el transcurso de la cristalización.

La relación silicio-aluminio determinará la composición de la estructura fundamental del material cristalino obtenido y en caso de cristalizar, la cantidad de aluminio en el gel puede determinar que estructura será. Otros factores deben de ser considerados en la mezcla inicial de la combinación reactiva: concentración de OH<sup>-</sup> y agua, cationes orgánicos e inorgánicos, tiempo de cristalización, agitación, orden de mezclado y naturaleza física o química de la composición de reacción.

#### 1.1.5 Gel de síntesis y nucleación.

Las zeolitas suelen ser sintetizadas hidrotermalmente usando de forma genérica el aluminio, por ejemplo: Alumina; Sasol; Degussa; etc., y/o el silicio, por ejemplo: Ludox; Showtex; Aerosil. El gel de síntesis es formado mediante disoluciones acuosas, usualmente de Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, que son transformadas en composiciones cristalinas de aluminosilicatos. Los cambios en la fase amorfa del gel conllevan un reordenamiento estructural sin llegar a establecerse un entramado atómico regular. Esta nucleación moderada en diferentes zonas del gel alcanza un tamaño y grado estructural crítico en los núcleos factibles<sup>95</sup>, haciendo posible la propagación de la estructura periódica y comenzando el desarrollo del cristal. Existen dos tipos de nucleación: si se produce en la

disolución será homogénea o si se da a partir de impurezas o partículas existentes en el medio<sup>96</sup> heterogénea.

El estado de origen del silicio y el aluminio es en forma soluble y pura, desde el cual los aluminosilicatos serán formados usando un agente mineralizador, generalmente el hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), que asegura el equilibrio entre la hidrólisis en estado puro del silicio y el aluminio con la formación de nuevos enlaces T-O-T en la solución cristalina de aluminio-silicio y una solución-gel intermedia, si es aplicable<sup>97</sup>. El hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) y el fluoruro ( $\text{F}^-$ ) pueden ser usados como agente mineralizador, moviéndose desde un entorno alcalino a uno con bajo pH o neutro. El tiempo de síntesis de una zeolita está influenciado por diferentes parámetros: temperatura<sup>98</sup>, adición de sales<sup>99</sup>, relación Si/Al<sup>100,101</sup>, pH para sílices fluoruros<sup>102</sup>, etc. y el resultado teórico no corresponde con el resultado final alcanzado, probablemente debido a la modificación, por ejemplo, de la temperatura<sup>99</sup> o el modo de agitación<sup>103</sup> del compuesto.

Existen otros métodos en la síntesis que no son convencionales, modificando la síntesis con solventes no acuosos (zeolitas de Si y Al, calor y agitación) o mostrando diferente modo de trabajo (química de flujo<sup>104</sup>) influyendo en la química del sistema (conversión inter-zeolítica, discordancia en la densidad de carga y síntesis libre de radicales) y en el entorno físico (ultrasonidos, microondas). El uso de estas técnicas inusuales no implica que estén sin especificar y sea evitado su uso a escala comercial, sino que, es necesario en algunos casos utilizar estas rutas no convencionales como indispensables para la producción de algunas zeolitas comerciales.

#### 1.1.6 Centro ácido generado.

La producción de zeolitas artificiales permitió disminuir el número de defectos e impurezas, además de dominar una característica primordial en las aplicaciones catalíticas, que son la formación de los centros ácidos.

Los centros ácidos pueden ser de tipo Brønsted o Lewis. Las zeolitas cuando sintetizan suelen tener iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) que compensan las cargas de la estructura, pero pueden permutar por protones por medio de la reacción directa con un ácido formando los centros Brønsted. Otra opción, es cuando la zeolita no es constante en disolución ácida, entonces se formaría la sal de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), calentándola posteriormente para que el amoníaco se separe dejando un protón. Aportando calor ( $+600^\circ\text{C}$ ) serían eliminados los centros ácidos Brønsted, quedando un ion de aluminio tri-coordinado que posee propiedades de receptor de un par de electrones, identificándose como centro ácido de Lewis.

Genéricamente, el número de centros ácidos que se dan en una red cristalina es igual al número de átomos de aluminio<sup>105</sup>. Por lo que, si es conocido la proporción Si/Al de la composición, se conocería el número de centros Brønsted que tiene el esqueleto atómico de la zeolita, aunque esto no es suficiente, también es indispensable conocer dónde se encuentran estos centros ácidos en la disposición cristalina. Esto se consigue introduciendo moléculas orgánicas en la zeolita para que sean asimiladas en los centros ácidos, detectando posteriormente estas absorciones mediante el uso de espectroscopia infrarroja (IR).

### 1.1.7 Efectos del pH.

El agente mineralizador es usado para disolver de forma temporal y transportar<sup>106</sup> a diferentes zonas del medio de síntesis los precursores incorporados en el gel de síntesis de la zeolita. Comúnmente, para la síntesis en un medio alcalino, el pH es mayor de 10, aunque también puede ser realizada la síntesis con un pH neutro, utilizando la integración del anión fluoruro como agente mineralizador de la síntesis. En la síntesis en un medio fluoruro (F<sup>-</sup>), genéricamente ofrece cristales de mayor tamaño, siendo el número de defectos menor, aunque las zeolitas sean de puro sílice porque la carga del ADEO es compensada por los iones de F<sup>-107</sup>. La ventaja de realizar la síntesis en un medio F<sup>-</sup> es que normalmente aumenta la estabilidad hidrotérmica de los ADEO usados. Otra característica que ofrece el observar los cambios en el pH durante el proceso de cristalización de la zeolita desde el medio aluminio-silicato es el poder discernir de una forma rápida el estado de la reacción en su transcurso. Esta metodología está especialmente indicada en las investigaciones donde la síntesis de la zeolita contenga una alta concentración de sílice, obteniendo información de la cinética del proceso y de la fase de cristalización que está ocurriendo en la síntesis. La cristalización de la zeolita va acompañada con un fuerte incremento en el pH y coincide con el incremento de la cristalinidad. El incremento del pH, es la consecuencia de la incorporación de SiO<sub>2</sub> en la estructura de la zeolita y por lo tanto aumenta el contenido silicio/aluminio para la reacción de la mezcla<sup>108,109</sup>.

### Agentes directores de estructura.

Los agentes directores de estructura (orgánicos), ADE(O), realizan una influencia en los diferentes estados de síntesis de la zeolita, conduciendo a una estabilización específica de la geometría de la zeolita<sup>97,110</sup> mediante las llamadas fuerzas de Van der Waals<sup>111</sup>. La mayoría de las veces, especialmente con los ADEO, una zeolita en concreto con la topología y la composición característica solamente puede ser obtenida con ciertos compuestos específicos. Teniendo en cuenta que el ajuste que se produce entre la cavidad en el anfitrión y el ADEO no es perfecto, existen posibilidades de obtener otras estructuras diferentes con el mismo ADEO, asumiendo a la vez, el papel importante que toman las condiciones de la reacción para dirigir las propiedades del producto final<sup>97</sup> y prestando especial atención en el parámetro de la temperatura para la síntesis correcta de la topología de la zeolita.

Las moléculas orgánicas dispuestas en el interior de los microporos llenan los poros como ADEO. Al ocupar los poros sin ser necesario ningún otro tipo de particularidad, la estabilidad termodinámica del sistema aumenta con respecto de la red vacía. Existen materiales que pueden resultar con pequeñas cantidades de moléculas a consecuencia de la elevada interacción entre la molécula orgánica, ubicada en el hueco microporoso y la estructura de la zeolita, siendo este el efecto buscado en el proceso de síntesis de zeolitas, dándose en muy pocas ocasiones esta alta especificidad.

### 1.2.1 Cationes orgánicos.

En 1960, Barrer y Denny<sup>112</sup> explicaron la consecución de una zeolita con estructura de zeolita A (LTA) y relación Si/Al= 5, usando cationes de tetrametilamonio. Esto desencadenó el hallazgo de un significativo efecto, el análisis

de que podían resultar nuevas zeolitas, por ejemplo, con una relación alta en Si/Al > 5 o puro sílice, como la zeolita beta<sup>113</sup> (BEA) y silicalita<sup>114</sup>, además de otras<sup>115</sup>.

A mediados de la década de los 80, dos publicaciones centraron la atención en el papel del ADEO en la síntesis de tamices moleculares<sup>116,117</sup>, este enfoque fue muy útil para que los grupos de investigación concentraran los esfuerzos en esta área de la química, huésped-anfitrión, surgiendo trabajos de modelado teórico.

Gies and Marler<sup>111</sup> realizaron la síntesis de clatrasiles usando el sistema de reacción SiO<sub>2</sub>/ADEO/H<sub>2</sub>O, cambiando sistemáticamente la naturaleza del ADEO. La ventaja de esta composición de gel radica en que los cambios en la estructura del clatrasil pueden ser atribuidos ambiguamente al efecto del ADEO. Dichos autores encontraron que las 61 moléculas usadas iban desde los gases nobles como Kr y Xe a grandes aminos como 1-aminoadamantano, que pueden ser usados para controlar la estructura del clatrasil formado. Con un mismo ADEO pueden obtenerse diferentes clatrasiles variando las condiciones de síntesis.

En 1981, se usaron métodos de difracción de rayos X para determinar la localización de la molécula ADEO, dentro de la estructura donde estaba alojada esta molécula. Lo cual ofreció una visión única de la armonía que existía entre la geometría del ADEO y la estructura donde se alojaba el mismo. Las primeras determinaciones (para el TPA(F)-silicato) fueron publicadas por Price y su grupo<sup>118</sup>, ofreciendo unos datos que posteriormente validarían el uso de métodos de modelado molecular, permitiendo ser usados en la predicción de la relación estructura-ADEO.

En los estudios realizados por Zones y Davis conjuntamente<sup>119,120</sup>, se sintetizan moléculas rígidas, grandes o que no se complementan geoméricamente, como pueden ser los clatrasiles o el sistema de canales unidimensionales para que encajen con las cavidades o poros de las fases que compiten:

- En la primera fase, de inducción, en el gel de síntesis se crea una progresión de estabilización química de forma que los elementos precedentes como el silicio, aluminio, boro, etc., se reestructuran.
- En la segunda fase de nucleación, donde es obtenida la configuración de cristales constante en el medio utilizado de síntesis.

Estos estudios derivan en que la selectividad para la síntesis de una zeolita u otra, depende del ADE y del grado de sustitución del Al<sub>3+</sub> o B<sub>3+</sub> en la estructura de silicato.

Los componentes ADE cargados, tetracíclicos y tricíclicos son muy efectivos para estabilizar las cavidades de la zeolita SSZ-35 (STF). La zeolita SSZ-36 (ITE, RTH) es sintetizada con moléculas bicíclicas y monocíclicas que poseen anillos de grupos de metilo, teniendo en cuenta que el eje geométrico de longitud máxima del ADE, encaja dentro de la cavidad de la zeolita (Ilustración 10 e Ilustración 11). Por otra parte, la zeolita SSZ-39 (AEI) es obtenida con frecuencia con un alto contenido en silicio, relación Silicio/Aluminio igual a 30 (SAR = 30) y ADEO de amonio cuaternario, siendo la conclusión que, la composición del gel predomina sobre las interacciones, por lo que tenderán a formarse zeolitas basadas en cavidades tales como las de la zeolita SSZ-39 (AEI).

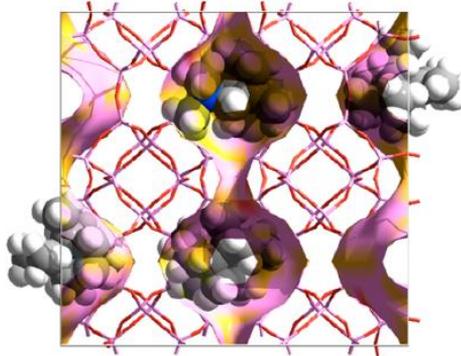


Ilustración 10. Los ADEO ubicados en las cavidades<sup>121</sup> de la zeolita ITE.

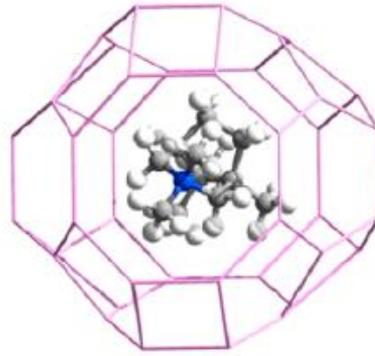


Ilustración 11. ADEO situado en el microporo<sup>121</sup> de la zeolita ITE.

### 1.2.2 Cationes inorgánicos.

Son múltiples las actuaciones ejercidas por los diversos componentes inorgánicos presentes en la síntesis de las zeolitas:

- Los cationes alcalinos participan en los procesos de polimerización y despolimerización de las especies silicato en el gel, influyendo en la velocidad de cristalización de las zeolitas. Por ejemplo, analizando el efecto de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en la síntesis de ZSM-12 (MTW), es observado un decremento en el tiempo transcurrido para producir la síntesis pasando de 84 a 7 días al añadir las sales alcalinas<sup>122</sup>.
- Los aniones fluoruro pueden reemplazar a los aniones hidroxilo, actuando como catalizadores de este tipo de reacciones<sup>123</sup>. En la síntesis de la silicalita<sup>124</sup> fue utilizado por primera vez los aniones de fluoruro, ampliando el uso de síntesis en medio fluoruro a otras zeolitas<sup>43,44,125</sup>. La incorporación de  $\text{F}^-$ , hace variar la composición de la fase que cristaliza, ya que, estos aniones son unidos a la zeolita para equilibrar la carga de los cationes orgánicos empleados como ADE. A este respecto, el anión  $\text{F}^-$  está funcionando como ADE<sup>42</sup>, como sucede en la síntesis de ciertas zeolitas como la Beta (\*BEA) puro sílice<sup>126</sup> o la Octadecasil<sup>127</sup> (AST). Una preciada propiedad de las zeolitas producidas en medio fluoruro, es la carencia o menor proporción<sup>128</sup> de imperfecciones de conectividad. Logrando un análisis de caracterización estructural más exacto a causa de la alta cristalinidad de los materiales resultantes.

Un factor importante en la formación de clathrasiles es el tamaño pequeño de los ADEO, cambiando la selectividad de los clathrasiles en función de la temperatura y la disolución. El valor de  $\text{C/N}^+$  está relacionado con la cantidad de estructuras producidas (clathrasiles), estando inversamente relacionadas. Utilizando el cálculo de las interacciones de Van der Waals, puede apreciarse que no hay diferencias críticas en la energía obtenida en los cálculos, mostrando que hay otros factores más importantes en la selectividad. Las diferencias en la estabilidad energética de la molécula con la formación de la zeolita son grandes, sin embargo es necesario un medio fluoruro para que se produzca la zeolita<sup>129</sup>. La síntesis puede producirse en un medio fluoruro ( $\text{F}^-$ ), con bajo pH, no estando incluido en este caso el  $\text{F}^-$  en la estructura. Con el  $\text{F}^-$  atrapado en las pequeñas cajas,

la síntesis resultante obtiene cristales más perfectos<sup>130</sup>. Por ejemplo, añadiendo NH<sub>4</sub>F es sintetizada la zeolita ITQ-13 (ITH), ocupando los aniones fluoruros únicamente los centros de las cajas D4R. En las cajas grandes, la carga del ADE es compensada por los defectos de conectividad de la estructura. De esta forma queda demostrado el papel esencial de los aniones fluoruros en la formación de las cajas D4R<sup>131</sup>.

### 1.2.3 Eliminación del agente director de estructura (ADE).

De forma habitual, el ADE se incinera a temperaturas altas para eliminarlo de los tamices moleculares que sintetizó, esta cantidad de ADE eliminado depende del tamaño del mismo y las fuerzas de interacción del template (ADE) con la estructura del tamiz molecular. La acción de eliminar el ADE del tamiz molecular supone un aumento en el coste económico de la zeolita, por lo tanto, una forma de abaratar el quitar el ADE de la estructura de la zeolita sería la utilización de medios no destructivos, así podrían ser reutilizados en posteriores usos el ADE. Estos métodos de extracción empezaron a ser utilizados en los comienzos de los '90<sup>132,133</sup>, con los materiales mesoporosos, con las zeolitas es más difícil realizar esta acción. El tamaño del ADE es muy semejante al del microporo y es difícil la difusión del template fuera del mismo, además, la interacción del ADE con la estructura de silicatos, por medio de las interacciones iónicas del balanceo de carga es muy fuerte. En consecuencia, el eliminar esta interacción para conseguir la extracción del ADE, por medio de un disolvente es muy difícil. En 1993, Fajula y colaboradores<sup>134</sup>, realizaron la extracción mediante disolvente del ADE tetraetilamonio hidróxidado (TEAOH) en la zeolita \*BEA, los templates basados en tetraetilamonio (TEA) son buenos candidatos para su extracción de los tamices moleculares con topología \*BEA, debido al tamaño más pequeño del ADE con respecto al microporo del material. En 1998, se demostró que el template fluoruro de tetraetilamonio (en Inglés, TEAF) podía ser fácilmente extraído del tamiz molecular \*BEA en condiciones no tan exigentes<sup>135</sup>.

## Química sostenible, aplicaciones industriales e interés comercial.

### 1.3.1 Uso tradicional de las zeolitas.

Los retos más significativos en la ciencia de las zeolitas vienen de su amplia aplicación en la industria. Las aplicaciones que tienen sus propiedades químicas y estructuras fundamentales son de una gran consideración económica. Las tres principales áreas de aplicación industrial son:

- La catálisis ácida, usada a gran escala en la industria petroquímica, aprovechando los centros ácidos Brønsted y Lewis<sup>136-139</sup> de las zeolitas. La aplicación más extendida que tiene es para catalizar la transformación de largas cadenas lineales de alcanos<sup>140</sup> y ramificar ligeramente los alcalinos de un peso molecular similar, con el objetivo de reducir la fluidez e incrementar el índice de viscosidad de los aceites lubricantes<sup>141-144</sup>. Transformaciones similares son buscadas en aceites combustibles como el diésel. Estas reacciones dependen de un equilibrio entre el grado de confinamiento de la estructura y el tamaño de la molécula alcalina. La zeolita apropiada tendría una alta afinidad por el alcalino lineal pero baja afinidad por los isómeros ramificados. La separación del etanol de su solución acuosa es un proceso esencial para la producción de biocombustible que actualmente depende de

un uso intensivo de energía en la destilación, siendo la zeolita de estructura de tipo MFI propuesta como un efectivo absorbente y membrana para tal separación<sup>145,146</sup>. Con la zeolita Y (FAU) funciona como catalizador donde los centros ácidos Brønsted ofrecen un lugar activo. También es aplicada la isomerización y la síntesis de hidrocarburos. Estos casos tienen una característica clave, la forma selectiva que tiene el microporo de la estructura de la zeolita, llegando a controlar la distribución del producto mediante restricciones de efecto estérico en los reactantes o estados de transición<sup>147,148</sup>. El uso de las zeolitas en procesos petroquímicos ha proporcionado un mayor incentivo para la síntesis, caracterización y estudio de las zeolitas, encontrado también aplicaciones en la síntesis de química fina<sup>149</sup>.

- Separación de gas, que depende de los microporos y funciona como un tamiz molecular, donde es usada la estructura de poro para separar las moléculas de diferentes tamaños y formas. El uso de esta tecnología de separación se distingue del uso de la absorción, en que puede aprovechar como encajan las moléculas en las cavidades de las zeolitas<sup>139</sup>. Las zeolitas absorbentes como la zeolita A (LTA) y X (FAU), son utilizadas en aplicaciones industriales como: deshidratación del etanol, procesamiento del gas natural, purificación de aire, absorbentes de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, separación de hidrocarburos y eliminación N<sub>2</sub>O<sup>150</sup>.
- Intercambio de iones, usa la hidratación de la zeolita y los materiales donde la estructura de cationes está débilmente enlazada y pueden ser intercambiados fácilmente<sup>136</sup>. Las aplicaciones que se realizan al respecto, entre otras, son: uso de detergentes, ablandar el agua y quitar los cationes del agua usada en diferentes procesos industriales como las centrales nucleares y la minería. La utilidad no catalítica de zeolitas en detergentes, es el uso más extensivo que tienen las zeolitas (ver *Ilustración 12*).

El tiempo que transcurre entre el descubrimiento y la comercialización de la zeolita, hace tedioso el uso de materiales prometedores y su actividad para un proceso industrial donde sean utilizadas las zeolitas<sup>139,151</sup>. En el momento de escribir estas líneas, entre zeolitas naturales y sintéticas, han sido aceptadas 260<sup>22</sup>. Su rendimiento depende en gran medida de las restricciones geométricas de la propia estructura atómica de la zeolita<sup>148,152</sup>, por esta razón el descubrimiento de nuevas zeolitas es clave, así como la síntesis de zeolitas conocidas con una alta cristalinidad.

El obstáculo principal para la comercialización de nuevas zeolitas es el valor del proceso catalítico y si excede el coste de producción de los componentes de la catálisis. Uno de los grandes logros de las primeras investigaciones de Corporation Union Carbide no fue solamente la serie de descubrimientos en materiales de zeolitas, sino también la forma de sintetizarlos, es decir, que rutas de síntesis son más económicas, por ejemplo, utilizando condiciones de síntesis a presión autógena o utilizando los ADE más baratos. Únicamente unas pocas tipologías de zeolitas están disponibles a escala industrial. Las producidas y usadas comercialmente<sup>153</sup> son:

- AEL, \*BEA, ERI, FAU, FER, LTA, LTL, MFI, MOR, MTW, MWW y RHO, las más usadas para catálisis comercial. La zeolita Y (FAU) es utilizada

como material de catálisis para una variedad de reacciones catalíticas ácidas empleadas en refinar: petróleo, incluyendo el 'cracking', 'hidrocracking', isomerización<sup>7</sup> y síntesis del etilbenceno<sup>154</sup>. Desde 1960, empezó a usarse un proceso de isomerización de olefina (o alquenos), utilizando una variante comercial de la zeolita Y, utilizando las zeolitas como catalizadores de hidrocarburos. Transformando globalmente el refinado de petróleo, facilitando incrementar la producción y calidad con unos costes económicos y energéticos reducidos, así como el impacto medioambiental.

- CHA, EDI, HEU, GIS y MER, son utilizadas en aplicaciones de absorción/separación y en muchas reacciones químicas que están implicadas<sup>153</sup>.

Los materiales predominantes extraídos de minas son la chabacita (CHA) y la clinoptilolita (HEU), obteniendo China un 70% y Cuba un 30%, monopolizando la producción de unos 4 millones de toneladas<sup>155</sup>. En el mercado mundial de las zeolitas sintéticas:

- El 82% de la producción es para el uso de detergentes, siendo usadas las zeolitas A (LTA) y X (FAU).
- Un 13% para catálisis. En el mercado de la catálisis la zeolita Y (FAU), tiene un 96% del mismo. El resto del porcentaje pertenece a la Mordenita ZSM-5 (MFI) con sus variantes y la zeolita Beta<sup>156</sup>.
- Un 5% secantes y absorbentes. Las zeolitas A, X, Y, y la Mordenita son las zeolitas más usadas como absorbentes<sup>155</sup> (ver Ilustración 12).

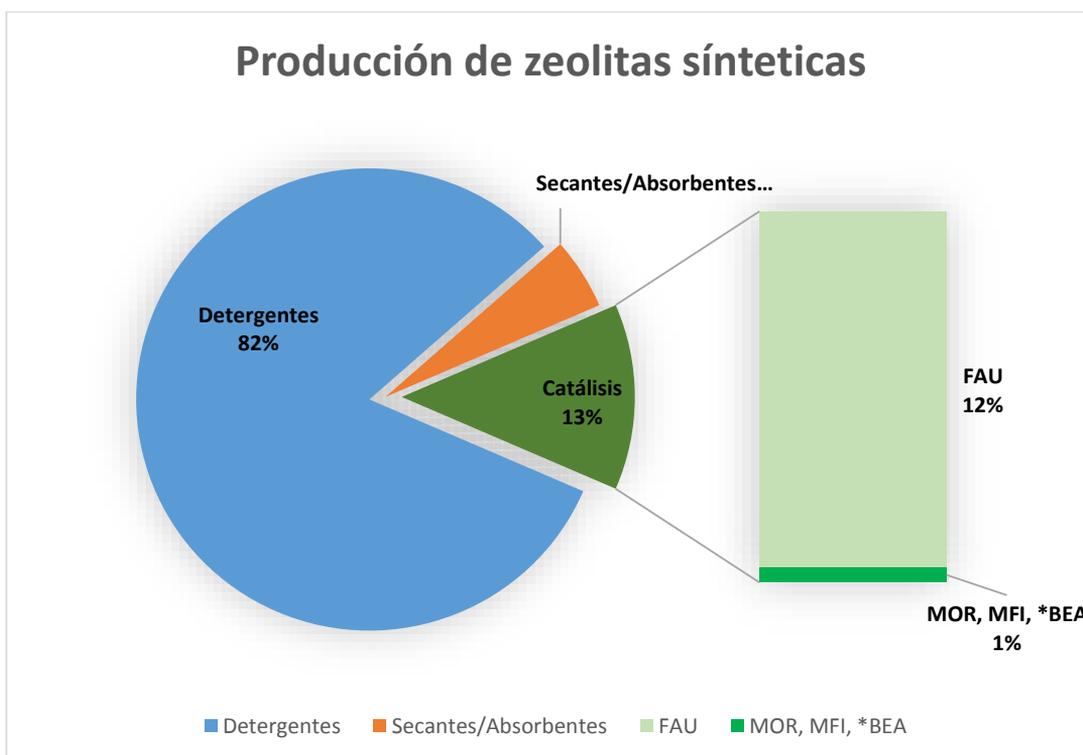


Ilustración 12. Producción de zeolitas sintéticas<sup>155</sup>.

### 1.3.2 Uso de las zeolitas para lograr un entorno sostenible.

La sostenibilidad abarca un amplio contenido a través de diferentes disciplinas: ecología, economía, política y cultura. En definitiva, la sostenibilidad representa una sociedad donde las condiciones de vida y recursos cubren unas necesidades humanas sin sobreexplotar la integridad y estabilidad del sistema natural<sup>157,158</sup>. Durante el siglo pasado, el desarrollo económico y la industria global, han utilizado en gran medida el uso de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural. Siendo dañinos para el medio ambiente, dado que, libera una gran cantidad de CO<sub>2</sub> y además las actividades humanas han generado una gran cantidad de gases peligrosos, como: NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y componentes orgánicos con residuos líquidos que contienen metales pesados y radioisótopos<sup>159</sup>, los cuales conllevan problemas ambientales y efectos nocivos para la salud. Por todo ello, es necesario establecer unos procesos tanto medioambientales como saludables y económicamente viables para conseguir unas fuentes de energía renovable y un desarrollo sostenible para una sociedad actual y venidera. Aquí es donde las zeolitas poseen un papel fundamental.

Como ha sido comentado anteriormente, las zeolitas pueden recibir el nombre de tamices moleculares, tradicionalmente referidos a la familia de los silicatos, consistentes en microporos distribuidos de una forma ordenada a nivel molecular. Son ampliamente usados con éxito como: catalizadores, intercambiadores de iones y absorbentes en la industria petroquímica en nuestro día a día. A parte de dichas aplicaciones, las zeolitas están jugando un papel en los procesos sostenibles que van cobrando cada vez más importancia en las mejoras medioambientales, principalmente en la energía renovable: conversión de biomasa<sup>160-162</sup>, celdas de combustible, almacenamiento de energía térmica, captura y conversión del CO<sub>2</sub><sup>163-166</sup>, mejoras en la contaminación del aire y purificación del agua. Estas utilidades<sup>167</sup>, junto con unos costes de producción muy bajos, hacen a las zeolitas candidatos potenciales para formar parte de las soluciones de sostenibilidad en nuestra sociedad.

### 1.3.3 Conversión de biomasa.

Actualmente la biomasa está llegando a ser una fuente sostenible para sustituir los recursos fósiles no renovables, siendo usadas las zeolitas como catalizadores para convertir<sup>160</sup> esta biomasa en materias primas de biocarburantes. Como ejemplos de uso en la aplicación de la biomasa tendríamos:

- Centros ácidos Brønsted, que son grupos hidroxilos fuertemente polarizados en la estructura de la zeolita y son muy activos en las reacciones como donantes de protones. Dusselier y su grupo de trabajo, utilizaron este método<sup>161</sup> para la síntesis de plásticos más sostenibles.
- Centros ácidos Lewis, obtenidos de sustituir los átomos de silicio en los tetraedros de la estructura de la zeolita, por átomos de titanio, estaño o circonio, de esta forma pueden aceptar pares de electrones, facilitando los procesos de conversión de biomasa que pueden tener lugar con los centros ácidos Brønsted<sup>168</sup>.

Las zeolitas demuestran un claro potencial para su uso en la industria de la biomasa, aunque la selectividad, estabilidad y regeneración del producto, necesitan ser mejoradas para su uso en estas aplicaciones. La posibilidad de

catálisis en las zeolitas no sólo debe ser evaluado en procesos grupales de catálisis, sino también en reactores a escala, al tener las moléculas derivadas de la biomasa grandes cantidades de oxígeno. La conversión catalítica es todo un reto, siendo necesario una comprensión experimental apoyada con los estudios teóricos de los mecanismos de conversión de la biomasa, teniendo que ser asistido con la caracterización y el modelado computacional.

#### 1.3.4 Celdas de combustible.

Una celda de combustible, es un dispositivo electroquímico que convierte la energía liberada por la oxidación del combustible en energía eléctrica, siendo una fuente energética para las aplicaciones en automóviles. Las zeolitas, debido a sus elevadas capacidades catalíticas, de absorción y separación, pueden producir combustibles como el hidrógeno y el metanol. El hidrogeno es uno de los combustibles más extendidos para su uso en las celdas de combustible, desarrollando Wang y su equipo de trabajo una táctica<sup>169</sup> para conseguirlo. Otro combustible usado en las celdas de combustible es el metanol, su producción tradicional desde el metano es costosa y es un proceso energético intenso, donde es necesario oxidar metano a syngas<sup>170,171</sup> a temperaturas muy altas<sup>172</sup>. La transformación directa del metano a metanol es una opción muy conveniente, pero muy desafiante, ya que, el metanol es más fácil de oxidar que el metano. Las zeolitas de intercambio de metales de transición tienen una gran capacidad en este proceso, por sus centros activos en los poros de la zeolita, por ejemplo la zeolita mordenita (MOR) con el cobre<sup>173</sup>.

#### 1.3.5 Almacenamiento de energía térmica.

Las técnicas de almacenamiento y descarga de la energía térmica en forma de calor son otras vías del uso intermitente de energía, como puede ser con la energía solar y el calor residual generado en la industria. El mayor provecho de un sistema de almacenamiento de energía térmica es en las instalaciones de uso de agua caliente, pero su capacidad de almacenamiento es muy baja<sup>174</sup>. El uso de la zeolita, para la gestión energética realizada durante el proceso de deshidratación y absorción del agua permite almacenar o liberar respectivamente la energía. Varios tipos de zeolitas, fueron examinadas para este tipo de almacenamiento: X (FAU), Y (FAU), A (LTA), SAPO-34 (CHA), AIPO-34 (CHA) y AIPO-18 (AEI), entre otras<sup>175</sup>. Un ejemplo fuera de laboratorio sería un sistema de absorción/deshidratación de agua utilizando la zeolita X (FAU) para proporcionar calor a un colegio en invierno<sup>176</sup>. Cuando es demandado calor durante el día, el calor almacenado era liberado mediante el proceso de absorción y el aire del colegio posteriormente volvía al sistema de absorción/deshidratación. La regeneración de la zeolita X (FAU), es realizada durante la noche, ya que la demanda térmica es menor. La densidad de energía de este sistema es muy superior a los sistemas de almacenamiento de agua caliente, de alrededor de  $124 \text{ kWh m}^{-3}$ . Este tipo de sistemas permite usarse como un tipo de almacenamiento móvil, es decir, permite almacenar esta energía térmica en un lugar determinado y posteriormente trasladar el sistema de almacenamiento a la localización que requiera esta energía. Por ejemplo, fue desarrollado un sistema<sup>177</sup> de almacenamiento de 2.3 MWh, con 14 toneladas de zeolitas, era recuperado el calor residual generado en una planta incineradora localizada a 7 km desde donde es necesario el calor. Este sistema consiguió

ahorrar 616 kg de CO<sub>2</sub> por cada ciclo de transporte y durante las pruebas que estuvieron realizándose las zeolitas no mostraron degradación.

Desarrollando los absorbentes hidrofóbicos de aluminio-fosfatos, este tipo de tecnología adquiriría más importancia. Este desarrollo conlleva incrementar la estabilidad de la zeolita y su reciclaje, así como optimizar el rendimiento mediante la impregnación con otros materiales como pueden ser las sales higroscópicas, mejorar el tamaño de la partícula absorbente, el diseño de la columna absorbente y la temperatura de funcionamiento, de esta forma mejorar el coste-beneficio.

### 1.3.6 Captura y conversión del CO<sub>2</sub>.

La concentración de CO<sub>2</sub> se ha ido incrementado llegando al punto de causar severos problemas en el entorno, como puede ser el calentamiento global y condiciones climáticas extremas. La combustión de fuentes fósiles son la principal causa de las emisiones de CO<sub>2</sub> y al ser nuestra principal fuente energética, posiblemente, continuará así en las próximas décadas. Para reducir este CO<sub>2</sub> fueron desarrollados ciertos materiales que reducen las emisiones de CO<sub>2</sub>, como puede ser el carbón activo, las estructuras orgánico-metálicas, el silicio mesoporoso, óxidos metálicos, etc. y las zeolitas son las más acertadas para este cometido, al ser los únicos materiales con propiedades catalíticas y de absorción.

Para reducir el CO<sub>2</sub> en el entorno pueden ser utilizadas las zeolitas con estructuras metalorgánicas entre otros materiales porosos, siendo de los mejores absorbentes de CO<sub>2</sub>. Las estructuras de las zeolitas poseen fuertes campos eléctricos que favorecen la absorción de grandes dipolos como puede ser el CO<sub>2</sub><sup>178</sup>.

Si comparamos la captura de CO<sub>2</sub> con el proceso catalítico de transformar este CO<sub>2</sub> en otro combustible, esta acción es mucho más respetuoso con el medio ambiente y económica<sup>179</sup>. La mayoría de los estudios están focalizados en convertir el CO<sub>2</sub> en productos de cadenas más cortas, como pueden ser CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> e hidrocarburos de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub><sup>180,180-187</sup>.

### 1.3.7 Contaminación del aire.

Con la industrialización se produce una gran contaminación del aire, dañando severamente la salud humana y el entorno. Los principales contaminantes incluyen el NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> y componentes orgánicos volátiles sin metano (en inglés, VOCs). El NO<sub>x</sub> (principalmente NO y NO<sub>2</sub>) producido por el uso de combustibles fósiles en automóviles y plantas de incineración de carbón, inducen a:

- La lluvia ácida que se produce por la humedad del aire combinada con óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre o trióxido de azufre.
- La niebla tóxica (en inglés, smog) que se da cuando la radiación ultravioleta del sol interactúa con los contaminantes en suspensión, dañando directamente a las vías respiratorias.

Con las capacidades de absorción de las zeolitas, pueden ser utilizadas las mismas para subsanar esta contaminación del aire.

La catálisis en las zeolitas podría tomar un papel clave, utilizando las zeolitas Y (FAU), ZSM-5 (MFI), mordenita (MOR) y beta (BEA)<sup>188</sup>, ofreciendo una gran estabilidad a diferentes temperaturas de trabajo<sup>189</sup>.

### 1.3.8 Componentes orgánicos volátiles sin metano (VOCs).

Los componentes orgánicos volátiles sin metano (en inglés, VOCs) como pueden ser el benceno, etc., poseen una alta toxicidad biológica y son producidos principalmente por los motores de combustión y las emisiones industriales. La oxidación total de VOCs en CO<sub>2</sub> y HO, es una táctica de catálisis conveniente para la oxidación de los mismos, por lo tanto, las zeolitas con grandes áreas de superficie y combinado con sus estructuras acomodables, junto con la estabilidad hidrotérmica, ofrecen una excelente base para los metales nobles<sup>190</sup>.

El principal inconveniente que tienen las zeolitas con la oxidación total de los VOCs, es la generación de coque (carbón quemado), que bloquea los microporos de las zeolitas y desactiva la catálisis. Mediante la incorporación de materiales mesoporosos<sup>191</sup>, que son mucho más grandes que los microporos, incrementaría la transferencia de masa durante el proceso de oxidación y solventaría el problema de la generación de coque. Las zeolitas utilizadas son SAPO-34 (CHA), así como otras con una estructura similar, como pueden ser las zeolitas OFF, LEV y ERI.

### 1.3.9 Purificación del agua.

La mayoría del agua existente en el planeta Tierra es salada, conteniendo grandes cantidades de sal y no siendo apta para el consumo humano. Existen varios tipos de contaminantes que amenazan el suministro de agua dulce:

- Vertidos de aceites. El desarrollo de tecnologías para eliminar eficientemente las sales y los contaminantes no deseados del agua, resolvería la crisis global que existe del agua. Las zeolitas tienen un amplio campo de aplicación en este ámbito, debido a su poder de absorción y capacidad de intercambio iónico. Quitar el aceite derramado o la sal del agua es posible mediante membranas que rechacen el paso de las sales, los aceites y que permitan la permeabilidad del agua, estas zeolitas con sobresalientes propiedades mecánicas y de tamizado molecular podrían funcionar como membranas, siendo una gran alternativa latente a las membranas de osmosis inversa, que son energéticamente ineficaces y no útiles en aguas con componentes orgánicos<sup>192</sup>. Un ejemplo puede ser la zeolita natural HEU probada para descartar cationes metálicos<sup>193</sup>. Las simulaciones computacionales han pronosticado muchas zeolitas con una gran repulsión a las sales y gran penetración del agua<sup>194</sup>. Estos rendimientos tienen que ser investigados con detenimiento, ya que, el transportar el agua por el interior de las membranas de la zeolita es un proceso complejo, influido por muchos factores como: la hidrofiliidad, capacidad de atraer el agua y las barreras de superficie<sup>195</sup>.
- Metales pesados. Los metales pesados como pueden ser el cromo (Cr), cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb), cinc (Zn), níquel (Ni) y cobalto (Co) son peligrosos por su toxicidad y no son biodegradables. Comparando con los métodos tradicionales para separar los metales pesados del agua, las técnicas de absorción son respetuosas con el medio ambiente y

eficaces energéticamente. Las zeolitas X (FAU) y A (LTA) son las más absorbentes para eliminar estos metales pesados<sup>196</sup>.

- Restos radiactivos. Los nuevos procedimientos para tratarlos han aumentado desde las catástrofes de Chernóbil y Fukushima. Siendo estables las zeolitas frente a la irradiación de rayos gamma, alpha y beta, mostrando una gran afinidad el estroncio (Sr)<sup>90</sup> y el cesio (Cs)<sup>137</sup>, a bajas concentraciones, con las zeolitas de poro pequeño<sup>197</sup>.

### 1.3.10 Desalinización del agua.

La sociedad depende de una forma crítica del recurso de agua dulce y la disponibilidad en la Tierra es de una ínfima parte, el resto de agua es salina. Los datos de la distribución global<sup>198,199</sup> del agua salina es del 97.5% en mares y océanos, siendo únicamente el 2.5% agua dulce (Ilustración 13).

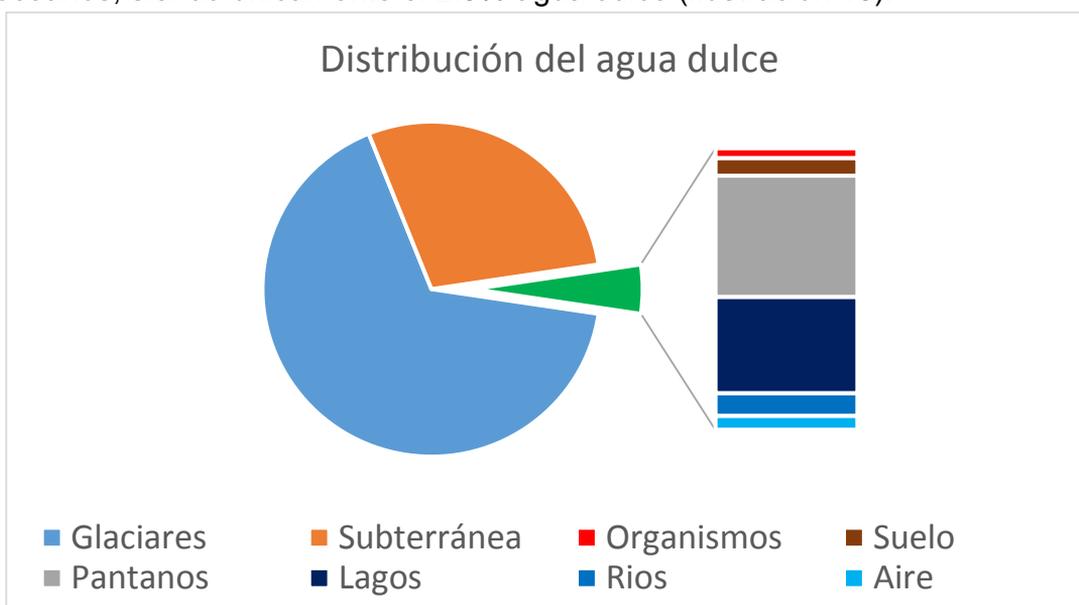


Ilustración 13. *Distribución global del agua dulce. El agua dulce representa un 2.5% del agua total<sup>200</sup>.*

El agua existente en la Tierra está sujeta a un ciclo hidrológico en el cual cambia de forma continua la localización geográfica donde se encuentra. Estos cambios son mediante la evaporación/sublimación, el transporte atmosférico y la deposición en cualquier parte mediante la condensación o congelación. Este ciclo hidrológico convierte agua salina y agua dulce, moviendo estos ciclos grandes cantidades de agua a lo largo del año<sup>201</sup>, la duración de los mismos varía desde 9 días en la atmósfera hasta miles de años en los océanos y lagos subterráneos<sup>202</sup>.

Debido a la escasez del agua dulce, el incremento de la población mundial, el riego extensivo en la agricultura, la producción hidroeléctrica y las aplicaciones industriales<sup>203</sup>, se está planteando hoy en día un verdadero desafío a la sociedad, el solventar esta escasez de agua. A día de hoy, varias estrategias están siendo planteadas para encontrar alternativas a este problema, por ejemplo, para el tratamiento de las aguas residuales<sup>204</sup>, en la producción agroalimentaria<sup>205</sup> y en la desalinización del agua del mar.

El uso de membranas para la desalinización del agua del mar, se puede realizar mediante:

- Osmosis inversa<sup>206</sup> (en inglés, RO), siendo la más utilizada a gran escala<sup>207</sup>, ofreciendo un gran rechazo a las sales y mayor permeabilidad que las membranas de destilación, sin embargo, requiere de una alta demanda de energía para alcanzar las presiones necesarias para superar la presión osmótica<sup>208</sup> (5.5 a 6.8 MPa.).
- La pervaporación<sup>209,210</sup> (en inglés, 'PV'), la técnica que menor índice permeable de agua ofrece, pero a cambio tiene un alto rechazo a las sales y las membranas de destilación<sup>211</sup> (en inglés, 'MD'). Son los procesos (Ilustración 14) más estudiados en la desalinización del agua del mar, ya que, son alternativas viables a la osmosis inversa aunque no pueden competir comercialmente con la misma, dado que, la osmosis inversa ofrece un mayor flujo de permeabilidad pero un mayor consumo energético. La eficiencia energética en el proceso de desalinización está influenciado por el material de la membrana y la temperatura del proceso<sup>208</sup>. Para que pueda competir la pervaporación con la osmosis inversa hay que mejorar la permeabilidad de las membranas. Es posible encontrar una comparación más exhaustiva de la tecnología de membranas de pervaporación con las convencionales de osmosis inversas y de destilación, en trabajos como el de Wang y su grupo de trabajo<sup>212</sup>. La pervaporación se usa comercialmente para los procesos de purificación híbridos, usados para la eliminación de componentes orgánicos del agua<sup>213,214</sup>.

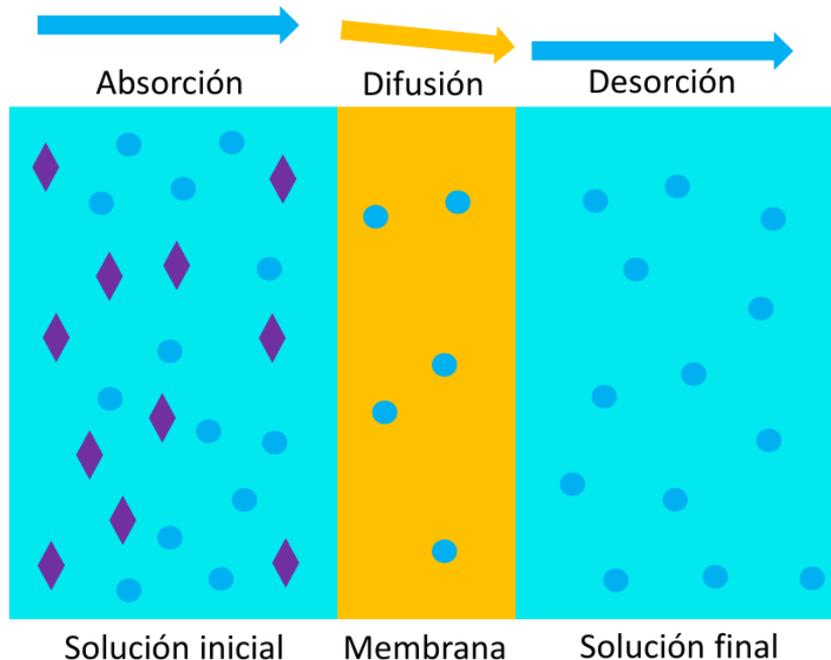


Ilustración 14. Representación esquemática del mecanismo de desalación mediante pervaporación (PV). Los rombos simbolizan los cristales de sal y los círculos las moléculas de agua.

## Química computacional.

Durante las últimas décadas, el modelado teórico ha madurado hasta conseguir el diseño de zeolitas. Los diferentes enfoques de modelado son necesarios para obtener predicciones teóricas fiables, de hecho, se produce una gran sinergia entre los resultados experimentales y teóricos, para llegar a comprender la complejidad del experimento en cuestión, permitiendo la identificación de defectos en los actuales enfoques teóricos.

De forma genérica, las técnicas de simulación se basan en el cálculo de la energía, apoyándose en los grados de libertad de los núcleos atómicos y determinando de esta forma el acoplado más adecuado. La energía molecular depende de las posiciones de todos los electrones y el núcleo, siendo adecuado para este problema el uso de aproximaciones, para facilitar la resolución. Para ello, se asume que el efecto de la energía de los electrones puede ser descompuesta en diferentes subconjuntos del número total de átomos 'N' ( $\Delta$ ):

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ijk} + \dots \quad (\Delta)$$

El primer término representa la energía de los átomos en sí, el segundo término las interacciones energéticas por parejas de átomos, y así sucesivamente. Cuanto mayor sea el orden de términos más exacto será el resultado, aunque para muchos sistemas moleculares a partir de cierto número de términos la contribución al resultado final termina siendo muy pequeña.

El uso generalizado de las simulaciones atómicas para los materiales en estado sólido comenzó cuando la potencia de cálculo de los ordenadores y los programas de computación comenzaron a poder abordar este tipo de problemas. Los potenciales interatómicos pueden ser calculados con programas como: HADES<sup>215</sup>, PLUTO<sup>216</sup> o el programa PARAPOCS, que realizan el cálculo de la minimización energética mediante el uso de derivadas, desarrollado por Parker y su grupo de trabajo<sup>217</sup>. La simulación de la dinámica molecular es realizada entre otros con programas como por ejemplo: GROMOS<sup>218</sup>, AMBER<sup>219</sup>, CHARMM<sup>220</sup> y DL\_POLY<sup>221,222</sup>.

Las tres principales categorías de metodologías de simulación clásica son:

- Mecánica molecular (en inglés, MM), las ideas básicas se remontan alrededor de 1930 y 1940<sup>223-225</sup>. La mecánica molecular asume que la materia consta de átomos y que para cada conjunto de posiciones de los átomos se puede definir la energía potencial. La llegada entre 1950 y 1970 de los ordenadores causó un auge en popularidad en los métodos de MM, siendo hoy en día uno de los métodos estándar de la química estructural y definiendo la energía molecular clásica<sup>226,227</sup>.
- Dinámica molecular (en inglés, MD), imita el movimiento calculando las posiciones y velocidades de las partículas en función del tiempo, utilizando las ecuaciones de movimiento de Newton<sup>228</sup>. La MD no tiene en consideración el movimiento del punto de partida y la cuantificación de la vibración, en consecuencia, no es aplicable a temperaturas muy bajas<sup>229</sup>. El uso principal de MD es para generar un conjunto termodinámico. Las ecuaciones de movimiento de Newton corresponden al conjunto NVE, donde

el número constante de partículas es 'N', el volumen constante 'V' y la constante de energía 'E', aunque también pueden ser generados otros conjuntos extendiendo la ecuación de movimiento<sup>230,230</sup>, para calcular propiedades dinámicas<sup>231,231,232</sup> usando algoritmos computacionales<sup>233-236</sup>.

- Monte Carlo<sup>237</sup> (en inglés, MC), método no determinista, utilizado para aproximar especificaciones matemáticas complejas y difíciles de determinar con precisión.

La ecuación de la energía ( $\Delta$ ), es la espina dorsal en la mecánica molecular (MM), dinámica molecular (MD) y Monte Carlo (MC). La mayor parte del tiempo computacional usado es en esta fórmula ( $\Delta$ ).

#### 1.4.1 Potenciales interatómicos de clase I, 1ª generación.

Funciones armónicas para enlaces de 2 átomos y los ángulos de 3 átomos<sup>238-256</sup>. Las interacciones de dispersión molecular vienen descritas por potenciales de Lennard-Jones, o similares.

#### 1.4.2 Potenciales interatómicos de clase II, 2ª generación.

Este campo de fuerza añade expansiones cuárticas de los potenciales de tipo exponencial de elongación y flexión<sup>257</sup>, todo esto para aumentar la precisión de las energías potenciales, la estructura y especialmente las frecuencias vibratorias del sistema. Debido a esta complejidad adicional y coste computacional, los potenciales interatómicos de clase II son utilizados para moléculas de mediano y pequeño tamaño<sup>258-273</sup>.

#### 1.4.3 Potenciales interatómicos de clase III, 3ª generación.

Este tipo de campo de fuerza conlleva la hiperconjugación y polarización<sup>274-276</sup>. La polarización es contemplada incluyendo: dipolos inducidos (AMOEBA, SIBFA, NEMO, etc.), el modelo de Lorentz-Drude (CHARMM polarizable) o cargas fluctuantes<sup>277-282</sup>.

Existen ventajas del enfoque clásico, donde la simulación de potencial interatómico puede manejar grandes sistemas más rápidamente que los cálculos cuánticos y el análisis de las contribuciones energéticas puede ser realizado a nivel individual, aunque el enfoque clásico tiene dificultades con: las transiciones electrónicas (absorción del fotón), el fenómeno de transporte de electrones, la transferencia de protones (reacciones ácido/base) y las reacciones químicas. Por ello tanto las propiedades vibracionales, como las intensidades no pueden ser descritas por medio de la dinámica molecular y no es posible calcular la configuración electrónica de la estructura de la banda (en inglés, eDOS) o propiedades magnéticas (en inglés, espectro NMR). Recientemente, un nuevo enfoque para las reacciones químicas en las simulaciones clásicas es, el campo de fuerza reactiva<sup>283</sup> (en inglés, ReaxFF), que se basa en el orden de los enlaces.

#### 1.4.4 Métodos computacionales zeolita-ADE.

Mencionando los retos de la química en el modelado mediante cálculos computacionales, una posible área de la química donde ofrecería un gran beneficio, sería en la síntesis, además de:

- La resolución de la estructura de la zeolita y la ayuda en el refinamiento de esta estructura.
- La localización, distribución y fuerza, de los lugares ácidos.
- La determinación de los límites energéticos para la absorción.
- La predicción de la relación de difusión de los canales.
- La búsqueda de estabilidad huésped-anfitrión para conseguir un objetivo sintético.
- Desarrollo de modelos energéticos de nucleación<sup>284</sup>.

Los estudios<sup>285</sup> encuentran la relación entre las propiedades químicas y geométricas de las moléculas orgánicas (ADEO) usadas en la síntesis de la estructura de las zeolitas, la geometría, características de las cajas y poros de la zeolita en los cuales el ADEO ha sido 'atrapado'. Además del uso de materiales de alto contenido en sílice, para obtener mayores posibilidades de control a través de los ADEO y una mayor flexibilidad en los ángulos de los T-O-T<sup>286</sup>, haciendo deseable que cada ADEO dirija la síntesis a una única zeolita.

El notable efecto de estabilización debido a la localización del aluminio (Al) en una posición cristalográfica específica<sup>287</sup>, relaciona la presencia de anillos pequeños, clatrasiles, en la estructura. Los clatrasiles pueden encerrar pequeñas moléculas considerándose zeolitas de dimensión 0, sintetizadas usando la simple síntesis de SiO<sub>2</sub>/ADEO/H<sub>2</sub>O. La ventaja de esta composición simple es que cambia la estructura del clatrasil cambiando simplemente el ADEO.

Volviendo a la localización del aluminio (Al) en la estructura de la zeolita, ésta puede tener una gran influencia en las propiedades de la zeolita. Los cálculos computacionales sugieren que los ADEO usados para la síntesis de zeolitas pueden alterar la posición de los tetraedros con el Al, mediante la compensación de cargas, ya que, los ADEO interactúan fuertemente con las cargas negativas inducidas por el aluminio<sup>288</sup>. Los ADEO compuestos de carbono y nitrógeno, tienen una fuerte relación entre cuanto más grande es el tamaño del ADEO, también aumenta su selectividad para sintetizar una zeolita en concreto.

Dirigir la síntesis a una única zeolita rara vez ocurre, siendo necesario incluir en la ecuación otros términos energéticos importantes.

Las energías de interacción de Van der Waals son las dominantes para orientar la síntesis de la zeolita. Los factores termodinámicos solamente determinan cuando las energías de activación de la síntesis son suficientemente bajas para que las reacciones tengan lugar con un largo plazo de desarrollo, alta temperatura y alta solubilidad. Las energías de interacción de Van der Waals juegan un papel importante durante el estado de nucleación, permitiendo en este estado dirigir la síntesis de la zeolita<sup>289</sup>.

Son tres factores los que contribuyen a la energía en el sistema final zeolita-ADE:

- La estabilidad de la estructura de la zeolita hablando en términos energéticos.
- La incorporación de aluminio a la estructura de la zeolita, tomando entonces diferentes valores energéticos dependiendo de la flexibilidad, topología y localización del aluminio.
- La incorporación del ADE en los microporos vacíos, produce 4 efectos energéticos:
  - Modifica su conformación con respecto a su estado en equilibrio.
  - Estabiliza las interacciones zeolita-ADE de corto alcance y largo alcance.
  - Incrementa la estabilidad energética de la estructura de la zeolita.
  - Las interacciones del ADE ocluido, dependen fuertemente del número de templates ocluidos en la zeolita. La zeolita tendrá más estabilidad energética con el ADE ocluido que estando aislada<sup>289</sup>.

La geometría de la superficie que forma Van der Waals, es una característica predominante para la formación de la arquitectura del poro de la zeolita<sup>290</sup>. Y considerando los resultados experimentales<sup>291</sup>, se puede llegar a la conclusión de que el confinamiento de los ADE y las fuerzas de interacción están dirigidas por las dimensiones del poro de la estructura que aloja al ADE, que afecta a la estructura y fase del ADE.

#### **1.4.4.1** Potenciales interatómicos de interacción en zeolitas.

Los óxidos metálicos son modelados con facilidad mediante el uso del método superficie-núcleo<sup>292-295</sup> (en inglés, core-shell<sup>296</sup>). Para configurar la polarización en el oxígeno, la carga del mismo se divide entre el núcleo y la superficie, utilizando el potencial de Buckingham para los metales, con términos de no atracción. Siendo usada la repulsión exponencial para el oxígeno, ya que, el oxígeno tiene una atracción muy fuerte<sup>297</sup>.

En el modelo de superficie, las fuerzas de repulsión de corto alcance y las interacciones de Van der Waals actúan entre las superficies de las partículas, este hallazgo tiene el efecto de acoplamiento de interacciones estéricas y electrostáticas en un sistema. Un sistema en estado sólido, donde los núcleos están inmóviles en posiciones reticulares, la polarización puede ocurrir desde un

campo eléctrico generado por un átomo vecino y también desde las interacciones de corto alcance con los vecinos cercanos. Esta facultad de modelar las polarizaciones mecánicas y eléctricas es una de las razones del éxito de los modelos de superficies en materiales en estado sólido<sup>298</sup>.

Los modos de núcleo y superficie (core-shell<sup>296</sup>) también son aplicados con éxito en el campo de las zeolitas<sup>292-294,299-301</sup>. Las estructuras cristalinas teóricas calculadas previamente, coinciden con los datos cristalográficos experimentales. El tratamiento core-shell, permite estudiar transiciones de fase estructural, procesos de hidratación de zeolitas, expansión térmica negativa en materiales de zeolitas, etc., sin embargo, la dificultad de combinar estos modelos para estudios de modelos de absorción es manifiesto. Este tipo de modelos incrementa la cantidad de partículas en el sistema, reduciendo la eficiencia de los cálculos, para superar esta desventaja fueron propuestos otros modelos de potenciales interatómicos para zeolitas:

- El modelo Demontis consistente de un enlace potencial O-Si y un potencial Urey-Bradley Si-T-Si<sup>302,303</sup>. Este modelo es restrictivo a la simulación de modelos de absorción sin el uso de cargas y la ventaja que ofrece es la eficiencia. El modelo puede extenderse a aluminosilicatos hidratados, incluidos cationes e interacciones de Coulomb<sup>304</sup>.
- El campo de fuerza BKS fue desarrollado por Van Beest y su grupo de trabajo, para describir las geometrías y propiedades mecánicas del silicio y aluminio-fosfatos<sup>305</sup>.
- El equipo de Kramer, describió con más detalle su ruta para desarrollar potenciales interatómicos efectivos para zeolitas, desde los cálculos de pequeños grupos<sup>306</sup>.
- El modelo Nicholas usa enlaces, potencial de torsión, así como interacciones de largo alcance de Coulomb y Lennard-Jones<sup>257</sup>.
- La sustitución en algunas zeolitas de ciertos átomos por germanio, fue modelado con potenciales interatómicos y potenciales Buckingham<sup>307</sup>. Este estudio, es interesante para la síntesis de zeolitas de puro sílice, permitiendo estudiar la posición y distribución de los átomos de germanio en la estructura<sup>308,309</sup>. La predicción realizada por el modelo coincide en gran medida, con los datos experimentales ofrecidos por la NMR.
- Bushuev y Sastre<sup>310</sup>, usaron en zeolitas de puro sílice, el campo de fuerza BS, con tres términos: electrostático, Van der Waals y las interacciones con tres cuerpos.

#### 1.4.4.2 Potenciales interatómicos de interacción en estructuras metalorgánicas.

Alrededor del 2006, se realizó el primer trabajo en potenciales interatómicos de estructuras metalorgánicas con el prototipo IRMOF-1<sup>311</sup> (MOF-5), con el cual, Allendorf y Greathouse demostraron como colapsaba una estructura con un contenido de alrededor del 4% de agua. El comprender los conceptos de estabilidad y absorción del agua fueron revisados por Walton, Burtch y Ja-suja<sup>312</sup>. El uso de la matriz Hessiana generalizada para refinar el modelo de las constantes elásticas, se emplearon para calcularlas con precisión. Previamente, este mecanismo de optimización fue aplicado a modelos de núcleo-superficie (core-shell) en minerales y zeolitas, estando disponible con el software Gulp<sup>293,313</sup> (en inglés, General Utility Lattice Program).

La estructura IRMOF-1 no mostraba cambios a gran escala estructural, más bien, los átomos vibraban en gran medida alrededor de sus posiciones de equilibrio. El grupo de trabajo de Ford sólo encontraron pequeñas diferencias entre los resultados de difusión de los modelos de estructura rígida y flexible para varios n-alcenos cortos y benceno en IRMOF-1<sup>314</sup>. Como ejemplos extremos de estructura flexible se pueden citar a MIL-53<sup>315</sup>. El equipo de Salles uso las simulaciones de la dinámica molecular para estudiar casos complejos de las transformaciones de MIL-53<sup>316</sup>, con huéspedes inducidos. La flexibilidad de MIL-53 es controlada mediante las fuerzas débiles de dispersión<sup>317</sup>. Coudert y sus colaboradores desarrollaron el modelo termodinámico osmótico, una estructura termodinámica general para comprender la transición estructural inducida del huésped en materiales híbridos orgánicos-inorgánicos<sup>318</sup>.

#### 1.4.4.3 Potenciales interatómicos de estructuras orgánicas.

El grupo de trabajo de Oie<sup>319</sup>, estuvo investigando para la obtención de una función empírica, que fuese aplicable a un amplio abanico de moléculas orgánicas, proporcionando una representación de las interacciones intra- e intermoleculares. La energía total ( $\mathcal{E}$ ) de la molécula es subdividida en siete componentes:

$$E = E_b + E_{ang} + E_{op} + E_{tor} + E_{nb} + E_{hb} + E_{el} \quad (\mathcal{E})$$

Los primeros cuatro componentes son los términos intra-moleculares, no siendo incluido más términos porque la contribución de los mismos a la energía total sería relativamente muy baja. Éstos son en la ecuación ( $\mathcal{E}$ ): extensión del enlace ( $E_b$ ), ángulo de enlace ( $E_{ang}$ ), enlace fuera de plano ( $E_{op}$ ) y rotación con respecto al enlace ( $E_{tor}$ ). Los últimos tres términos en la ecuación ( $\mathcal{E}$ ) describen la interacción entre los átomos que no están enlazados y podrían incluir interacciones intra- e intermoleculares: energía de interacción no enlazada ( $E_{nb}$ ); energía de enlace de hidrógeno ( $E_{hb}$ ) y energía de interacción electrostática ( $E_{el}$ ). Cada componente de la ecuación ( $\mathcal{E}$ ) se desglosaría en la ecuación ( $\Delta$ ), expresada al comienzo del punto 'Química computacional'.

Este método es aplicable a una gran variedad de moléculas orgánicas, ofreciendo una representación adecuada de las interacciones intra- e intermoleculares, utilizándose en diferentes áreas<sup>320-322</sup>.

#### 1.4.4.4 Potenciales interatómicos de interacción zeolita-ADE.

Los hidrocarburos son templates convenientes, ya que, la capa externa que poseen de átomos de hidrógeno interactúan con los átomos de oxígeno vecinos pertenecientes al microporo de la zeolita. Ofreciendo una estabilización energética zeolita-ADE con las interacciones iónicas y de Van der Waals que pueden ser calculadas con métodos computacionales<sup>323,324</sup>.

Los puntos fuertes del modelo de Kiselev<sup>325,326</sup> son la simplicidad y eficiencia computacional, siendo usado para el cálculo del método de dinámica molecular. Los átomos de la zeolita se fijan y la interacción de los átomos huésped con los átomos de silicio se tienen en cuenta únicamente por los átomos de oxígeno que los rodean. Las interacciones entre las moléculas absorbidas y las estructuras que actúan de anfitrión son modeladas, situando los lugares de Lennard-Jones y cargas parciales en toda la estructura anfitrión de átomos y la molécula absorbida. El modelo de Kiselev enfoca las zeolitas como una red rígida de átomos de oxígeno<sup>326</sup>. Esta aproximación es muy común, dado que los átomos de oxígeno representan la mayor parte de energía potencial que implícitamente incluye la contribución del silicio.

Para el entendimiento del proceso de síntesis y averiguar las condiciones necesarias para que se produzca un efecto de modelado real para conseguir la zeolita buscada, la simulación molecular está teniendo un papel importante, puesto que, hace posible entender mejor las interacciones físico-químicas entre la estructura de la zeolita y el ADE, además de la interpretación de la gran cantidad de datos de los factores experimentales que intervienen como pueden ser: pH, temperatura, relación Si/Al y tiempo de síntesis, entre otros.

El papel del ADE es muy importante para conseguir la síntesis de zeolitas<sup>327</sup>, sin embargo, la complejidad y el amplio abanico de condiciones en la síntesis ha aumentado las teorías de modelado de zeolitas, donde una zeolita en particular se forma a partir de ciertas moléculas en concreto que poseen características parecidas entre ellas: tamaño<sup>121</sup>, forma<sup>328</sup>, distribución de la carga, etc., los cuales dirigen la química del gel hacia la formación de una estructura determinada<sup>116</sup>, quedando demostrado esto en trabajos realizados para zeolitas y clatrasiles<sup>111</sup>. No hay que olvidar que el gel tiene un papel fundamental y el modelado de la estructura de la zeolita no será efectivo a no ser que se consigan las condiciones óptimas en la química del gel<sup>116</sup>. En los comienzos de la síntesis de nuevas estructuras, el diseño de moléculas que realizaban la función de ADE era posible, aunque hoy en día quedan por comprender el mecanismo de formación de las estructuras bajo la influencia de los ADE, siendo destacadas las técnicas de modelado computacional que ayudan a una mejor comprensión del campo de la síntesis de zeolitas con el ADE<sup>329</sup>. Mediante la optimización de las interacciones zeolita-ADE, es factible llevar la síntesis hacia la zeolita que ofrece una mejor estabilidad energética<sup>330-334</sup>. Estas estimaciones funcionarán mucho mejor en zeolitas de puro sílice, donde la localización de los átomos de aluminio no supondrá otra variable adicional a calcular para averiguar las interacciones energéticas zeolita-ADE. Esto implica la ausencia de contra-aniones para neutralizar la carga del ADE que es usualmente positiva. Obteniendo las zeolitas en puro sílice mediante la ruta fluorada también favorecerá el no tener en cuenta otros factores que afectarían como los defectos en la síntesis. Cabe la posibilidad que exista una competencia entre las posibles

zeolitas que sinteticen con un ADE determinado ofreciendo unos valores energéticos similares<sup>334,335</sup> teniendo que determinar en estos casos otros factores, como la distribución de los átomos de aluminio<sup>336</sup>, que contribuyan a obtener la zeolita final. A día de hoy, entender estas interacciones desde el punto de vista computacional continúan siendo un reto.

Los microporos de las zeolitas pueden ser formados selectivamente durante la síntesis, utilizando la presencia de moléculas orgánicas (ADEO), que guían la síntesis de la zeolita a una arquitectura de microporos donde encajan los ADE en la forma del microporo y la selección de estos ADE era realizada por el método de prueba y error, basándose en la intuición. Barrer y Denny<sup>337</sup> introdujeron el uso de estos ADE como una forma de establecer fases específicas así como incrementar la relación de formación. En la década de los 90 se mostró que usando técnicas de modelado podía ser elegido el ADE para llegar a la síntesis deseada. Se comenzó usando los métodos de minimización estándar<sup>338,339</sup>, empleando los potenciales interatómicos para modelar las interacciones entre el ADE y zeolita. Los cálculos obtenidos llevaban a 3 conclusiones:

- El ADE observado más efectivo experimentalmente, es el que ha obtenido una estabilización energética más negativa en los cálculos realizados. Teniendo en cuenta las interacciones energéticas inter-moleculares: zeolita-ADE y ADE-ADE.
- Las interacciones ADE-ADE pueden tener una influencia importante en la eficacia del ADE.
- Los métodos de modelado pueden predecir con exactitud los lugares ocupados por el ADE en los poros de la zeolita, ya que, los datos experimentales de difracción están accesibles y los cálculos experimentales y teóricos concuerdan.

De esta forma un abanico de los ADE candidatos pueden ser filtrados usando cálculos no costosos en tiempo, computacionalmente hablando y permitir seleccionar el ADE óptimo para una síntesis en particular. El grupo de trabajo de Willock, desarrolló<sup>340</sup> un nuevo software llamado ZEBEDDE (ZEolites By Evolutionary De novo DEsign), adaptado del diseño de medicamentos para el diseño de zeolitas con los ADE, donde es identificada una molécula con el acople óptimo al lugar receptor. En el diseño del ADE, el mismo tiene que estar optimizado para la interacción con la energía reticular del lugar de destino. El campo del diseño de medicamentos desarrolló procedimientos para hacer crecer las moléculas dentro del lugar receptor. El procedimiento que desarrolló el grupo de Willock<sup>340</sup>, comenzaba con una molécula 'semilla' a la cual le eran aplicados diferentes grupos funcionales: rotación de enlaces, traslación y minimización energética, hasta que el ADE o los ADE óptimos eran generados. Usando el programa ZEBEDDE fueron obtenidos nuevos ADEO: como 4-piperidina para la zeolita DAF-5 (CHA)<sup>329</sup> y 2 Metilciclohexilamina para la zeolita DAF-4 (LEV)<sup>341</sup>. El inconveniente que presenta este software es en la síntesis de los componentes generados, aunque los nuevos ADEO son generados químicamente de forma correcta, puede resultar muy difícil sintetizarlos en laboratorio.

La inclusión del germanio en el gel de silicato tanto en medio fluoruro como en hidróxido, sintetizó nuevas estructuras de zeolitas. Al ser tetravalente el germanio puede ser sustituido por el silicio sin añadir cargas en la estructura de la zeolita, esto junto con los pequeños ángulos que forman los T-O-T, favorecen la formación de anillos dobles de 4 (D4R) y que aparecen en las zeolitas de puro sílice sintetizadas en medio fluoruro, descubriéndose germano-silicatos como: IM-10<sup>342</sup> (UOZ), ITQ-17 (BEC), IM-12<sup>343</sup> (UTL), ITQ-15<sup>344</sup> (UTL), ITQ-21<sup>345</sup>; ITQ-22 (IWW)<sup>346</sup>, ITQ-24<sup>347</sup> (IWR) e ITQ-33<sup>355</sup> (ITT). En estos materiales anteriores, la preferencia del germanio es ubicarse en las unidades D4R. En 2008, la publicación realizada por Deem, Zones y colaboradores<sup>348</sup>, utilizando el germanio en la síntesis, dio como resultado la zeolita SSZ-77 (SVV), empleando para resolver la estructura de la zeolita una simulación computacional de multi-etapa Monte-Carlo, con el programa ZEFSAII<sup>349</sup>.

#### 1.4.4.5 Algoritmos de optimización y minimización.

Los algoritmos de optimización y minimización tienen el cometido de averiguar la energía interna mínima total de un sistema molecular y saber encontrar su estructura conformada según el material presente. Esta es una tarea retadora, no estando garantizado el éxito del resultado, los diferentes algoritmos usados en el modelado de silicatos son citados en los siguientes subapartados:

- **DLS.** Este sería el primer modelo de optimización, donde R es la función residual ( $\alpha$ ),  $D_j$  es la distancia o longitud del enlace atómico y  $W_j$  el factor de ponderación, que es minimizado por el método de los mínimos cuadrados. La función residual ( $\alpha$ ), es el mínimo que mejor encaja en el conjunto de distancias precalculadas. Una característica útil de los mínimos cuadrados es que las estructuras de referencia y la topología puede usarse para generar el conjunto de distancias precalculadas. Los factores de ponderación ( $W_j$ ), son usados en las diferentes longitudes de enlace para permitir variar los grados de amplitud, modificando la distancia usada para ajustar la simetría. Una opción para elegir el factor de ponderación, podría ser, según la fuerza del enlace<sup>350</sup>. Las limitaciones del método DLS afloran cuando existen grandes diferencias en los ángulos formados entre T-O-T, esta característica<sup>351</sup> puede ser utilizado para descartar estructuras hipotéticas al no poder ser optimizadas. La metodología DLS fue desarrollada por Christian Baerlocher y sus colaboradores<sup>352</sup>, creándose la posibilidad de ser considerada como un campo de fuerza de interacción y es especialmente ventajosa en cristales muy pequeños o muestras no puras:

$$R = \sum_j W_j^2 (D_j^{inicial} - D_j^{precalculado})^2 \quad (\alpha)$$

- **BFGS**<sup>364,365,367,368</sup> (Broyden – Fletcher – Goldfarb - Shanno). Este algoritmo es uno de los más eficientes y el usado por defecto. De una forma práctica, inicializa la matriz Hessiana realizando una inversión exacta de la segunda derivada<sup>353</sup>.

- **Cálculo electrostático.** El enfoque teórico más simple, es calculando la contribución estática total a la energía reticular y el potencial de Madelung individualmente, en cada lugar del cristal. El valor  $E_i$  ( $\beta$ ) del último potencial en el lugar 'i' es dado por:

$$E_i = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (\beta)$$

La suma es sobre todos los iones de carga  $q_j$  en el cristal,  $r_{ij}$ , es la separación entre los iones 'j' y los iones 'i'. La contribución electrostática a la energía reticular ( $\gamma$ ) es dada por:

$$E_L^{elec} = \frac{1}{2} \sum_i q_i E_i \quad (\gamma)$$

Donde la suma es la de todos los iones en la celda unidad. Realizando los sumatorios en la ecuación ( $\beta$ ), en el espacio real, la serie converge lentamente<sup>354</sup>.

El coste computacional de los sumatorios electrostáticos ha llevado a la búsqueda de métodos aproximados<sup>355</sup>, aunque con el continuo aumento del rendimiento computacional de los ordenadores actuales, esto ya no es un problema, siendo posible realizar en su totalidad cálculos energéticos electrostáticos de grandes celdas unidad, aunque estos cálculos de energía electrostática quedan limitados, siendo necesaria la inclusión de la representación de las fuerzas débiles.

Todos estos aspectos a tener en cuenta, serán estudiados desde un punto de vista químico-computacional, sugiriendo los ADE lo más específicos posibles para la síntesis de zeolitas con nuevas aplicaciones industriales.

#### 1.4.4.6 Metodología empleada en la tesis.

Los cálculos en las publicaciones presentadas en esta tesis han sido realizados con el programa Gulp<sup>293,313,353</sup>.

El método Monte Carlo (MC) usa la probabilidad relativa de visitar los puntos necesarios según la configuración espacial y no utiliza la probabilidad absoluta. Los movimientos sobre la molécula son la traslación, rotación y torsión, el cual puede ser aceptado o rechazado por la regla, cambiando al nuevo estado o siendo el nuevo estado igual al anterior, respectivamente. En MC, la diferencia de energía usada en los movimientos de partículas, únicamente es calculada para los átomos implicados en dicho movimiento. La ventaja de MC radica en que la mayoría de los movimientos, solamente es necesario evaluar la energía de los implicados. Existe una extensa bibliografía sobre los aspectos prácticos<sup>356</sup>, computacionales y los algoritmos usados con este método<sup>233,237,357,358</sup>.

##### 1.4.4.6.1 Metodología utilizada en el filtrado computacional del agente director de estructura para la síntesis de la zeolita ITE en puro sílice.

Para la primera publicación, el potencial interatómico usado es el del grupo de trabajo de Ghysels<sup>359</sup>, siendo usado para zeolitas y SAPOs, sin usar el modelo core-shell<sup>296</sup>, comportándose de forma eficiente, desde un punto de vista

computacional, siendo una media de cinco veces más rápido que el modelo core-shell. Para las interacciones zeolita-ADE, el potencial interatómico elegido fue el del grupo de trabajo de Kiselev<sup>325</sup>, cuyos parámetros se tomaron de Catlow<sup>360</sup>.

Las interacciones ADE intramoleculares fueron consideradas conforme a una versión simplificada del potencial interatómico de Oie<sup>361</sup>, que es utilizado extensivamente en nuestro grupo<sup>362</sup>. Este potencial interatómico, reúne las condiciones de simplicidad, número pequeño de simples ecuaciones para describir los términos energéticos, haciendo posible de forma general, ser aplicados con exactitud a un gran número de moléculas orgánicas.

Desde una configuración válida guardada, un segundo conjunto de algoritmos comienza eligiendo la conformación de estabilización energética mínima y realizando una minimización de la energía reticular<sup>363</sup> (en inglés, LEM), limitado a 60 ciclos, a presión constante, permitiendo que los parámetros de la celda sean optimizados con el objetivo de mejorar tanto como sea posible la ubicación de la molécula ADE en el microporo de la zeolita. Desde la geometría optimizada, el componente de Van der Waals de la interacción zeolita-ADE es calculado y dado como un único parámetro para evaluar la idoneidad de la molécula ADE en una zeolita. Las energías de interacción calculadas aquí deberían ser equivalentes a las calculadas usando dinámica molecular<sup>549</sup>, ya que, después de nuestro procedimiento de optimización geométrica se aplicó un muestreo con el algoritmo de MC. La técnica BFGS es utilizada en el sistema de minimización de la celda.

#### 1.4.4.6.2 Procedimiento aplicado en la selectividad de zeolita usando un mismo ADE en medio hidróxido y fluoruro.

En esta publicación, el programa zeoTsdA ha sido actualizado, permitiendo tratar además de los modelos de puro silice<sup>366</sup> los que contienen fluoruro.

La combinación usada de LEM-MC en zeoTsdA más el esquema de descomposición energética permite obtener las contribuciones y la energía total de zeolita-ADE, en ausencia y presencia de fluoruro.

Se asigna el correspondiente tipo de átomo (para C, N, P, H) según una versión simplificada de los potenciales interatómicos de Oie<sup>319</sup>, siendo ampliamente utilizado en el grupo de trabajo de Sastre<sup>362</sup>. Este potencial interatómico comparte las condiciones de: simplicidad, la descripción de los términos energéticos es mediante un pequeño número de ecuaciones sencillas, genéricas y precisas donde puede ser aplicado a un gran número de moléculas orgánicas, ofreciendo geometrías optimizadas con exactitud razonable.

El potencial interatómico utilizado para la zeolita fue el del grupo de trabajo de Ghysels<sup>359</sup>, es una nueva parametrización que puede usarse generalmente para zeolitas y SAPOs, sin usar el modelo core-shell, en consecuencia, eficiente, desde el aspecto computacional. Para las interacciones zeo-ADE, el potencial interatómico elegido fue el de Kiselev<sup>325</sup>, cuyos parámetros fueron tomados de Catlow<sup>360</sup>.

La optimización geométrica fue realizada usando Gulp<sup>293,313</sup> con el método Ewald para la suma de las interacciones Coulombicas de largo alcance. La técnica BFGS se utilizó en la minimización del esquema de la celda. Se realizó una completa optimización de todos los átomos del sistema (zeolita+ADE+F o zeolita+ADE), así como la optimización de los parámetros de la celda unidad.

#### 1.4.4.6.3 Disciplina empleada en el aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas.

Para realizar el análisis energético de los potenciales interatómicos de las zeolitas de aluminosilicatos, se realizaron cálculos con la teoría funcional de la densidad (en inglés, DFT), usando el programa CASTEP<sup>369</sup>. Los potenciales interatómicos, en los pares zeo-ADEO con la distribución más estable del aluminio, se hicieron con la aproximación del gradiente Perdew-Burke-Ernzerhof, PBEsol<sup>370</sup>. Las coordenadas atómicas y los parámetros de la celda fueron optimizados con una versión<sup>371</sup> optimizada del algoritmo BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), para el programa CASTEP. Para las correcciones de dispersión se empleó el esquema TS<sup>372</sup> (de Tkatchenko y Scheffler).

#### 1.4.5 Conversión de estructuras existentes.

La estabilidad de las estructuras de las capas y la interacción entre capas consecutivas es de vital importancia. En el mecanismo de ensamblar-desensamblar-organizar-reensamblar (en inglés, ADOR<sup>373-375</sup>), para convertir la zeolita UTL a zeolita OKO, las capas son organizadas y después reensambladas en la estructura final, usando varios métodos computacionales<sup>376</sup>. Aplicando el protocolo ADOR y la investigación computacional, han podido ser halladas<sup>377</sup> otras zeolitas hipotéticas partiendo de las zeolitas IWW, IWV, IWR, ITR e ITH. Existen otros estudios computacionales focalizados en la interconversión de zeolitas basados en capas de zeolitas de dos dimensiones<sup>374,378,379</sup>.

En un principio los métodos computacionales realizaban cálculos en grupo con optimizaciones periódicas de DFT, posteriormente, estos procedimientos se extendieron usando cálculos de frecuencia periódica para añadir los efectos de la temperatura a la estructura. Además de DFT, se usaron también los potenciales interatómicos clásicos para proporcionar un análisis flexible a la estructura. Hay que señalar, la importancia de la posición de los átomos de germanio en la estructura del material del que se parte, ya que, es de gran importancia para esta conversión. La síntesis de zeolitas conteniendo estructuras de D4R depende principalmente de la presencia de germanio (Ge) en la mezcla de síntesis, siendo demostrado teóricamente en varios estudios realizados<sup>308,380</sup>.

Sastre y su grupo<sup>202</sup>, encontraron una correlación lineal entre el ángulo Si-O-Ge y la energía de las estructuras de las zeolitas AST, ASV, BEA, BEC, ISV y LTA, utilizando un enfoque de potenciales interatómicos. Los ángulos agudos entre Si-O-Ge, favorecen energéticamente, siendo explicada la preferencia de la inclusión del átomo de Ge en los D4R. Kamakoti y su grupo de trabajo, usaron los cálculos de DFT para demostrar no solo para la zeolita BEC, que el germanio es más estable, sino que, además es agrupado en D4R<sup>307,381</sup>.

#### 1.4.6 Materiales diseñados mediante inteligencia artificial.

Un objetivo clave para la química computacional, es el poder diseñar una nueva zeolita o material basado en la misma para un uso específico, por lo tanto, es necesario entender en términos generales, por qué hasta ahora sólo se ha conseguido sintetizar una pequeña proporción de zeolitas hipotéticas.

##### 1.4.6.1 Zeolitas.

Modelando las propiedades de la zeolita<sup>382</sup>, se produce una base de datos de estructuras de zeolitas potenciales. Esta base de datos<sup>61,383</sup>, puede ser filtrada para identificar zeolitas hipotéticas con propiedades particulares, por ejemplo: volumen de poro, área de superficie interna, accesibilidad de moléculas de ciertas dimensiones, posición del átomo central que forma parte del tetraedro y unidades de construcción. De esta forma es más fácil predecir nuevas topologías mediante la unión de las unidades de construcción con un ordenamiento diferente.

El proceso de generar zeolitas hipotéticas es muy costoso en el tiempo, teniendo que tener en cuenta diferentes factores como: la densidad estructural; la geometría de los enlaces; recolocación de los átomos desde sus posiciones iniciales para formar estructuras de zeolitas factibles; etc. Todo ello en concordancia con observaciones experimentales. Debido al avance en la potencia de cálculo de los equipos informáticos, es posible la aplicación de otras técnicas basadas, por ejemplo, en el método de Monte Carlo, aplicado desde hace décadas y los algoritmos genéticos que no sólo evalúan si el individuo cumple con las restricciones para ser zeolita, sino también para mejorar los diferentes pasos de la ejecución del algoritmo genético.

Hay diferentes algoritmos genéticos para evaluar las estructuras de las zeolitas, basados en:

- La zona de exclusión, donde no pueden existir átomos en una parte del espacio 3D.
- Si la estructura de la zeolita planteada es factible termo-dinámicamente hablando.
- Tener en cuenta las posiciones Wyckoff, ya que, son finitas en cada espacio grupal<sup>384</sup>.

Otra forma de clasificación puede ser mediante la teoría de grafos, donde el término 'red' es usado para referenciar un grafo simple conectado de forma periódica<sup>385</sup>, siendo posible, por ejemplo, encontrar haciendo uso de diferentes parámetros de búsqueda, tipos de grafos en la base de datos de RCSR<sup>386</sup>. En la base de datos de Yi Li y Jihong Yu<sup>387</sup>, de estructuras cristalinas de aluminio-fosfatos, también permite la búsqueda por diferentes parámetros.

El primer intento documentado de una zeolita hipotética fue en 1989, por Deem y Newsam, usando el método Monte Carlo<sup>388</sup>, obteniendo alrededor de 2000 nuevas zeolitas<sup>389</sup>. Posteriormente, Treacy, Randall y colaboradores, describieron un método computacional que generaba estructuras tetraédricas conectadas, comprobando todas las combinaciones de átomos conectados y si pertenecían a grupos espaciales cristalográficos<sup>390</sup>, haciendo posible generar una serie de estructuras mediante restricciones de simetría. El grupo de trabajo de Deem<sup>391-393</sup>, usó el programa de reconocimiento simulado ZEFSA-II<sup>349</sup>,

concebido inicialmente para la resolución de estructuras de zeolitas, para generar y refinar alrededor de 2.5 millones de estructuras de zeolitas. La descripción más detallada de los métodos anteriores puede ser encontrada en la publicación de Li y Yu<sup>89</sup>. Desde entonces, millones de razonables estructuras de hipotéticas zeolitas han sido generadas computacionalmente<sup>61,383,391,394</sup>.

Otro enfoque de idea para abordar la problemática de la generación de nuevas zeolitas sería usando la teoría del mosaico (en inglés, tiling theory) que aprovecha el hecho de que las zeolitas pueden ser representadas como baldosas rellenas de espacio de poliedros. Para tal fin, existen diferentes programas para analizar la topología de las estructuras:

- TOPOS<sup>395</sup>, analiza y simplifica grupos complejos, asignando la topología de red resultante según la simbología propuesta por RCSR<sup>386</sup> (Reticular Chemistry Structure Resource).
- Systre<sup>396</sup>, determina la simetría de la red y de esta forma averigua si es una red conocida.
- ToposPro<sup>397</sup>, fue concebido para analizar las distancias y los ángulos de los enlaces, además de la secuencia de coordinación, siendo posible su uso en la web<sup>61</sup>.

Delgado Friedrichs y su equipo de trabajo<sup>398</sup>, demostró que todos los espacios mosaicos podían ser generados por un número dado de nodos tetraédricos único, por ejemplo, un nodo es donde cuatro aristas de mosaico coinciden en cada vértice. Esto, plantea la posibilidad de generar topologías de zeolitas hipotéticas dentro de unos límites definidos. El gráfico generado, sería convertido a una estructura de zeolita, mediante una optimización del posicionamiento de los átomos de silicio y oxígeno, usando un método de potenciales interatómicos<sup>398-402</sup>, conteniendo las zeolitas generadas unas estructuras energéticas factibles. La mayoría de los trabajos realizados son con la estructura hipotética de la zeolita en puro sílice, aunque también el modelado en distribuciones de aluminio es realizado para predecir las propiedades de absorción de los materiales, pudiendo usar como ejemplo, el procedimiento usado por el grupo de trabajo de García-Pérez<sup>393</sup>.

La medida basada en la energía reticular no es suficiente como criterio de discriminación, existen muchas estructuras hipotéticas que aparentemente son factibles con una energía reticular de  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$  de cuarzo, siendo calculado por el método de potencial interatómico SLC<sup>296</sup>, sin embargo, muchas de estas características estructurales no se encuentran entre las conocidas zeolitas sintetizadas, por ejemplo, entre las 260 estructuras encontradas en la base de datos de estructuras de zeolitas de la IZA<sup>22</sup>. Zwiijnenburg y su grupo de trabajo<sup>403</sup>, correlaciona la energía reticular calculada de los materiales, con el grado de distorsión de los tetraedros  $\text{TO}_4$  ideales en una geometría optimizada. Las zeolitas sintetizadas, especialmente las de alto contenido en sílice, tienen una geometría tetraédrica muy regular, con una ligera distorsión en la geometría de enlace que afecta a la energía de una forma muy sutil. El estudio de esta geometría local fue profundizado por Li y su grupo de trabajo, que propuso el criterio de las distancias interatómicas locales (en inglés, LID<sup>404</sup>), que se basaba en las correlaciones observadas entre la geometría intra tetraédrica (las distancias entre los átomos de T-O y O-O), así como las distancias entre T-T.

Estos condicionantes servirían para disminuir el conjunto de zeolitas hipotéticas que podrían ser factibles para una síntesis.

La flexibilidad es otra propiedad clave de las estructuras de zeolitas, debido a la poca flexibilidad en la geometría de los tetraedros  $TO_4$ , por lo menos en los  $SiO_4$ , las dinámicas de las estructuras son descritas tradicionalmente en términos de modos de unidades rígidas (en inglés, RUM), en los cuales los tetraedros son considerados en términos de rigidez. Los átomos compartidos de oxígeno actúan como bisagras y la variación de los ángulos T-O-T caracterizan la flexibilidad de la estructura de zeolita. El grupo de Sartbaeva<sup>405</sup>, descubrió usando el modelo RUM, que muchas estructuras mostraban una ‘ventana’ o margen de flexibilidad, un rango de densidad sobre el cual la estructura puede darse mientras permanece toda la conectividad de los enlaces y sin distorsionar ninguna de las coordenadas tetraédricas. El grupo de trabajo de Treacy<sup>406</sup>, extendió este estudio, encontrando que esta ventana de flexibilidad es encontrada en todas las zeolitas sintetizadas, siendo el margen de entre un 10% y un 20% de la geometría ideal, pudiendo llegar a ser mayor en algunos casos. En estas simulaciones, la energía no está contemplada y es un factor importante para poder acceder a muchas de las configuraciones posibles dentro de la ventana de flexibilidad, así como tener un gran espacio para la formación de la zeolita, donde la entropía es una característica clave. Por otro lado, la flexibilidad, podría tener un papel relevante en el estado de nucleación, donde es importante que los ADE sean ‘acomodados’. Otros estudios realizados de zeolitas hipotéticas<sup>407</sup>, encuentran que las estructuras flexibles tienden a compartir otros términos como: área de superficie interna, volumen de poro y accesibilidad. Parece ser que este tipo de flexibilidad, es inherente a la topología de red atómica de la zeolita y es una propiedad fundamental de las estructuras de zeolitas, no siendo sintetizables las zeolitas que no cumplan esta característica.

Blatow y sus compañeros de trabajo<sup>408</sup>, han arrojado luz sobre el área de flexibilidad de las zeolitas utilizando el concepto de ‘mosaico’ (tiling). Las baldosas representan un enorme rango de poliedros, desde enormes estructuras de cajas a pequeñas unidades de construcción como un cubo, o un prisma hexagonal. Blatov y su grupo de trabajo<sup>408</sup>, ha analizado el ‘mosaico’ y ha propuesto un modelo alternativo basado en unidades de construcción naturales (en inglés, NBU). Estas formas son un grupo mucho más restrictivo de pequeñas cajas y unidades, de las cuales la mayoría de las estructuras sintetizadas pueden ser descompuestas en una combinación de NBUs y pequeños anillos. Como en el caso de las SBUs<sup>22</sup> de la zeolita pero distinto del mosaico natural, las NBUs no comparten T-átomos y por lo tanto son conceptualmente ‘unidades de construcción’ (Ilustración 15).

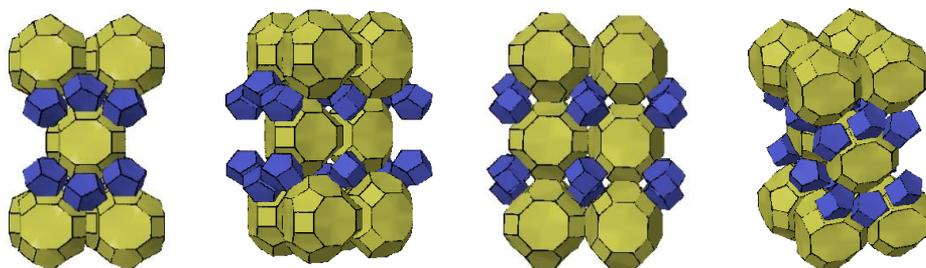


Ilustración 15. Zeolita ITE representada mediante NBUs<sup>22</sup>.

El concepto de NBUs tiene mucho potencial, ya que, proporciona un enlace directo entre el mecanismo sintético y la topología de la zeolita, proporcionando otro criterio de factibilidad.

#### 1.4.6.2 Agente Director de Estructura (ADE).

Para conseguir sintetizar zeolitas mediante algoritmos genéticos se utilizan procedimientos de síntesis de los ADEO. A partir del 2013, el grupo de trabajo de Deem<sup>331</sup>, tomó el enfoque que puede darse para encontrar un ADE apropiado para sintetizar la estructura de una zeolita, mediante la maximización de una función objetivo<sup>409-411</sup>, es decir, un átomo o grupo molecular es añadido a la molécula principal para conseguir una estabilidad energética más beneficiosa, considerando posteriormente esta población generada<sup>411-413</sup>. Cada molécula creada puede crecer o variar su estructura con otra molécula de la población. Para coordinar la evolución de los individuos en la población son usados los algoritmos genéticos<sup>414,415</sup>, aunque un gran problema aparece con este nuevo diseño de algoritmos, que es la accesibilidad a los componentes generados y poder conectar los enlaces atómicos o fragmentos químicos de una manera correcta, químicamente. Estas moléculas resultantes son muy difíciles de sintetizar<sup>340,416</sup> y para poder hacer un uso más eficiente de este tipo de algoritmos, se tiene en cuenta en el propio algoritmo genético la opción de que sea posible realizar la síntesis química del componente diseñado. Para ello, las moléculas son generadas junto a una ruta sintética de elementos precursores disponibles (librería) y necesarios para hacer factible la síntesis para obtener la molécula. De esta forma, son aplicadas reacciones químicas a una librería de componentes disponibles comercialmente, para generar los nuevos ADE<sup>417</sup>. Estos nuevos ADE son catalogados según la estabilidad energética que ofrecen y los que mejores valores obtienen (objetivo), son conservados y modificados para realizar más mejoras sobre ellos mediante la aplicación de esta técnica<sup>331</sup> de nuevo. Esta nueva forma de trabajo (Ilustración 16), predijo nuevos ADEO para la síntesis en puro sílice de la zeolitas RTH<sup>418</sup>, STW<sup>330</sup> y las zeolitas de aluminosilicatos AEI<sup>332</sup> y SFW<sup>334</sup>.

El grupo de trabajo de Sastre<sup>419</sup>, adquirió una nueva perspectiva que incorporaba una toma de decisiones y un ensamblado automatizado de los ADE en las zeolitas, pudiendo analizar automáticamente las interacciones de Van der Waals en un gran número de zeolitas y los ADE.

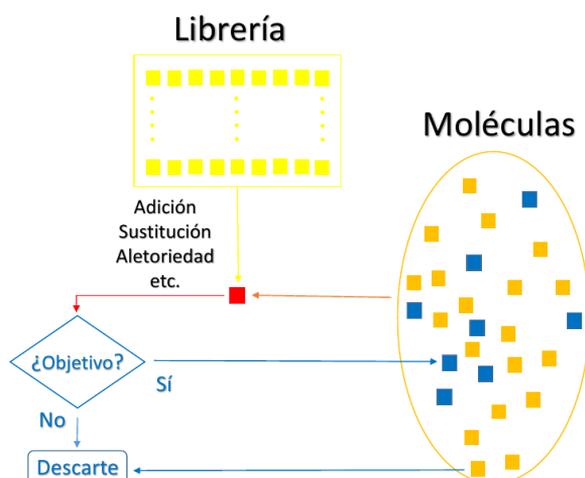


Ilustración 16. Metodología del algoritmo genético del grupo de trabajo de Deem<sup>331</sup>.

Existe otra forma de identificación de los ADEO potenciales, mediante bases de datos con moléculas registradas en formato electrónico, por ejemplo, la base de datos ZINC<sup>420</sup>, que contiene alrededor de 35 millones de componentes conocidos. Todos estos componentes podrían ser filtrados, teóricamente, buscando una estructura objetivo aplicando filtros para eliminar moléculas que son de forma evidente demasiado grandes o demasiado pequeñas para una estructura candidata.

Mediante el uso de los algoritmos genéticos ha sido posible averiguar que ADEO son más adecuados para realizar la síntesis de ciertas zeolitas de una forma económicamente viable, cumpliendo ciertas características como: limitando los grados de torsión, volumen molecular<sup>331</sup>, facilidad en la síntesis para minimizar los costes, estabilidad en las condiciones de reacción de la zeolita y que fuese muy específico. Para tener una apropiada escala económica de los ADE, tienen que estar fácilmente disponibles, el número de pasos sintéticos estar limitado a tres y tiene que ser viable una alta producción en cada paso<sup>334</sup>. Los algoritmos genéticos también han sido utilizados en mejorar teóricamente la síntesis de zeolitas existentes<sup>421</sup>, así como el estudio del menor aporte energético para la captura, transporte y almacenamiento, por ejemplo del CO<sub>2</sub>, identificando las zeolitas teóricas y existentes que necesitan menor aporte energético para almacenar el CO<sub>2</sub>. Este aporte energético contempla: la energía necesaria para capturar este CO<sub>2</sub> y la compresión del mismo para transportarlo<sup>422</sup>.

Los distintos algoritmos genéticos tienen diferentes criterios a evaluar en conjunto, para encontrar zeolitas teóricas factibles de sintetizar, en una función llamada 'fitness':

- La distancia de los vecinos a la estructura tetraédrica de átomos, porosidad y dimensión del canal<sup>423</sup>. Partiendo de 300.000 estructuras candidatas, resultaron zeolitas viables 70.
- Cumpliendo parámetros como las posiciones Wyckoff, ya que, son finitas en cada espacio y cumpliendo las operaciones de simetría, sobre todo, de la formación de material continuo, donde el átomo interior del tetraedro esté 'centrado' con respecto al resto de átomos a los que está enlazado para que de esta forma continúe en la población de candidatos a considerar<sup>424</sup>.
- Tras la aplicación del criterio LID<sup>404</sup> (distancia interatómica local), se propone un nuevo criterio para catalogar zeolitas teóricas como factibles y es tener en cuenta el rango de ángulos que forman entre si los átomos en el interior del tetraedro (coordinación tetraédrica) con el átomo interno de los tetraedros vecinos (criterio del tetraedro). Este valor depende del tamaño del anillo al cual pertenecen los mismos. Cumpliendo estos criterios la estructura sería factible con aluminosilicatos<sup>286</sup>. Los criterios de energías de Van der Waals y de Coulomb no son tan apropiados para definir la topología basada en una zeolita como el criterio del tetraedro.
- Controlando el tamaño de la población de zeolitas generada, selecciona las que mejor cumplen los parámetros de: filtrado, densidad, celda y simetría de la zeolita, siendo encontradas zeolitas como LTA, AEI, ITW,

además de otras conocidas, pero también siete nuevas estructuras teóricas han confirmado el criterio energético y estructural<sup>425</sup>.

- La síntesis de zeolitas con un ADEO seleccionado, de entre más de 65000 ADE comerciales, utilizando 84 reacciones catalogadas. Creando generaciones de componentes que van mejorando la estabilidad energética. De esta forma no sólo se sabe el componente que mejora la estabilidad energética, sino también la ruta sintética para conseguirlo<sup>332</sup>.

Estos valores contemplan unos índices que tengan la función de pesos, a la hora de darle más o menos importancia a los valores dados y así, valorar una suma de probabilidades.

Otros estudios han sido realizados desde entonces en el grupo de trabajo de Sastre, entre ellos el programa llamado zeoT<sub>sda</sub><sup>419</sup>, su labor es realizar la tarea del ensamblado automatizado de los ADEO en las zeolitas y la toma de decisiones de una manera simple. Únicamente, es necesario el conjunto de ficheros que contiene la información de la celda unidad de la zeolita y los ficheros que contienen las moléculas ADEO. Utilizando estas dos entradas de ficheros, zeolita y ADEO, el programa calcula la geometría y los tipos de átomos ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) para: el C (carbono), N (nitrógeno), P (fósforo) y de la molécula ADEO, usando una versión simplificada de los potenciales interatómicos usados por el grupo de trabajo de Oie<sup>361</sup>, utilizados en gran medida en el grupo de trabajo de Sastre<sup>362</sup>. Este potencial interatómico satisface las condiciones de simplicidad y precisión. Los colaboradores de Sastre, también utilizaron nuevos algoritmos<sup>328</sup>, que se basan en la topología molecular (en inglés, MT). Combinando estas técnicas con grandes bases de datos, que contengan moléculas orgánicas aplicadas a zeolitas con tamaños de poro tridimensional parecidos. En este caso se utilizaron las zeolitas BEA, BEC e ISV, con la intención de encontrar nuevos ADE que sintetizaran estas zeolitas específicamente. Este conjunto de ADE que sintetizaban y otros que no sintetizaban este grupo de zeolitas, se recopilaron de la literatura para servir como 'entrenamiento' para el algoritmo genético. Empleando las predicciones resultantes del algoritmo de topología molecular en secuencia, se evaluaron los ADE en los microporos de las zeolitas objetivo, mediante una combinación de cálculos basados en Monte Carlo y minimización de energía reticular, utilizando el programa Gulp<sup>313</sup>. Esta forma de abordar el problema mediante un análisis topológico de los descriptores y prescindir de realizar el análisis en 3D de las moléculas hizo pionero este trabajo. La filosofía principal del programa Gulp es aglutinar muchas de las utilidades necesarias para la simulación del estado sólido en un mismo programa, haciendo hincapié en los métodos dinámicos, intentando que su uso sea lo más simple posible. Mencionar que existen otros programas que comparten la misma filosofía como pueden ser: METASIDE de Parker y su equipo de trabajo<sup>426</sup> y SHELL del grupo de trabajo de Allan<sup>427</sup>.

Existe una gran variedad de estudios basados en la simulación computacional sobre la síntesis de zeolitas<sup>329,340,428,429</sup>, existiendo diferentes metodologías a aplicar en la química computacional, así como combinaciones entre las mismas<sup>330,430-432</sup>. Con los algoritmos de inteligencia artificial (en inglés, AI) que sintetizan los datos existentes para producir modelos predictivos, son una visión del resurgimiento en la ciencia molecular y de materiales, gracias a las

posibilidades de tratar gran cantidad de datos<sup>433</sup>. Como ejemplos pueden incluirse algoritmos para el tratamiento de la química cuántica<sup>434</sup>, química retrosintética<sup>435</sup> y el diseño de nuevas moléculas<sup>436,437</sup>. Una vez el algoritmo de AI ha sido entrenado, es posible abordar problemas de una gran envergadura.

Es necesario señalar que también es posible la síntesis de zeolitas sin la presencia de los ADE, optimizando todas las interacciones en las cuales los ADE no juegan un papel primordial<sup>438</sup>, mediante el 'sembrado' o dopaje de cristales zeolíticos específicos que contienen características comunes con la zeolita objetivo<sup>439-441</sup>, a través de la adición de pequeñas cantidades de la zeolita deseada en la síntesis, normalmente antes del tratamiento hidrotérmico para conseguir el tipo de zeolita objetivo y controlar el tamaño final del cristal<sup>442-445,445-449,449,450</sup>.

Existen otro tipo de algoritmos genéticos que se basan en:

- La zona de exclusión, donde no pueden existir átomos en cierta parte del espacio tridimensional, utilizando el algoritmo genético llamado Ezs<sup>451</sup>(en inglés, Exclusion Zones), basado en un trabajo realizado por Woodley y su grupo de trabajo<sup>297</sup> que se centran en las predicciones de densidad de los óxidos inorgánicos y fluoruro.
- El criterio de factibilidad termodinámica, mediante el algoritmo P-GHAZ(en inglés, Parallel Genetic Hybrid Algorithm for Zeolites)<sup>452</sup> que mejora el enfoque que realizó el equipo de Baumes<sup>452</sup>.
- la ofrecida por Argente y Sastre<sup>453</sup>, usando un algoritmo genético llamado zeoGAsolver<sup>384,454</sup>, ayuda a la determinación de las estructuras sintetizadas, mediante criterios de simetría<sup>424</sup>, basados en la penalización de diferentes parámetros como:
  - La tetracoordinación, donde cada tetraedro de la celda unidad tiene cuatro enlaces a otros tetraedros.
  - La coordinación global, determina si el número de conexiones global de todos los átomos tetraedros en la celda unidad pueden ser compensadas.
  - El grupo espacial, la coordinación específica de los átomos tetraédricos que pertenecen a un grupo espacial determinado.
  - La densidad, medida por el número de átomos tetraédricos en la celda unidad.
  - Los ángulos, T-T-T formados por los enlaces entre los átomos tetraédricos de la celda unidad que están en el rango de intervalo deseado.
  - La media de ángulos, formados por los 6 ángulos del tetraedro que están dentro del intervalo buscado.

- La planicidad tetraédrica, el átomo central del tetraedro contemplado está dentro de los 4 tetraedros externos conectados.
- La molecularidad, donde la celda unidad no crea un material continuo, pero forma una molécula.

El uso de los métodos de modelado, es un campo en creciente desarrollo para el estudio de la química estructural de silicatos y aluminosilicatos. Acentuando más este desarrollo por el aumento de la capacidad computacional de los ordenadores de hoy en día y añadiendo el incremento en la sofisticación de los lenguajes de programación, da pie a poder abordar problemas mucho más complejos donde los estudios experimentales son difíciles de realizar.

#### 1.4.7 Mecánica cuántica.

En los últimos años, la investigación de la estructura y los enlaces atómicos en los silicatos ha incrementado el uso de cálculos de mecánica cuántica<sup>455</sup>. En estos trabajos se calcula la energía en función de la geometría de las moléculas, mediante las ecuaciones de Hartree-Fock<sup>456,457</sup>, donde dado un conjunto básico de elementos, serán calculados todos para su resolución. Los conjuntos de bases Gaussianas, son usadas especialmente con las funciones de Slater, que son aproximaciones mediante sumas de funciones Gaussianas<sup>455</sup>. Para moléculas más grandes, las restricciones computacionales animan al uso de métodos aproximados<sup>458,459</sup>, por ejemplo, usando procedimientos semiempíricos que parametrizan ciertos electrones, ignorando otros para el estudio. La necesidad del uso de estos procedimientos semiempíricos va en desuso, debido al incremento de la potencia computacional de los ordenadores. Son destacables en esta disciplina los trabajos en los que son participes Scott Auerbach<sup>460,461,461</sup> y Claudio Zicovich-Wilson<sup>462-465</sup>.

La información producida por los cálculos realizados de mecánica cuántica podría ser clasificada como:

- Propiedades de la estructura. La optimización geométrica puede realizarse de una forma fácil para pequeñas moléculas y los resultados de la longitud de enlace y su ángulo pueden ser comparados con los datos experimentales<sup>466,467</sup>. Estos algoritmos de optimización de la geometría exploran en las proximidades de los valores de la estructura inicial, por el contrario, Gulp explora en posiciones mucho más alejadas de esta estructura inicial y ofrece de esta manera parámetros de red mejor optimizados.
- Enlaces atómicos. La información sobre los enlaces atómicos se pueden obtener mediante los mapas de densidad de electrones, donde puede ser apreciado la 'deformación de la densidad' en el mapa<sup>468</sup>.
- Modelos potenciales interatómicos. Realizando cálculos de las energías totales, como una función geométrica y adecuando los resultados energéticos para analizar las funciones potenciales, que sean válidas para extraer potenciales efectivos<sup>466</sup>, por ejemplo,

potenciales interatómicos en el cuarzo<sup>469</sup>. Esta parte de la mecánica cuántica es la más prometedora y su uso posiblemente irá incrementándose para obtener modelos potenciales interatómicos más exactos. Otro tipo de desarrollo importante es el uso de los cálculos de mecánica cuántica en conjunto, donde el conjunto está rodeado por una matriz de cargas que representan el efecto de enrejado y gracias al uso de estos procedimientos<sup>457,470</sup> son mejorados la exactitud de los resultados.

En definitiva, el uso de procedimientos de mecánica cuántica ofrece una valiosa información, sobre todo desde el punto de vista de los enlaces en silicatos.

El área computacional ha evolucionado enormemente en las últimas décadas, tanto en el desarrollo de la implementación de los algoritmos ('software') como en las plataformas de cálculo ('hardware'). Esto ha permitido avanzar en las técnicas computacionales aplicadas en el modelado de zeolitas. Los métodos computacionales, actualmente consiguen resultados que coinciden con exactitud con los resultados experimentales y con una gran capacidad de predicción, haciendo posible incrementar con facilidad la complejidad del sistema molecular para los métodos de modelado, con lo cual pueden conseguirse unos modelos con gran detalle y realismo. La creciente integración de los diferentes enfoques de modelado, permiten ajustar todo el proceso, como puede ser en la reacción cinética y en el crecimiento del cristal, permitiendo que las estructuras cristalinas puedan organizarse de una forma fácil y con precisión, mediante los métodos basados en la estructura electrónica y los potenciales interatómicos. Las estructuras y la energía de los conjuntos de silicatos pueden calcularse con una gran exactitud.

#### 1.4.8 Mejoras en las plataformas de cálculo.

Con el paso de los años, las mejoras computacionales en el 'software', iban acompañadas con cambios en la teoría o en la implementación de los algoritmos de química computacional, para aprovechar en su totalidad el potencial computacional de las nuevas plataformas<sup>471-473</sup>. Realizando una búsqueda en la web Scopus<sup>474</sup>, sobre las publicaciones que están relacionadas con la química computacional, se puede observar en la Ilustración 17, según la intensidad del color amarillo, los temas más tratados en este ámbito. En la Ilustración 18, puede ser estimado, según la progresión en el tiempo, el contenido de las publicaciones realizadas.

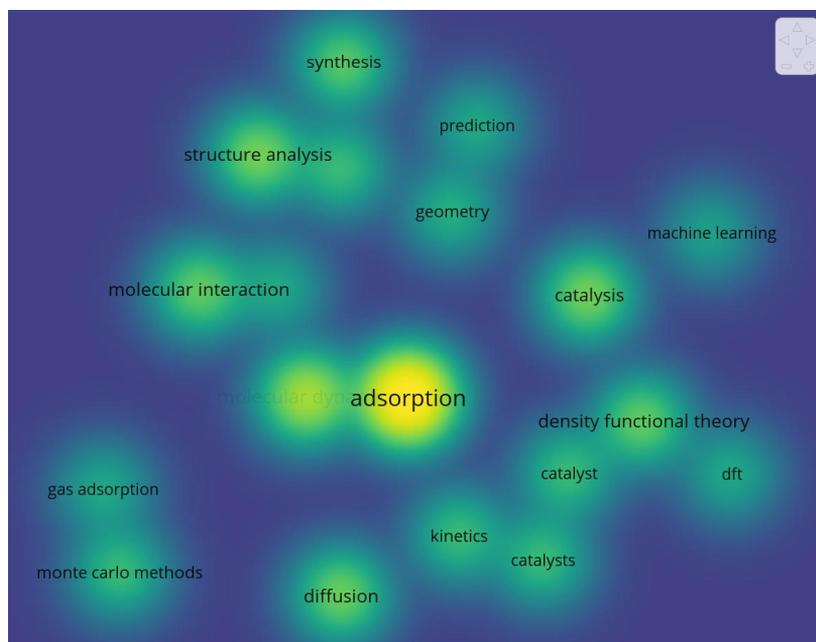


Ilustración 17. **Contenido de las publicaciones realizadas en el campo de la química computacional. La intensidad del color amarillo en la imagen<sup>475</sup>, señala mayor número de publicaciones.**

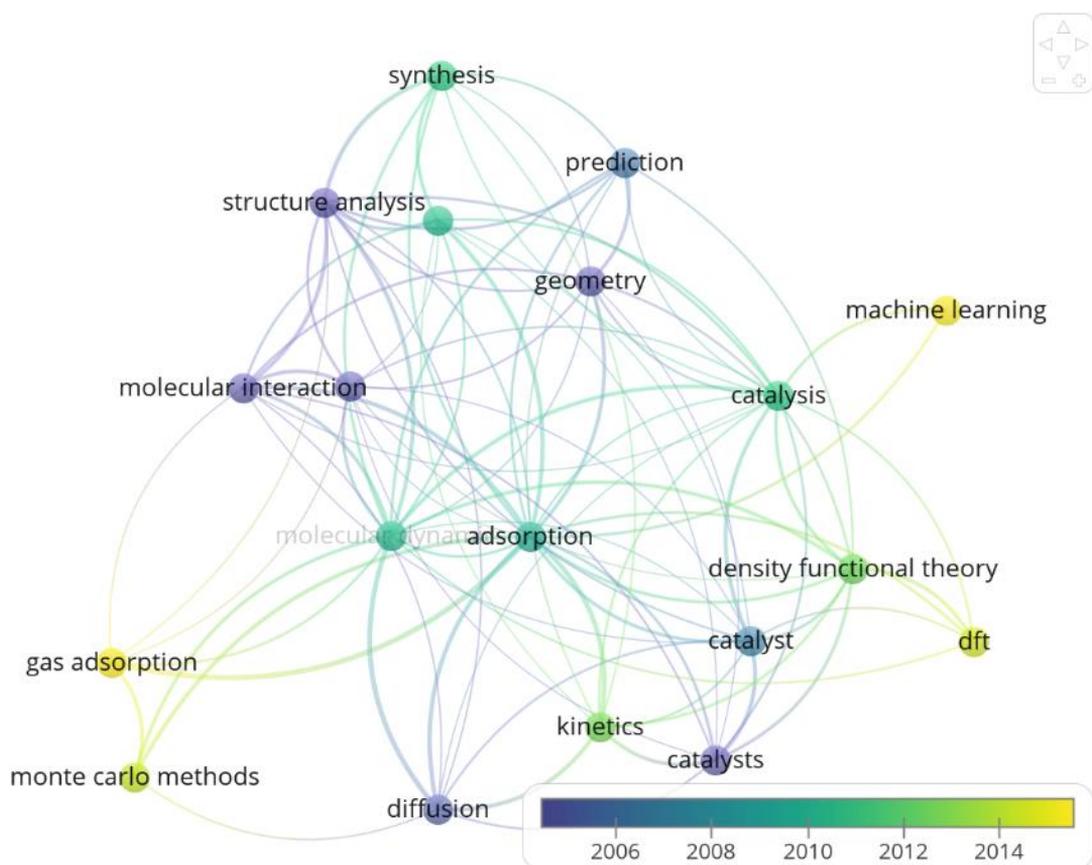


Ilustración 18. **Representación<sup>475</sup> de la progresión en el tiempo del contenido de las publicaciones realizadas en el ámbito de la química computacional.**

### 1.4.8.1 Computación convencional.

Una de las áreas donde la química cuántica ha tenido un gran impacto es en la computación paralela. Este concepto comenzó a finales de la década de 1970 y en 1980 Rolf Seeger demostró en su publicación<sup>476</sup> que utilizando ciertas técnicas era posible paralelizar trabajos, aumentando el rendimiento entre dos y tres veces más con respecto a los usos convencionales. Un gran desarrollador en la década de los 80 de esta tecnología emergente<sup>477</sup> fue Enrico Clementi y su grupo de trabajo, en IBM Kingston. Al respecto sobre este tipo de proyectos, la Unión Europea financia proyectos de computación avanzada a través de PRACE<sup>478</sup>. Como ejemplo de programas de química computacional, que utilizan las plataformas de computación paralela podrían ser señalados NWChem<sup>479</sup>, MPQC<sup>480</sup> o Gulp<sup>313</sup>.

El acceso a la memoria en una plataforma de cálculo, es uno de los cuellos de botella más importantes. Un cuello de botella se refiere a cuando un componente del ordenador (hardware) referencia a otro componente que limita el potencial del resto del hardware, debido a las diferencias en las capacidades máximas de ambos componentes. El cuello de botella no está necesariamente provocado por la calidad o la antigüedad de los componentes, sino por su rendimiento. Los cuellos de botella no se limitan únicamente a los sistemas de gama alta, puesto que el equilibrio es un factor igualmente importante en sistemas con un hardware más básico.

Un cuello de botella muy habitual aparece en la memoria. Existen diferentes tipos de memoria:

- Memoria cache (Cache), menor tiempo necesario para acceder a los datos que en la memoria primaria y con capacidad de almacenaje mucho menor. Aquí son almacenados los datos recientemente usados y/o los que serán accesibles en un espacio corto de tiempo.
- Memoria primaria (Memoria), la CPU<sup>481</sup> accede a una cantidad menor de datos a la vez que la GPU<sup>482</sup>.
- Memoria secundaria, donde su ubicación física no se encuentra integrada de forma directa en la propia placa del microprocesador, sino que, su conexión está compuesta por periféricos externos a la placa base del microprocesador, normalmente estos dispositivos utilizados son discos y el acceso de los mismos es muy lento, alrededor de  $10^{-3}$  segundos, en comparación de  $10^{-9}$  segundos con la memoria primaria. La capacidad para almacenar información en la memoria secundaria es enorme y es la única forma de almacenar la información permanentemente. A medida que aumenta la potencia de procesamiento con el número de microprocesadores también aumenta la transferencia de esta información generada, siendo necesario mantener el ritmo de almacenamiento de esta información. Para dar soporte a este tipo de requerimientos han sido desarrollados sistemas de ficheros paralelos como pueden ser: Lustre, GPFS<sup>484</sup> y Panasas<sup>485</sup>.

Generalmente, añadir microprocesadores<sup>486</sup> en un chip para que realicen tareas complejas, requieren de una mayor superficie de silicio para ser implementada,

sin embargo, usando simples núcleos, como los usados en las unidades gráficas de procesamiento (GPUs<sup>482</sup>), ocupan mucho menos espacio de silicio, haciendo posible encajar muchos más núcleos en un chip. Las GPUs han aumentado la sofisticación desde el punto de vista de repartición de tareas computacionales a realizar por el sistema, usando la unidad central de proceso (CPU<sup>481</sup>) para las tareas de propósito general y las de cálculo matemático para la GPU<sup>487-489</sup>, permitiendo paralelizar muchas más tareas matemáticas, como es apreciable en la Ilustración 19.

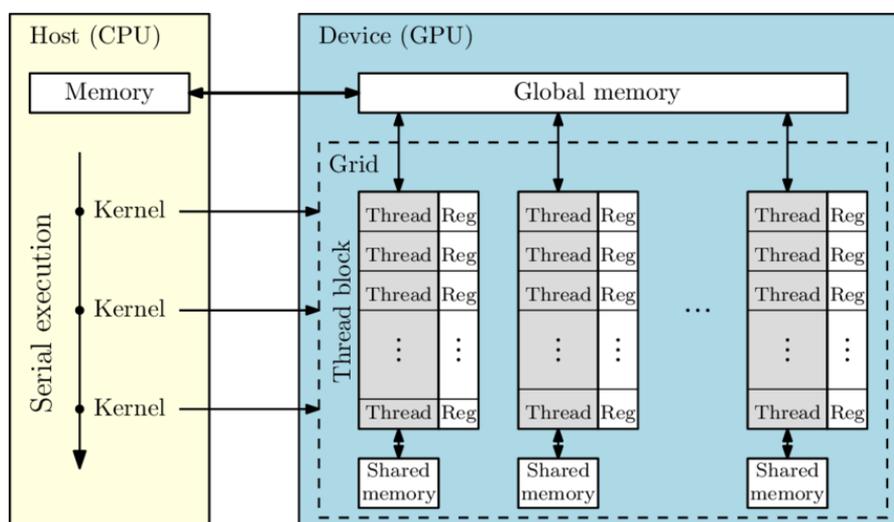


Ilustración 19. Distribución lógica<sup>490</sup> de los componentes en una GPU<sup>482</sup> comunicada por DMA<sup>491</sup> con una CPU<sup>481</sup> (X86 Host).

Todos estos factores anteriores cambian una vez más el escenario de desarrollo de software en la química computacional.

#### 1.4.8.2 Computación cuántica.

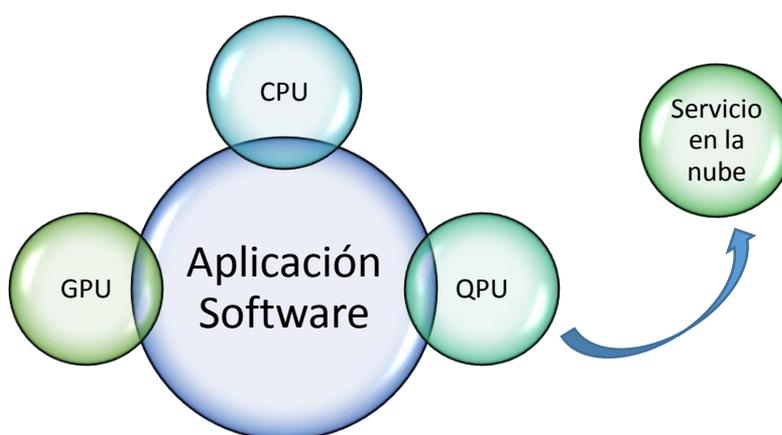
Aunque el término 'ordenador cuántico' se encuentra en muchas partes, nos puede llegar a inducir a una equivocación. Evoca una imagen completamente nueva y extraña, llegando a pensar que sustituye todo el software informático existente por otra opción futurista. Esto es un desacierto, la llegada del ordenador cuántico no supone la sustitución del ordenador convencional, sino la ampliación radical del tipo de problemas que se pueden resolver en computación. Los problemas computacionales que pueden llegar a resolverse fácilmente en un ordenador cuántico (ver Ilustración 20), serían imposibles de resolver en cualquier dispositivo convencional que pudiera llegar a construirse.



Ilustración 20. Ordenador cuántico de IBM<sup>492</sup>.

Este tipo de aumentos de velocidad se produce en determinados problemas como: transformada de Fourier, aleatoriedad, criptografía, etc.

Para la mayoría de las tareas que son realizadas en un ordenador convencional, no funcionan mejor que en un ordenador cuántico. Es decir, desde el punto de vista de un desarrollador de software, un ordenador cuántico es en realidad un coprocesador<sup>493</sup>, cada uno de los coprocesadores está especializado en ciertas operaciones: aritméticas en coma flotante, procesamiento de señal, gráficas en tiempo real, criptográficas, etc. Teniendo en cuenta los tipos de coprocesadores, los dispositivos cuánticos reciben el término de QPU (en inglés, Quantum Processing Unit) y la forma de trabajar con los ordenadores cuánticos sería similar a como se trabaja con los coprocesadores, donde las necesidades de cálculo cuántico serían solicitadas a un servicio en la nube, tal y como se muestra en la Ilustración 21.



*Ilustración 21. Necesidades de cómputo del programa informático.*

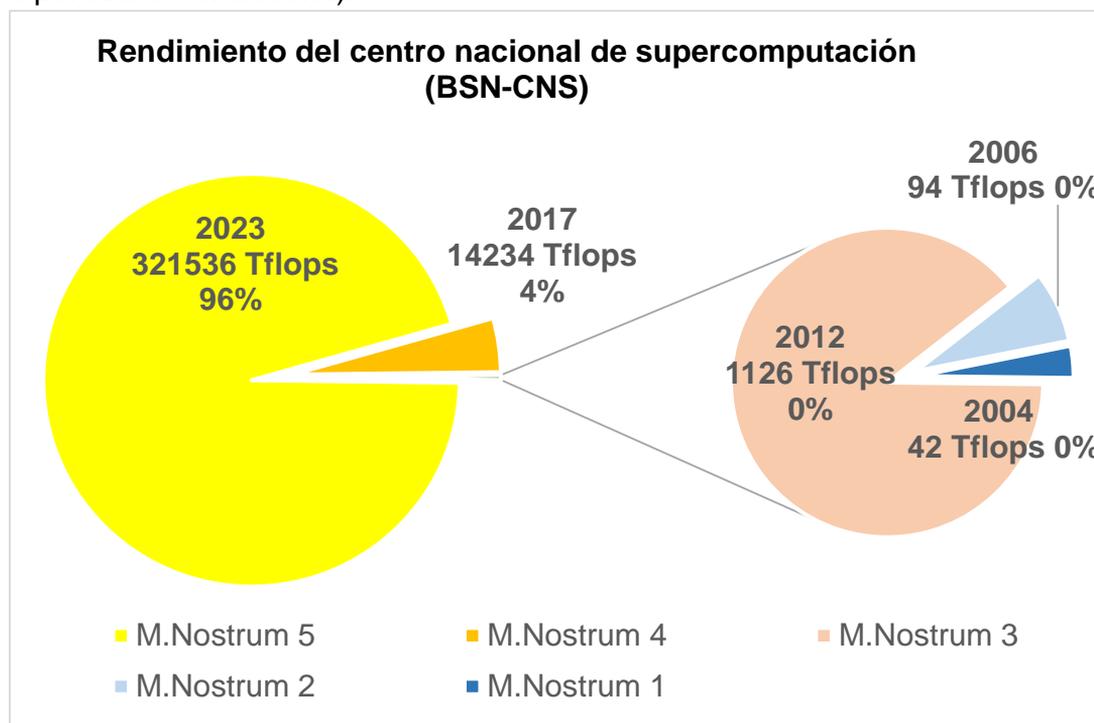
Con esta tecnología, fue simulada la energía de enlace de una molécula de 12 átomos de hidrogeno, utilizando un qubit en la representación de cada electrón de un átomo<sup>494</sup>. Otro ejemplo<sup>495</sup> de uso de este tipo de computación cuántica fue realizando estimaciones precisas, para evaluar la energía de los pasos clave intermedios y los estados de transición del ciclo catalítico, en un catalizador de rutenio, que puede unir, activar y transformar el dióxido de carbono en metanol.

La empresa IBM y el CSIC, realizaron un acuerdo para que los científicos del CSIC puedan hacer uso de los sistemas cuánticos universales de 20 cúbits, de IBM, así poder acelerar la investigación con la computación cuántica<sup>496</sup>. En 2023, IBM tiene previsto el procesador de 1121 cúbits, denominado 'Condor'.

En infraestructuras públicas, España fue seleccionada por el consorcio de supercomputación de la Unión Europea, en inglés, 'European High Performance Computing Joint Undertaking' (EuroHPC JU), ubicando y operando los primeros ordenadores cuánticos (EuroHPC), en el Barcelona Supercomputing Center y Centro Nacional de Supercomputación (BSN-CNS), constituyéndose junto con el nuevo Mare Nostrum 5, comenzando a funcionar en el segundo semestre de 2023<sup>497</sup>, alcanzando los 30 cúbits en 2025. En la Ilustración 22, es apreciable la progresión de la capacidad de cálculo del supercomputador Mare Nostrum, en las diferentes renovaciones que tuvo a lo largo del tiempo, en las instalaciones del Centro Nacional de Supercomputación<sup>498</sup>.

Existe una iniciativa de la fundación Vasca para la Ciencia e IBM para la instalación de un Centro de Computación Cuántica<sup>500</sup>, equipado con un ordenador cuántico de IBM, con un chip Eagle<sup>501</sup> de 127 cúbits.

Para evaluar las capacidades de cálculo de un ordenador cuántico, son diferentes los parámetros utilizados que los aplicados para un ordenador convencional. IBM propone la métrica llamada CLOPS<sup>502</sup> (en inglés, Circuit Layer Operations Per Second).



*Ilustración 22. Rendimiento del centro nacional de supercomputación (BSN-CNS), en los diferentes periodos de renovación, medido en Tflops<sup>499</sup> = 1 billón de operaciones en coma flotante por segundo.*

## Bibliografía.

- (1) Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Zeolites – From Curiosity to Cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 142 (2), 423–438.
- (2) Sherman, J. D. Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1999**, 96 (7), 3471–3478.
- (3) Khosravi, M.; Murthy, V.; Mackinnon, I. D. R. The Exchange Mechanism of Alkaline and Alkaline-Earth Ions in Zeolite N. *Molecules* **2019**, 24 (20).
- (4) Gebretsadik, T. T.; Gebremedhin, T. K. Structural Studies of Natural Zeolites and Optimizations for Water Hardness Softening Media. *Journal of Metals, Materials and Minerals* **2020**, 30 (1).
- (5) Mcbain, J. W. Persorption and Monomolecular Sieves. *Transactions of the Faraday Society* **1932**, 28, 408–409.
- (6) Rabo, J. A. The Role of Electrolytic Properties of Zeolites in Catalysis. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1980**, 5 (C), 341–342.
- (7) Rabo, J. A.; Schoonover, M. W. Early Discoveries in Zeolite Chemistry and Catalysis at Union Carbide, and Follow-up in Industrial Catalysis. *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222 (1), 261–275.
- (8) Pellet, R. J.; Blackwell, C. S.; Rabo, J. A. Characterization of Y and Silicon Enriched Y Zeolites before and after Degradative Stream Treatments; **1988**; Vol. 33, pp 572–573.

- (9) Pellet, R. J.; Blackwell, C. S.; Rabo, J. A. Characterization of Y and Silicon Enriched Y Zeolites before and after Degradative Steam Treatments. *Preprints Symposia* **1988**, 33 (4), 572–573.
- (10) Pellet, R. J.; Blackwell, C. S.; Rabo, J. A. Catalytic Cracking Studies and Characterization of Steamed Y and LZ-210 Zeolites. *Journal of Catalysis* **1988**, 114 (1), 71–89.
- (11) Barrer, R. M. 33. Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazite-like Sorptive Properties. *J. Chem. Soc.* **1948**, No. 0, 127–132.
- (12) Barrer, R. M.; Robinson, D. J. The Structures of the Salt-Bearing Aluminosilicates, Species P and Q. *Zeitschrift für Kristallographie* **1972**, 135 (5–6), 374–390.
- (13) Meier, W. M.; Kokotailo, G. T. The Crystal Structure of Synthetic Zeolite ZK-5. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1965**, 121 (2–4), 211–219.
- (14) Kerr, G. T. Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve. *Science* **1963**, 140 (3574), 1412–1412.
- (15) Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. L. Physical and Inorganic Chemistry: Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78 (23), 5963–5972.
- (16) Howell, P. A. Low Angle X-Ray Scattering from Synthetic Zeolites: Zeolites A, X and Y. *Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64 (3), 364–367.
- (17) Meier, W. M. The Crystal Structure Of Mordenite (Ptilolite). *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1961**, 115 (5–6), 439–450.
- (18) Larson, J. G.; Gerberich, H. R.; Hall, W. K. Tracer Studies of Acid-Catalyzed Reactions. I. The Isomerization of Cyclopropane over Silica-Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (9), 1880–1889.
- (19) Haag, W. O.; Lago, R. M.; Weisz, P. B. The Active Site of Acidic Aluminosilicate Catalysts. *Nature* **1984**, 309 (5969), 589–591.
- (20) Van Santen, R. A.; Kramer, G. J. Reactivity Theory of Zeolitic Brønsted Acidic Sites. *Chemical Reviews* **1995**, 95 (3), 637–660.
- (21) Jacobs, P. A.; Beyer, H. K. *Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite-type zeolites.*
- (22) *IZA Structure Commission.*
- (23) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier: Amsterdam, **2007**.
- (24) *International Mineralogical Association.*
- (25) *International Union of Pure and Applied Chemistry. IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry.*
- (26) Beaumont, R.; Barthomeuf, D. X, Y, Aluminum-Deficient and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites: I. Acidic and Structural Properties. *Journal of Catalysis* **1972**, 26 (2), 218–225.
- (27) Beaumont, R.; Barthomeuf, D. X, Y, Aluminum-Deficient and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites: II. Acid Strength and Aluminum Site Reactivity. *Journal of Catalysis* **1972**, 27 (1), 45–51.
- (28) Barthomeuf, D.; Beaumont, R. X, Y, Aluminum-Deficient, and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites: III. Catalytic Activity. *Journal of Catalysis* **1973**, 30 (2), 288–297.
- (29) Chen, N. Y. Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, 40 (20), 4157–4161.
- (30) Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M. Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5. *Nature* **1978**, 272 (5652), 437–438.
- (31) Meisel, S. L.; McCullough, J. P.; Lechthaler, C. H.; Weisz, P. B. GASOLINE FROM METHANOL IN ONE STEP. *Chemische Technik* **1976**, 6 (2), 86–89.
- (32) Chang, C. D.; Silvestri, A. J. The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* **1977**, 47 (2), 249–259.
- (33) Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; Gruyter, C. B. D.; Thomas, J. M. Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1988**, 420 (1859), 375–405.
- (34) Flanigen, E. M.; Patton, R. L. Silica Polymorph and Process for Preparing Same. US4073865A, February 14, **1978**.

- (35) Patarin, J.; Caullet, P.; Marler, B.; Faust, A. C.; Guth, J. L. Zeolite Nu-1 Prepared from near-Neutral Fluoride Aluminosilicate Gels. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1995**, *98* (C), 5–6.
- (36) Patarin, J.; Soulard, M.; Kessler, H.; Guth, J.-L.; Baron, J. Characterization of Siliceous MFI-Type Zeolites Containing Tetra-, Tri-, and Dipropylammonium Fluoride Species. *Zeolites* **1989**, *9* (5), 397–404.
- (37) Reinert, P.; Patarin, J.; Loiseau, T.; Férey, G.; Kessler, H. Synthesis, Characterization and Structure Determination of a New Fluorogallophosphate (Mu-3) Prepared in the Presence of Ethylene Glycol as Main Solvent. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22* (1–3), 43–55.
- (38) Paillaud, J.-L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J. Synthesis and Characterisation of As-Synthesised Mu-26, a Zeolitic Material with the STF Framework Topology. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105* (1–2), 89–100.
- (39) Lakiss, L.; Simon-Masseron, A.; Gramlich, V.; Chaplais, G.; Patarin, J. A New 2D Fluorogallophosphate Intercalated by Double Organic Sheets of Morpholine. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2008**, *174* (SUPPL. PART A), 289–292.
- (40) Patarin, J.; Caullet, P.; Marler, B.; Faust, A. C.; Guth, J. L. Zeolite Nu-1 Prepared from near-Neutral Fluoride Aluminosilicate Gels. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1995**, *98* (C), 5–6.
- (41) Kallus, S.; Patarin, J.; Caullet, P.; Faust, A. C. Synthesis of Boron-Beta Zeolite from near-Neutral Fluoride-Containing Gels. *Microporous Materials* **1997**, *10* (4–6), 181–188.
- (42) Guth, J. L.; Kessler, H.; Caullet, P.; Hazm, J.; Merrouche, A.; Patarin, J. F.: A multifunctional tool for microporous solids a) mineralizing, structure directing and templating effects in the synthesis. In *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*; von Ballmoos, R., Higgins, J. B., Treacy, M. M. J., Eds.; Butterworth-Heinemann, **1993**; pp 215–222.
- (43) Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Darie, C. The Opportunities of the Fluoride Route in the Synthesis of Microporous Materials. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, *85* (C), 75–113.
- (44) Guth, J. L.; Kessler, H.; Higel, J. M.; Lamblin, J. M.; Patarin, J.; Seive, A.; Chezeau, J. M.; Wey, R. Zeolite Synthesis in the Presence of Fluoride Ions. In *Zeolite Synthesis*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, **1989**; Vol. 398, pp 176–195.
- (45) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (4), 1146–1147.
- (46) Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table. *Pure and Applied Chemistry* **1986**, *58* (10), 1351–1358.
- (47) Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K. MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems. *Science* **1994**, *264* (5167), 1910–1913.
- (48) Corma, A.; Fornés, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, Th. L. M.; Buglass, J. G. Preparation, Characterisation and Catalytic Activity of ITQ-2, a Delaminated Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *38* (2–3), 301–309.
- (49) Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C. A Molecular Sieve with Eighteen-Membered Rings. *Nature* **1988**, *331* (6158), 698–699.
- (50) Yoshikawa, M.; Wagner, P.; Lovallo, M.; Tsuji, K.; Takewaki, T.; Chen, C.-Y.; Beck, L. W.; Jones, C.; Tsapatsis, M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (37), 7139–7147.
- (51) Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H. A Synthetic Gallophosphate Molecular Sieve with a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening. *Nature* **1991**, *352* (6333), 320–323.
- (52) Cheetham, A. K.; Fjellvg, H.; Gier, T. E.; Kongshaug, K. O.; Lillerud, K. P.; Stucky, G. D. 05-O-05-Very Open Microporous Materials: From Concept to Reality. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Galarneau, A., Fajula, F., Di Renzo, F., Vedrine, J., Eds.; Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century; Elsevier, **2001**; Vol. 135, p 158.

- (53) Structure of the First Silicate Molecular Sieve with 18-Ring Pore Openings, *ECR-34 | Journal of the American Chemical Society*. **2003**.
- (54) Paillaud, J.-L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N. Extra-Large-Pore Zeolites with Two-Dimensional Channels Formed by 14 and 12 Rings. *Science* **2004**, *304* (5673), 990–992.
- (55) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jordá, J. L.; Martínez, C.; Moliner, M. High-Throughput Synthesis and Catalytic Properties of a Molecular Sieve with 18- and 10-Member Rings. *Nature* **2006**, *443* (7113), 842–845.
- (56) Tang, L.; Shi, L.; Bonneau, C.; Sun, J.; Yue, H.; Ojuva, A.; Lee, B.-L.; Kritikos, M.; Bell, R. G.; Bacsik, Z.; Mink, J.; Zou, X. A Zeolite Family with Chiral and Achiral Structures Built from the Same Building Layer. *Nature Materials* **2008**, *7* (5), 381–385.
- (57) Sun, J.; Bonneau, C.; Cantín, Á.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Moliner, M.; Zhang, D.; Li, M.; Zou, X. The ITQ-37 Mesoporous Chiral Zeolite. *Nature* **2009**, *458* (7242), 1154–1157.
- (58) Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanias, M. J.; Yu, J.; Corma, A. The Synthesis of an Extra-Large-Pore Zeolite with Double Three-Ring Building Units and a Low Framework Density. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (29), 5106–5108.
- (59) Davis, M. E. Design for Sieving. *Nature* **1996**, *382* (6592), 583–584.
- (60) *Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials | The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**.
- (61) *Atlas of Prospective Zeolite Structures*.
- (62) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Jiang, J.; Afeworki, M.; Dorset, D. L.; Soled, S. L.; Strohmaier, K. G. Extra-Large Pore Zeolite (ITQ-40) with the Lowest Framework Density Containing Double Four- And Double Three-Rings. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2010**, *107* (32), 13997–14002.
- (63) Jordá, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Valencia, S.; Palomino, M.; Corma, A.; Segura, A.; Errandonea, D.; Lacomba, R.; Manjón, F. J.; Gomis, O.; Kleppe, A. K.; Jephcoat, A. P.; Amboage, M.; Rodríguez-Velamazán, J. A. Synthesis of a Novel Zeolite through a Pressure-Induced Reconstructive Phase Transition Process. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52* (40), 10458–10462.
- (64) Kozhevnikov, I. V.; Kloetstra, K. R.; Sinnema, A.; Zandbergen, H. W.; van Bekkum, H. Study of Catalysts Comprising Heteropoly Acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Supported on MCM-41 Molecular Sieve and Amorphous Silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *114* (1), 287–298.
- (65) Jansen, J. C.; Kogler, J. H.; van Bekkum, H.; Calis, H. P. A.; van den Bleek, C. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Geus, E. R.; van der Puij, N. Zeolitic Coatings and Their Potential Use in Catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21* (4), 213–226. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00061-9).
- (66) Geus, E. R.; Exter, M. J. den; Bekkum, H. van. Synthesis and Characterization of Zeolite (MFI) Membranes on Porous Ceramic Supports. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88* (20), 3101–3109. <https://doi.org/10.1039/FT9928803101>.
- (67) Arafat, A.; Jansen, J. C.; Ebaid, A. R.; van Bekkum, H. Microwave Preparation of Zeolite Y and ZSM-5. *Zeolites* **1993**, *13* (3), 162–165. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(05\)80272-6](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80272-6).
- (68) Kloetstra, K. R.; Jansen, J. C. Mesoporous Material Containing Framework Tectosilicate by Pore–Wall Recrystallization. *Chem. Commun.* **1997**, No. 23, 2281–2282..
- (69) Creighton, E. J.; Ganeshie, S. D.; Downing, R. S.; van Bekkum, H. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer Reactions Catalysed by Zeolite BEA1 Communication Presented at the First Francqui Colloquium, Brussels, 19–20 February 1996.1. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *115* (3), 457–472..
- (70) Gunnewegh, E. A.; Gopie, S. S.; van Bekkum, H. MCM-41 Type Molecular Sieves as Catalysts for the Friedel-Crafts Acylation of 2-Methoxynaphthalene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *106* (1), 151–158.
- (71) Martens, J. A.; Buskens, Ph.; Jacobs, P. A.; van der Pol, A.; van Hooff, J. H. C.; Ferrini, C.; Kouwenhoven, H. W.; Kooyman, P. J.; van Bekkum, H. Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide on EUROTS-1 Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **1993**, *99* (1), 71–84.

- (72) C. Bond, G.; B. Wells, P. Characterization of the Standard Platinum/Silica Catalyst Europt-1 2. Preparation, Physical Properties, and Chemical Composition. *Applied Catalysis* **1985**, *18* (2), 225–230.
- (73) Willhammar, T.; Burton, A. W.; Yun, Y.; Sun, J.; Afeworki, M.; Strohmaier, K. G.; Vroman, H.; Zou, X. EMM-23: A Stable High-Silica Multidimensional Zeolite with Extra-Large Trilobe-Shaped Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (39), 13570–13573.
- (74) Yun, Y.; Hernández, M.; Wan, W.; Zou, X.; Jordá, J. L.; Cantín, A.; Rey, F.; Corma, A. The First Zeolite with a Tri-Directional Extra-Large 14-Ring Pore System Derived Using a Phosphonium-Based Organic Molecule. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (36), 7602–7605.
- (75) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 2373–2420.
- (76) Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (4), 756–768.
- (77) McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Grosse-Kunstleve, R.; Brenner, S.; Wessels, T. Solving Complex Zeolite Structures from Powder Diffraction Data. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2001**, *55* (6), 497–504.
- (78) Tagliabue, M.; Farrusseng, D.; Valencia, S.; Aguado, S.; Ravon, U.; Rizzo, C.; Corma, A.; Mirodatos, C. Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155* (3), 553–566.
- (79) Szostak, R. *Handbook Of Molecular Sieves: Structures*; Springer Science & Business Media, **1992**.
- (80) R. Corbin, D.; Abrams, L.; A. Jones, G.; L. Smith, M.; R. Dybowski, C.; A. Hriljac, J.; B. Parise, J. Entrapment and Controlled Release of Xenon in Cd<sup>2+</sup>-Exchanged Zeolite Rho. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, *0* (12), 1027–1029.
- (81) Engelhardt, G.; van Koningsveld, H. Interpretation of <sup>29</sup>Si MAS n.m.r. Spectra by X-Ray Data: Application to the Monoclinic and Orthorhombic Framework of Zeolite ZSM-5. *Zeolites* **1990**, *10* (7), 650–656.
- (82) van Koningsveld, H.; Jansen, J. C. Single Crystal Structure Analysis of Zeolite H-ZSM-5 Loaded with Naphthalene. *Microporous Materials* **1996**, *6* (3), 159–167.
- (83) Nair, S.; Tsapatsis, M. The Location of O- and m-Xylene in Silicalite by Powder X-Ray Diffraction. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (38), 8982–8988.
- (84) Hammonds, K. D.; Heine, V.; Dove, M. T. Rigid-Unit Modes and the Quantitative Determination of the Flexibility Possessed by Zeolite Frameworks. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (10), 1759–1767.
- (85) Baerlocher, Ch.; Meier, W. M. Synthese Und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Sodalith. *Helvetica Chimica Acta* **1969**, *52* (7), 1853–1860.
- (86) Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII. Low-Temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1959**, 195–208.
- (87) Baur, W. H.; Fischer, R. X. Crystal-Chemical Comparisons of Zeolites Based on Standardized Crystal Structure Data. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, *154 B*, 1254–1260.
- (88) Fischer, R. X.; Baur, W. H. The Standardization of Zeolite-Type Crystal Structures. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, *154 B*, 1246–1253.
- (89) Li, Y.; Yu, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7268–7316.
- (90) Milton, R. M. Molecular Sieve Adsorbents. US2882244A, April 14, **1959**.
- (91) Breck, D. W. Crystalline Zeolite y. US3130007A, April 21, **1964**.
- (92) Delgado Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Three-Periodic Nets and Tilings: Regular and Quasiregular Nets. *Acta Cryst A* **2003**, *59* (1), 22–27.
- (93) Blatov, V. A.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Proserpio, D. M. Three-Periodic Nets and Tilings: Natural Tilings for Nets. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2007**, *63* (5), 418–425.

- (94) Kerr, G. T. *Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A*. **1996**.
- (95) Barrer, R. M. Zeolites and Their Synthesis. *Zeolites* **1981**, 1 (3), 130–140.
- (96) *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*; Derouane, E. G., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F. R., Eds.; Nato Science Series C.; Springer Netherlands, **1992**.
- (97) Cundy, C. S.; Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 82 (1), 1–78.
- (98) Shen, Y.; Le, T. T.; Li, R.; Rimer, J. D. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts Using 1,8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (4), 529–537.
- (99) Cundy, C. S.; Lowe, B. M.; Sinclair, D. M. Crystallisation of Zeolitic Molecular Sieves: Direct Measurements of the Growth Behaviour of Single Crystals as a Function of Synthesis Conditions. *Faraday Discuss.* **1993**, 95 (0), 235–252.
- (100) Kacirek, H.; Lechert, H. Rates of Crystallization and a Model for the Growth of Sodium-Y Zeolites. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80 (12), 1291–1296.
- (101) Kacirek, H.; Lechert, H. Growth of the Zeolite Type NaY. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79 (15), 1589–1593.
- (102) Mostowicz, R.; Crea, F.; B-Nagy, J. Crystallization of Silicalite-1 in the Presence of Fluoride Ions. *Zeolites* **1993**, 13 (8), 678–684.
- (103) Kawase, R.; Iida, A.; Kubota, Y.; Komura, K.; Sugi, Y.; Oyama, K.; Itoh, H. Hydrothermal Synthesis of Calcium and Boron Containing MFI-Type Zeolites by Using Organic Amine as Structure Directing Agent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46 (4), 1091–1098.
- (104) Aigner, M.; Grosso-Giordano, N. A.; Okrut, A.; Zones, S.; Katz, A. Epoxidation of 1-Octene under Harsh Tail-End Conditions in a Flow Reactor I: A Comparative Study of Crystalline vs. Amorphous Catalysts. *React. Chem. Eng.* **2017**, 2 (6), 842–851.
- (105) Katada, N.; Kageyama, Y.; Niwa, M. Acidic Property of Y- and Mordenite-Type Zeolites with High Aluminum Concentration under Dry Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (31), 7561–7564.
- (106) Li, Z.; Martínez-Triguero, J.; Concepción, P.; Yu, J.; Corma, A. Methanol to Olefins: Activity and Stability of Nanosized SAPO-34 Molecular Sieves and Control of Selectivity by Silicon Distribution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15 (35), 14670–14680.
- (107) Ilias, S.; Bhan, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **2013**, 3 (1), 18–31.
- (108) Lowe, B. M. Synthesis Mechanisms for Zeolites and Molecular Sieves. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Grobet, P. J., Mortier, W. J., Vansant, E. F., Schulz-Ekloff, G., Eds.; Innovation in Zeolite Materials Science; Elsevier, **1988**; Vol. 37, pp 1–12.
- (109) Casci, J. L.; Lowe, B. M. Use of PH-Measurements to Monitor Zeolite Crystallization. *Zeolites* **1983**, 3 (3), 186–187.
- (110) Cejka, J.; Bekkum, H. van; Corma, A.; Schueth, F. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*; Elsevier, **2007**.
- (111) Gies, H.; Marker, B. The Structure-Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the Systems SiO<sub>2</sub>/Template/H<sub>2</sub>O. *Zeolites* **1992**, 12 (1), 42–49.
- (112) Barrer, R. M. Stabilization of Lattices by Sorbed and Included Molecules. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1960**, 16 (1–2), 84–89.
- (113) Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite. US3308069A, March 7, **1967**.
- (114) Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V. Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve. *Nature* **1978**, 271 (5645), 512–516.
- (115) Martens, J. A.; Jacobs, P. A. *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*; Elsevier, **1987**.
- (116) Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis. *Zeolites* **1983**, 3 (4), 282–291.

- (117) Gatti, F.; Moretti, E.; Padovan, M.; Solari, M.; Zamboni, V. Effect of the Aluminium Content on the ZSM—5 Zeolite Crystallization in the Presence of Alkanolamine. *Zeolites* **1986**, *6* (4), 312–316.
- (118) Price, G. D.; Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Araki, T.; Bennett, J. M. Crystal Structure of Tetrapropylammonium Fluoride-Silicalite. *Nature* **1981**, 292 (5826), 818–819.
- (119) Kubota, Y.; Helmkamp, M. M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Properties of Organic Cations That Lead to the Structure-Direction of High-Silica Molecular Sieves. *Microporous Materials* **1996**, *6* (4), 213–229.
- (120) Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I. Guest/Host Relationships in the Synthesis of the Novel Cage-Based Zeolites SSZ-35, SSZ-36, and SSZ-39. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (2), 263–273.
- (121) León, S.; Sastre, G. Computational Screening of Structure-Directing Agents for the Synthesis of Pure Silica ITE Zeolite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (15), 6164–6167.
- (122) Goepper, M.; Li, H.-X.; Davis, M. E. A Possible Role of Alkali Metal Ions in the Synthesis of Pure-Silica Molecular Sieves. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, No. 22, 1665–1666.
- (123) Iler, K. The Chemistry of Silica. *Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* **1979**.
- (124) Silica Polymorph and Process for Preparing Same, September 27, **1976**.
- (125) Guth, J. L.; Kessler, H.; Wey, R. New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Murakami, Y., Iijima, A., Ward, J. W., Eds.; New Developments in Zeolite Science and Technology; Elsevier, **1986**; Vol. 28, pp 121–128.
- (126) Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. Spontaneous Nucleation and Growth of Pure Silica Zeolite- $\beta$  Free of Connectivity Defects. *Chem. Commun.* **1996**, No. 20, 2365–2366.
- (127) Schott-Darie, C.; Patarin, J.; Le Goff, P. Y.; Kessler, H.; Benazzi, E. Synthesis, Characterization and Rietveld Refinement of the Tetragonal Variant of AlPO<sub>4</sub>-16 Prepared in Fluoride Medium. *Microporous Materials* **1994**, *3* (1), 123–132.
- (128) Chézeau, J.-M.; Delmotte, L.; Guth, J.-L.; Soulard, M. High-Resolution Solid-State <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C n.m.r. on Highly Siliceous MFI-Type Zeolites Synthesized in Nonalkaline Fluoride Medium. *Zeolites* **1989**, *9* (1), 78–80.
- (129) Zones, S. I.; Burton, A. W.; Lee, G. S.; Olmstead, M. M. A Study of Piperidinium Structure-Directing Agents in the Synthesis of Silica Molecular Sieves under Fluoride-Based Conditions. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (29), 9066–9079.
- (130) Sastre, G. A Computational Chemistry Insight in the Role of Structure Directing Agents in the Synthesis of Zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (9), 1052–1058.
- (131) Liu, X.; Ravon, U.; Tuel, A. Synthesis of All-Silica Zeolites from Highly Concentrated Gels Containing Hexamethonium Cations. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *156*, 257–261.
- (132) Chen, C.-Y.; Xiao, S.-Q.; Davis, M. E. Studies on Ordered Mesoporous Materials III. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite. *Microporous Materials* **1995**, *4* (1), 1–20.
- (133) Whitehurst, D. D. Method to Recover Organic Templates from Freshly Synthesized Molecular Sieves. US5143879A, September 1, **1992**.
- (134) Lami, E. B.; Fajula, F.; Anglerot, D.; Des Courieres, T. Single Step Dealumination of Zeolite Beta Precursors for the Preparation of Hydrophobic Adsorbents. *Microporous Materials* **1993**, *1* (4), 237–245.
- (135) Jones, C. W.; Tsuji, K.; Davis, M. E. Organic-Functionalized Molecular Sieves as Shape-Selective Catalysts. *Nature* **1998**, *393* (6680), 52–54.
- (136) Martínez, C.; Corma, A. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (13), 1558–1580.
- (137) De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3615–3640.
- (138) Primo, A.; Garcia, H. Zeolites as Catalysts in Oil Refining. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7548–7561.

- (139) Vermeiren, W.; Gilson, J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top Catal* **2009**, *52* (9), 1131–1161.
- (140) Komvokis, V.; Tan, L. X. L.; Clough, M.; Pan, S. S.; Yilmaz, B. Zeolites in Fluid Catalytic Cracking (FCC). In *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*; Xiao, F.-S., Meng, X., Eds.; Green Chemistry and Sustainable Technology; Springer: Berlin, Heidelberg, **2016**; pp 271–297.
- (141) Miller, S. J. Catalytic Isomerization Process Using a Silicoaluminophosphate Molecular Sieve Containing an Occluded Group VIII Metal Therein. US4689138A, August 25, **1987**.
- (142) Miller, S. J.; Rosenbaum, J. M. Method for Producing a Plurality of Lubricant Base Oils from Paraffinic Feedstock. US6962651B2, November 8, **2005**.
- (143) Taylor, R. J.; Petty, R. H. Selective Hydroisomerization of Long Chain Normal Paraffins. *Applied Catalysis A: General* **1994**, *119* (1), 121–138.
- (144) Bouchy, C.; Hastoy, G.; Guillon, E.; Martens, J. A. Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2009**, *64* (1), 91–112.
- (145) Oumi, Y.; Miyajima, A.; Miyamoto, J.; Sano, T. Binary Mixture Adsorption of Water and Ethanol on Silicalite. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Aiello, R., Giordano, G., Testa, F., Eds.; Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the New Millennium; Elsevier, **2002**; Vol. 142, pp 1595–1602.
- (146) Zhang, K.; Lively, R. P.; Noel, J. D.; Dose, M. E.; McCool, B. A.; Chance, R. R.; Koros, W. J. Adsorption of Water and Ethanol in MFI-Type Zeolites. *Langmuir* **2012**, *28* (23), 8664–8673.
- (147) Smit, B.; Maesen, T. L. M. Towards a Molecular Understanding of Shape Selectivity. *Nature* **2008**, *451* (7179), 671–678.
- (148) Degnan, T. F. The Implications of the Fundamentals of Shape Selectivity for the Development of Catalysts for the Petroleum and Petrochemical Industries. *Journal of Catalysis* **2003**, *216* (1), 32–46.
- (149) Moliner, M. State of the Art of Lewis Acid-Containing Zeolites: Lessons from Fine Chemistry to New Biomass Transformation Processes. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (11), 4197–4208.
- (150) Honda, K. Efficient Syntheses of Functional Inorganic Materials by Interzeolite Conversion Method. 199. **2015**
- (151) Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1922–1938.
- (152) Gounder, R.; Iglesia, E. Catalytic Consequences of Spatial Constraints and Acid Site Location for Monomolecular Alkane Activation on Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (5), 1958–1971.
- (153) Rabo, J. A.; Schoonover, M. W. Early Discoveries in Zeolite Chemistry and Catalysis at Union Carbide, and Follow-up in Industrial Catalysis. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222* (1–2), 261–275.
- (154) Weitkamp, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics* **2000**, *131* (1), 175–188.
- (155) Cejka, J.; Bekkum, H. van. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects: The 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*; Gulf Professional Publishing, 2005.
- (156) Espeel, P.; Parton, R.; Toufar, H.; Martens, J.; Hölderich, W.; Jacobs, P. Zeolite Effects in Organic Catalysis. In *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*; Weitkamp, J., Puppe, L., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, **1999**; pp 377–436.
- (157) Desarrollo sostenible. *Wikipedia, la enciclopedia libre*; **2021**.
- (158) *III Edición Yo Investigo. Yo Soy CSIC - Santiago Leon Rubio*; **2021**. <https://www.youtube.com/watch?v=-uuGgMM0UVY>.
- (159) Radioisótopo. *Wikipedia, la enciclopedia libre*; **2021**.
- (160) Ennaert, T.; Aelst, J. V.; Dijkmans, J.; Clercq, R. D.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; F. Sels, B. Potential and Challenges of Zeolite Chemistry in the Catalytic Conversion of Biomass. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (3), 584–611.
- (161) Dusselier, M.; Wouwe, P. V.; Dewaele, A.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Shape-Selective Zeolite Catalysis for Bioplastics Production. *Science* **2015**, *349* (6243), 78–80.

- (162) Ferrini, P.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Van de Vyver, S.; Dusselier, M.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Lewis Acid Catalysis on Single Site Sn Centers Incorporated into Silica Hosts. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *343*, 220–255.
- (163) Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (2), 434–504.
- (164) Dokania, A.; Ramirez, A.; Bavykina, A.; Gascon, J. Heterogeneous Catalysis for the Valorization of CO<sub>2</sub>: Role of Bifunctional Processes in the Production of Chemicals. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (1), 167–176.
- (165) Wei, J.; Ge, Q.; Yao, R.; Wen, Z.; Fang, C.; Guo, L.; Xu, H.; Sun, J. Directly Converting CO<sub>2</sub> into a Gasoline Fuel. *Nature Communications* **2017**, *8* (1), 15174.
- (166) WANG, Y. Direct Conversion of CO<sub>2</sub> into Liquid Fuels with High Selectivity. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2017**, *33* (12), 2319–2320.
- (167) Mintova, S.; Jaber, M.; Valtchev, V. Nanosized Microporous Crystals: Emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (20), 7207–7233.
- (168) *Synthesis of terephthalic acid via Diels-Alder reactions with ethylene and oxidized variants of 5-hydroxymethylfurfural | PNAS.* **2014**.
- (169) *In Situ Confinement of Ultrasmall Pd Clusters within Nanosized Silicalite-1 Zeolite for Highly Efficient Catalysis of Hydrogen Generation | Journal of the American Chemical Society.* **2016**.
- (170) Cheng, K.; Zhou, W.; Kang, J.; He, S.; Shi, S.; Zhang, Q.; Pan, Y.; Wen, W.; Wang, Y. Bifunctional Catalysts for One-Step Conversion of Syngas into Aromatics with Excellent Selectivity and Stability. *Chem* **2017**, *3* (2), 334–347.
- (171) Li, G.; Jiao, F.; Miao, D.; Wang, Y.; Pan, X.; Yokoi, T.; Meng, X.; Xiao, F.-S.; Parvulescu, A.-N.; Müller, U.; Bao, X. Selective Conversion of Syngas to Propane over ZnCrOx-SSZ-39 OX-ZEO Catalysts. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *36*, 141–147.
- (172) *Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond | Accounts of Chemical Research.* **2017**.
- (173) *Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol | Nature Communications.* **2015**.
- (174) Lefebvre, D.; Tezel, F. H. A Review of Energy Storage Technologies with a Focus on Adsorption Thermal Energy Storage Processes for Heating Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *67*, 116–125.
- (175) Yu, N.; Wang, R. Z.; Wang, L. W. Sorption Thermal Storage for Solar Energy. *Progress in Energy and Combustion Science* **2013**, *39* (5), 489–514.
- (176) *ADSORPTION SYSTEMS FOR TES—DESIGN AND DEMONSTRATION PROJECTS | SpringerLink.* **2007**.
- (177) Krönauer, A.; Lävemann, E.; Brückner, S.; Hauer, A. Mobile Sorption Heat Storage in Industrial Waste Heat Recovery. *Energy Procedia* **2015**, *73*, 272–280.
- (178) *Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects | Chemical Reviews.* **2013**.
- (179) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3703–3727.
- (180) Tong, Y.; Chen, L.; Ning, S.; Tong, N.; Zhang, Z.; Lin, H.; Li, F.; Wang, X. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO over the Ti-Highly Dispersed HZSM-5 Zeolite Containing Fe. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 725–730.
- (181) Westermann, A.; Azambre, B.; Bacariza, M. C.; Graça, I.; Ribeiro, M. F.; Lopes, J. M.; Henriques, C. Insight into CO<sub>2</sub> Methanation Mechanism over NiUSY Zeolites: An Operando IR Study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *174–175*, 120–125.
- (182) Ayodele, O. B. Eliminating Reverse Water Gas Shift Reaction in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Primary Oxygenates over MFI-Type Zeolite Supported Cu/ZnO Nanocatalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2017**, *20*, 368–377.
- (183) Frusteri, F.; Bonura, G.; Cannilla, C.; Drago Ferrante, G.; Aloise, A.; Catizzone, E.; Migliori, M.; Giordano, G. Stepwise Tuning of Metal-Oxide and Acid Sites of CuZnZr-MFI Hybrid Catalysts for the Direct DME Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *176–177*, 522–531.

- (184) Sarmah, B.; Srivastava, R. Activation and Utilization of CO<sub>2</sub> Using Ionic Liquid or Amine-Functionalized Basic Nanocrystalline Zeolites for the Synthesis of Cyclic Carbonates and Quinazoline-2,4(1H,3H)-Dione. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (29), 8202–8215.
- (185) Fujiwara, M.; Satake, T.; Shiokawa, K.; Sakurai, H. CO<sub>2</sub> Hydrogenation for C<sub>2</sub>+ Hydrocarbon Synthesis over Composite Catalyst Using Surface Modified HB Zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *179*, 37–43.
- (186) Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel | *Nature Communications*. **2017**.
- (187) Gao, P.; Li, S.; Bu, X.; Dang, S.; Liu, Z.; Wang, H.; Zhong, L.; Qiu, M.; Yang, C.; Cai, J.; Wei, W.; Sun, Y. Direct Conversion of CO<sub>2</sub> into Liquid Fuels with High Selectivity over a Bifunctional Catalyst. *Nature Chemistry* **2017**, *9* (10), 1019–1024.
- (188) Zhang, R.; Liu, N.; Lei, Z.; Chen, B. Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N<sub>2</sub> over Zeolite Catalysts. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3658–3721.
- (189) Beale, A. M.; Gao, F.; Lezcano-Gonzalez, I.; Peden, C. H. F.; Szanyi, J. Recent Advances in Automotive Catalysis for NO<sub>x</sub> Emission Control by Small-Pore Microporous Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (20), 7371–7405.
- (190) Barakat, T.; Rooke, J. C.; Tidahy, H. L.; Hosseini, M.; Cousin, R.; Lamonier, J.-F.; Giraudon, J.-M.; De Weireld, G.; Su, B.-L.; Siffert, S. Noble-Metal-Based Catalysts Supported on Zeolites and Macro-Mesoporous Metal Oxide Supports for the Total Oxidation of Volatile Organic Compounds. *ChemSusChem* **2011**, *4* (10), 1420–1430.
- (191) Chen, C.; Zhu, J.; Chen, F.; Meng, X.; Zheng, X.; Gao, X.; Xiao, F.-S. Enhanced Performance in Catalytic Combustion of Toluene over Mesoporous Beta Zeolite-Supported Platinum Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140–141*, 199–205.
- (192) Daer, S.; Kharraz, J.; Giwa, A.; Hasan, S. W. Recent Applications of Nanomaterials in Water Desalination: A Critical Review and Future Opportunities. *Desalination* **2015**, *367*, 37–48.
- (193) Swenson, P.; Tanchuk, B.; Bastida, E.; An, W.; Kuznicki, S. M. Water Desalination and De-Oiling with Natural Zeolite Membranes — Potential Application for Purification of SAGD Process Water. *Desalination* **2012**, *286*, 442–446.
- (194) *Atomistic Understanding of Zeolite Nanosheets for Water Desalination | The Journal of Physical Chemistry C*. **2017**.
- (195) Fasano, M.; Humplik, T.; Bevilacqua, A.; Tsapatsis, M.; Chiavazzo, E.; Wang, E. N.; Asinari, P. Interplay between Hydrophilicity and Surface Barriers on Water Transport in Zeolite Membranes. *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 12762.
- (196) Yuna, Z. Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater. *Environmental Engineering Science* **2016**, *33* (7), 443–454.
- (197) Lee, H. Y.; Kim, H. S.; Jeong, H.-K.; Park, M.; Chung, D.-Y.; Lee, K.-Y.; Lee, E.-H.; Lim, W. T. Selective Removal of Radioactive Cesium from Nuclear Waste by Zeolites: On the Origin of Cesium Selectivity Revealed by Systematic Crystallographic Studies. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (19), 10594–10608.
- (198) Gleick, P. H. *The World's Water 1998-1999: The Biennial Report On Freshwater Resources*; Island Press, **1998**.
- (199) Mabhaudhi, T.; Mpandeli, S.; Madhlopa, A.; Modi, A. T.; Backeberg, G.; Nhamo, L. Southern Africa's Water–Energy Nexus: Towards Regional Integration and Development. *Water* **2016**, *8* (6), 235.
- (200) *Water in Crisis - Paperback - Peter H. Gleick - Oxford University Press*. .
- (201) *Global Hydrological Cycles and World Water Resources | Science*. **2006**.
- (202) van der Ent, R. J.; Tuinenburg, O. A. The Residence Time of Water in the Atmosphere Revisited. *Hydrology and Earth System Sciences* **2017**, *21* (2), 779–790.
- (203) Manju, S.; Sagar, N. Renewable Energy Integrated Desalination: A Sustainable Solution to Overcome Future Fresh-Water Scarcity in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *73*, 594–609.
- (204) Castro-Muñoz, R.; Barragán-Huerta, B. E.; Fíla, V.; Denis, P. C.; Ruby-Figueroa, R. Current Role of Membrane Technology: From the Treatment of Agro-Industrial by-Products up to the Valorization of Valuable Compounds. *Waste and Biomass Valorization* **2018**, *9* (4), 513–529.

- (205) Castro-Muñoz, R.; Boczkaj, G.; Gontarek, E.; Cassano, A.; Fíla, V. Membrane Technologies Assisting Plant-Based and Agro-Food by-Products Processing: A Comprehensive Review. *Trends in Food Science and Technology* **2020**, *95*, 219–232.
- (206) Dong, H.; Zhao, L.; Zhang, L.; Chen, H.; Gao, C.; Winston Ho, W. S. High-Flux Reverse Osmosis Membranes Incorporated with NaY Zeolite Nanoparticles for Brackish Water Desalination. *Journal of Membrane Science* **2015**, *476*, 373–383.
- (207) Kim, Y. M.; Kim, S. J.; Kim, Y. S.; Lee, S.; Kim, I. S.; Kim, J. H. Overview of Systems Engineering Approaches for a Large-Scale Seawater Desalination Plant with a Reverse Osmosis Network. *Desalination* **2009**, *238* (1–3), 312–332.
- (208) Kaminski, W.; Marszałek, J.; Tomczak, E. Water Desalination by Pervaporation – Comparison of Energy Consumption. *Desalination* **2018**, *433*, 89–93.
- (209) Castro-Muñoz, R.; Ahmad, M. Z.; Fíla, V. Tuning of Nano-Based Materials for Embedding Into Low-Permeability Polyimides for a Featured Gas Separation. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *7*.
- (210) Swenson, P.; Tanchuk, B.; Gupta, A.; An, W.; Kuznicki, S. M. Pervaporative Desalination of Water Using Natural Zeolite Membranes. *Desalination* **2012**, *285*, 68–72.
- (211) An, A.; Lee, E.-J.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, J.-G.; Ghaffour, N. Enhanced Vapor Transport in Membrane Distillation via Functionalized Carbon Nanotubes Anchored into Electrospun Nanofibres. *Scientific Reports* **2017**, *7*.
- (212) Wang, Q.; Li, N.; Bolto, B.; Hoang, M.; Xie, Z. Desalination by Pervaporation: A Review. *Desalination* **2016**, *387*, 46–60.
- (213) Van Der Bruggen, B.; Luis, P. Pervaporation as a Tool in Chemical Engineering: A New Era? *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, *4*, 47–53.
- (214) Castro-Muñoz, R.; Buera-González, J.; Iglesia, Ó. D. L.; Galiano, F.; Fíla, V.; Malankowska, M.; Rubio, C.; Figoli, A.; Téllez, C.; Coronas, J. Towards the Dehydration of Ethanol Using Pervaporation Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Membranes. *Journal of Membrane Science* **2019**, *582*, 423–434.
- (215) B. Lidiard, A. The Mott–Littleton Method: An Introductory Survey. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1989**, *85* (5), 341–349.
- (216) Harding, J. H. *A guide to the Harwell PLUTO program*.
- (217) de Leeuw, N. H.; Parker, S. C.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D. Modelling the Effect of Water on the Surface Structure and Stability of Forsterite. *Phys Chem Min* **2000**, *27* (5), 332–341.
- (218) van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. Thermodynamic Cycle Integration by Computer Simulation as a Tool for Obtaining Free Energy Differences in Molecular Chemistry. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **1987**, *1* (2), 171–176.
- (219) Pearlman, D. A.; Case, D. A.; Caldwell, J. W.; Ross, W. S.; Cheatham, T. E.; DeBolt, S.; Ferguson, D.; Seibel, G.; Kollman, P. AMBER, a Package of Computer Programs for Applying Molecular Mechanics, Normal Mode Analysis, Molecular Dynamics and Free Energy Calculations to Simulate the Structural and Energetic Properties of Molecules. *Computer Physics Communications* **1995**, *91* (1), 1–41.
- (220) CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations - Brooks - 1983 - *Journal of Computational Chemistry* - Wiley Online Library.
- (221) Smith, W.; Forester, T. R. DL\_POLY\_2.0: A General-Purpose Parallel Molecular Dynamics Simulation Package. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14* (3), 136–141.
- (222) DL\_POLY: Application to molecular simulation: *Molecular Simulation: Vol 28, No 5*.
- (223) Hill, T. L. On Steric Effects. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14* (7), 465–465.
- (224) Westheimer, F. H.; Mayer, J. E. The Theory of the Racemization of Optically Active Derivatives of Diphenyl. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14* (12), 733–738.
- (225) Chapter VII - Conformations of Organic Molecules. In *Physical Chemistry*; Kitaigorodsky, A. I., Ed.; Molecular Crystals and Molecules; Elsevier, **1973**; Vol. 29, pp 381–450.
- (226) Dinur, U.; Hagler, A. T. A Novel Decomposition of Torsional Potentials into Pairwise Interactions: A Study of Energy Second Derivatives. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11* (10), 1234–1246.
- (227) Hill, J.-R.; Freeman, C. M.; Subramanian, L. Use of Force Fields in Materials Modeling. *Reviews in Computational Chemistry* **2000**, *16*, 141–216.

- (228) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press, **2017**.
- (229) Chakravarty, C. Path Integral Simulations of Atomic and Molecular Systems. *International Reviews in Physical Chemistry* **1997**, *16* (4), 421–444.
- (230) Alavi, S. Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation. By Mark E. Tuckerman. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (51), 12138–12139.
- (231) González, M. A. Force Fields and Molecular Dynamics Simulations. *JDN* **2011**, *12*, 169–200.
- (232) Braun, E.; Gilmer, J.; Mayes, H. B.; Mobley, D. L.; Monroe, J. I.; Prasad, S.; Zuckerman, D. M. Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0]. *Living J Comput Mol Sci* **2019**, *1* (1), 5957.
- (233) Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). Computer simulation of liquids. Oxford university press.
- (234) *Understanding Molecular Simulation - 2nd Edition*. <https://www.elsevier.com/books/understanding-molecular-simulation/frenkel/978-0-12-267351-1>.
- (235) Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, **2004**.
- (236) Field M.J. *A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems* [PDF].
- (237) Beveridge, D. L. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science Edited by Kurt Binder (Johannes-Gutenberg University). Oxford University Press: New York, Oxford, 1995. Xiv + 587 Pp. \$95.00. ISBN 0-19-509438-7. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (41), 9938–9938.
- (238) Weiner, P. K.; Kollman, P. A. AMBER: Assisted Model Building with Energy Refinement. A General Program for Modeling Molecules and Their Interactions. *Journal of Computational Chemistry* **1981**, *2* (3), 287–303.
- (239) Weiner, S. J.; Kollman, P. A.; Case, D. A.; Singh, U. C.; Ghio, C.; Alagona, G.; Profeta, S.; Weiner, P. *A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins*. ACS Publications, **2002**.
- (240) *A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules* *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197 | *Journal of the American Chemical Society*.
- (241) Skjevik, Å. A.; Madej, B. D.; Dickson, C. J.; Teigen, K.; Walker, R. C.; Gould, I. R. All-Atom Lipid Bilayer Self-Assembly with the AMBER and CHARMM Lipid Force Fields. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (21), 4402–4405.
- (242) Wang, L.-P.; McKiernan, K. A.; Gomes, J.; Beauchamp, K. A.; Head-Gordon, T.; Rice, J. E.; Swope, W. C.; Martínez, T. J.; Pande, V. S. Building a More Predictive Protein Force Field: A Systematic and Reproducible Route to AMBER-FB15. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (16), 4023–4039.
- (243) Damm, W., Frontera, A., Tirado-Rives, J., & Jorgensen, W. L. (1997). OPLS all-atom force field for carbohydrates. *Journal of computational chemistry*, *18*(16), 1955-1970.
- (244) Momany, F. A.; Rone, R. Validation of the general purpose QUANTA @3.2/CHARMm@ force field. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, *13* (7), 888–900.
- (245) Pavelites, J. J., Gao, J., Bash, P. A., & Mackerell Jr, A. D. (1997). A molecular mechanics force field for NAD+ NADH, and the pyrophosphate groups of nucleotides. *Journal of computational chemistry*, *18*(2), 221-239.
- (246) Dauber-Osguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M.; Hagler, A. T. Structure and Energetics of Ligand Binding to Proteins: Escherichia Coli Dihydrofolate Reductase-Trimethoprim, a Drug-Receptor System. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* **1988**, *4* (1), 31–47.
- (247) Arnautova, Y. A., Jagielska, A., & Scheraga, H. A. (2006). A new force field (ECEPP-05) for peptides, proteins, and organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(10), 5025-5044.
- (248) Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Development and Testing of a General Amber Force Field. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25* (9), 1157–1174.

- (249) Hermans, J.; Berendsen, H. J. C.; Gunsteren, W. F. V.; Postma, J. P. M. A Consistent Empirical Potential for Water–Protein Interactions. *Biopolymers* **1984**, 23 (8), 1513–1518.
- (250) Ott, K. H., & Meyer, B. (1996). Parametrization of GROMOS force field for oligosaccharides and assessment of efficiency of molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 17(8), 1068-1084.
- (251) Lubna, N.; Kamath, G.; Potoff, J. J.; Rai, N.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 8. United-Atom Description for Thiols, Sulfides, Disulfides, and Thiophene. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (50), 24100–24107.
- (252) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE Journal* **2001**, 47 (7), 1676–1682.
- (253) Wick, C. D.; Martin, M. G.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (33), 8008–8016.
- (254) Jorgensen, W. L. *Intermolecular potential functions and Monte Carlo simulations for liquid sulfur compounds*. ACS Publications, **1986**.
- (255) Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. *Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons*. ACS Publications, **1984**.
- (256) Jorgensen, W. L.; Swenson, C. J. *Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. Structure and properties of liquid amides*. ACS Publications, **1985**.
- (257) Nicholas, J. B.; Hopfinger, A. J.; Trouw, F. R.; Iton, L. E. Molecular Modeling of Zeolite Structure. 2. Structure and Dynamics of Silica Sodalite and Silicate Force Field. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (13), 4792–4800.
- (258) Maple, J. R.; Dinur, U.; Hagler, A. T. Derivation of Force Fields for Molecular Mechanics and Dynamics from Ab Initio Energy Surfaces. *PNAS* **1988**, 85 (15), 5350–5354.
- (259) Hwang, M. J.; Stockfisch, T. P.; Hagler, A. T. *Derivation of Class II Force Fields. 2. Derivation and Characterization of a Class II Force Field, CFF93, for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules*. ACS Publications, **1994**.
- (260) Hagler, A. T.; Ewig, C. S. On the Use of Quantum Energy Surfaces in the Derivation of Molecular Force Fields. *Computer Physics Communications* **1994**, 84 (1), 131–155.
- (261) *Derivation of Class II Force Fields. III. Characterization of a Quantum Force Field for Alkanes - Maple - 1994 - Israel Journal of Chemistry - Wiley Online Library*.
- (262) Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes. *Computational and Theoretical Polymer Science* **1998**, 8 (1), 229–246.
- (263) Sun, H.; Jin, Z.; Yang, C.; Akkermans, R. L. C.; Robertson, S. H.; Spenley, N. A.; Miller, S.; Todd, S. M. COMPASS II: Extended Coverage for Polymer and Drug-like Molecule Databases. *J Mol Model* **2016**, 22 (2), 47.
- (264) *Parameterization of Monovalent Ions for the OPC3, OPC, TIP3P-FB, and TIP4P-FB Water Models | Journal of Chemical Information and Modeling*, **2021**.
- (265) *Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms | Journal of the American Chemical Society*, **1977**.
- (266) Allinger, N. L.; Kok, R. A.; Imam, M. R. Hydrogen bonding in MM2. *Journal of Computational Chemistry* **1988**, 9 (6), 591–595.
- (267) Momchilova, T. G.; Ivanov, P. M. MM2 Conformational Analysis of Diastereoisomers with Phenyl Groups on Neighbouring Carbon Atoms and Intramolecular Hydrogen Bonding. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1993**, 288 (1), 133–143.
- (268) Lii, J.-H.; Allinger, N. L. The MM3 Force Field for Amides, Polypeptides and Proteins. *Journal of Computational Chemistry* **1991**, 12 (2), 186–199.
- (269) Lii, J. H., & Allinger, N. L. (1998). *Directional hydrogen bonding in the MM3 force field: II. Journal of Computational Chemistry*, 19(9), 1001-1016.
- (270) Allinger, N. L., Chen, K., & Lii, J. H. (1996). *An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons. Journal of computational chemistry*, 17(5-6), 642-668.
- (271) Allinger, N. L., Chen, K., Katzenellenbogen, J. A., Wilson, S. R., & Anstead, G. M. (1996). *Hyperconjugative effects on carbon—carbon bond lengths in molecular mechanics (MM4). Journal of Computational Chemistry*, 17(5-6), 747-755.
- (272) Nevins, N., & Allinger, N. L. (1996). *Molecular mechanics (MM4) vibrational frequency calculations for alkenes and conjugated hydrocarbons. Journal of Computational Chemistry*, 17(5-6), 730-746.

- (273) Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J. H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (23), 8551–8566.
- (274) Dinur, U.; Hagler, A. T. New Approaches to Empirical Force Fields. In *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, **1991**; pp 99–164. <https://doi.org/10.1002/9780470125793.ch4>.
- (275) Yu, H.; van Gunsteren, W. F. Accounting for Polarization in Molecular Simulation. *Computer Physics Communications* **2005**, *172* (2), 69–85.
- (276) Cieplak, P.; Dupradeau, F.-Y.; Duan, Y.; Wang, J. Polarization Effects in Molecular Mechanical Force Fields. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (33), 333102.
- (277) Zhang, C.; Lu, C.; Jing, Z.; Wu, C.; Piquemal, J.-P.; Ponder, J. W.; Ren, P. AMOEBA Polarizable Atomic Multipole Force Field for Nucleic Acids. *J Chem Theory Comput* **2018**, *14* (4), 2084–2108.
- (278) Swart, M.; Duijnen, P. T. van. DRF90: A Polarizable Force Field. *Molecular Simulation* **2006**, *32* (6), 471–484.
- (279) Brooks, B. R.; Brooks, C. L.; MacKerell, A. D.; Nilsson, L.; Petrella, R. J.; Roux, B.; Won, Y.; Archontis, G.; Bartels, C.; Boresch, S.; Caffisch, A.; Caves, L.; Cui, Q.; Dinner, A. R.; Feig, M.; Fischer, S.; Gao, J.; Hodocsek, M.; Im, W.; Kuczera, K.; Lazaridis, T.; Ma, J.; Ovchinnikov, V.; Paci, E.; Pastor, R. W.; Post, C. B.; Pu, J. Z.; Schaefer, M.; Tidor, B.; Venable, R. M.; Woodcock, H. L.; Wu, X.; Yang, W.; York, D. M.; Karplus, M. CHARMM: The Biomolecular Simulation Program. *J Comput Chem* **2009**, *30* (10), 1545–1614.
- (280) Hermida-Ramón, J. M.; Brdarski, S.; Karlström, G.; Berg, U. Inter- and Intramolecular Potential for the N-Formylglycinamide-Water System. A Comparison between Theoretical Modeling and Empirical Force Fields. *J Comput Chem* **2003**, *24* (2), 161–176.
- (281) Gresh, N.; Cisneros, G. A.; Darden, T. A.; Piquemal, J.-P. Anisotropic, Polarizable Molecular Mechanics Studies of Inter- and Intramolecular Interactions and Ligand–Macromolecule Complexes. A Bottom-Up Strategy. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (6), 1960–1986.
- (282) Gao, J. (1997). Toward a molecular orbital derived empirical potential for liquid simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, *101*(4), 657-663. (283)van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (41), 9396–9409.
- (284) Zones, S. I.; Davis, M. E. Zeolite Materials: Recent Discoveries and Future Prospects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1* (1), 107–117.
- (285) Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Structure-Direction in Zeolite Synthesis. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1995**, *21* (1–4), 47–78.
- (286) Liu, X.; Valero, S.; Argente, E.; Botti, V.; Sastre, G. The Importance of T···T···T Angles in the Feasibility of Zeolites. *Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials* **2015**, *230* (5), 291–299.
- (287) Sastre, G.; Fornes, V.; Corma, A. On the Preferential Location of Al and Proton Siting in Zeolites: A Computational and Infrared Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (3), 701–708.
- (288) Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Okubo, T. Directing Aluminum Atoms into Energetically Favorable Tetrahedral Sites in a Zeolite Framework by Using Organic Structure-Directing Agents. *Angewandte Chemie* **2018**, *130* (14), 3804–3808.
- (289) Sastre, G.; Leiva, S.; Sabater, M. J.; Gimenez, I.; Rey, F.; Valencia, S.; Corma, A. Computational and Experimental Approach to the Role of Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolites: The Case of Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts in the Synthesis of  $\beta$ , EU-1, ZSM-11, and ZSM-12 Zeolites. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (23), 5432–5440.
- (290) Boyett, R. E.; Stevens, A. P.; Ford, M. G.; Cox, P. A. A Quantitative Shape Analysis of Organic Templates Employed in Zeolite Synthesis. *Zeolites* **1996**, *17* (5), 508–512.
- (291) Wu, D.; Hwang, S.-J.; Zones, S. I.; Navrotsky, A. Guest-Host Interactions of a Rigid Organic Molecule in Porous Silica Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, *111* (5), 1720–1725.
- (292) Schröder, K.-P.; Sauer, J. Potential Functions for Silica and Zeolite Catalysts Based on Ab Initio Calculations. 3. A Shell Model Ion Pair Potential for Silica and Aluminosilicates. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (26), 11043–11049.

- (293) Gale, J. D. GULP: A Computer Program for the Symmetry-Adapted Simulation of Solids. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* **1997**, 93 (4), 629–637.
- (294) Sierka, M.; Sauer, and J. Structure and Reactivity of Silica and Zeolite Catalysts by a Combined Quantum Mechanics[Dash]Shell-Model Potential Approach Based on DFT. *Faraday Discussions* **1997**, 106 (0), 41–62.
- (295) *Phys. Rev.* **112**, 90 (**1958**) - *Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals*.
- (296) Sanders, M. J. Interatomic Potentials for SiO<sub>2</sub>. *J. CHEM. SOC.* **1984**, 3.
- (297) Woodley, S. M.; Battle, P. D.; Gale, J. D.; Catlow, C. R. A. The Prediction of Inorganic Crystal Structures Using a Genetic Algorithm and Energy Minimisation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1 (10), 2535–2542.
- (298) Lipkowitz, K. B., & Boyd, D. B. (**2003**). Clustering Methods and Their Uses in Computational Chemistry. *Reviews in Computational Chemistry*, 18.
- (299) Catlow, C. R. A.; Ackermann, L.; Bell, R. G.; Corà, F.; Gay, C.-D. H.; Nygren, M. A.; Pereira, J. C.; Sastre, G.; Slater, C.-B.; Sinclair, P. E. Introductory Lecture Computer Modelling as a Technique in Solid State Chemistry. *Faraday Discussions* **1997**, 106 (0), 1–40.
- (300) Sastre, G.; Gale, J. D. Derivation of an Interatomic Potential for Germanium- and Silicon-Containing Zeolites and Its Application to the Study of the Structures of Octadecasil, ASU-7, and ASU-9 Materials. *Chemistry of Materials* **2003**, 15 (9), 1788–1796.
- (301) Gutiérrez-Sevillano, J. J.; Calero, S.; Hamad, S.; Grau-Crespo, R.; Rey, F.; Valencia, S.; Palomino, M.; Balestra, S. R. G.; Ruiz-Salvador, A. R. Critical Role of Dynamic Flexibility in Ge-Containing Zeolites: Impact on Diffusion. *Chemistry* **2016**, 22 (29), 10036–10043.
- (302) *Sorbate-Loading Dependence of Diffusion Mechanism in a Cubic Symmetry Zeolite of Type ZK4. A Molecular Dynamics Study | The Journal of Physical Chemistry B*, **1997**.
- (303) *Molecular dynamics studies on zeolites. 3. Dehydrated zeolite A | The Journal of Physical Chemistry*, **1988**. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100315a003>.
- (304) *A potential for molecular dynamics simulations of structural and dynamic properties of hydrate aluminosilicates - ScienceDirect*, **1991**.
- (305) Van Beest, B. W. H.; Kramer, G. J.; Van Santen, R. A. Force Fields for Silicas and Aluminophosphates Based on Ab Initio Calculations. *Physical Review Letters* **1990**, 64 (16), 1955–1958.
- (306) Van Santen, R. A.; De Man, A. J. M.; Kramer, G. J. Chemical Bonding in Zeolites. In *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*; Derouane, E. G., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F. R., Eds.; NATO ASI Series; Springer Netherlands: Dordrecht, **1992**; pp 493–509.
- (307) Sastre, G.; Gale, J. D. Derivation of an Interatomic Potential for Germanium- and Silicon-Containing Zeolites and Its Application to the Study of the Structures of Octadecasil, ASU-7, and ASU-9 Materials. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (9), 1788–1796.
- (308) Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Rius, J.; Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A. Synthesis, Characterization, and Framework Heteroatom Localization in ITQ-21. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (41), 13414–13423.
- (309) The Si–Ge substitutional series in the chiral STW zeolite structure type - *Journal of Materials Chemistry A* (RSC Publishing, **2018**).
- (310) Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Feasibility of Pure Silica Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (45), 19157–19168.
- (311) Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (33), 10678–10679.
- (312) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (20), 10575–10612.
- (313) Gale, J. D.; Rohl, A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation* **2003**, 29 (5), 291–341.
- (314) Dubbeldam, D.; Ford, D. C.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. A New Perspective on the Order-n Algorithm for Computing Correlation Functions. *Molecular Simulation* **2009**, 35 (12–13), 1084–1097.
- (315) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53

- or CrIII(OH)·{O2C-C6H4-CO2}·{HO2C-C6H4-CO2H}x·H2Oy. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13519–13526.
- (316) Salles, F.; Ghoufi, A.; Maurin, G.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C.; Férey, G. Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO<sub>2</sub> Adsorption. *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, *47* (44), 8487–8491.
- (317) Walker, A. M.; Civalieri, B.; Slater, B.; Mellot-Draznieks, C.; Corà, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Román-Pérez, G.; Soler, J. M.; Gale, J. D. Flexibility in a Metal–Organic Framework Material Controlled by Weak Dispersion Forces: The Bistability of MIL-53(Al). *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (41), 7501–7503.
- (318) Coudert, F.-X.; Jeffroy, M.; Fuchs, A. H.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C. Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic-Inorganic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (43), 14294–14302.
- (319) Oie, T.; Maggiora, G. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. Development of a Flexible Intra- and Intermolecular Empirical Potential Function for Large Molecular Systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **1981**, *20* (8 S), 1–47.
- (320) Levitt, M. A Simplified Representation of Protein Conformations for Rapid Simulation of Protein Folding. *Journal of Molecular Biology* **1976**, *104* (1), 59–107.
- (321) McCammon, J. A.; Gelin, B. R.; Karplus, M. Dynamics of Folded Proteins. *Nature* **1977**, *267* (5612), 585–590.
- (322) *Energy parameters in polypeptides. VII. Geometric parameters, partial atomic charges, nonbonded interactions, hydrogen bond interactions, and intrinsic torsional potentials for the naturally occurring amino acids* | *The Journal of Physical Chemistry*, **1975**.
- (323) Bell, R. G.; Lewis, D. W.; Voigt, P.; Freeman, C. M.; Thomas, J. M.; Catlow, C. R. A. Computer Modelling of Sorbates and Templates in Microporous Materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Hölderich, W., Eds.; Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994; Elsevier, **1994**; Vol. 84, pp 2075–2082.
- (324) Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantín, A.; Jordá, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F. Modular Organic Structure-Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. *Science* **2010**, *330* (6008), 1219–1222.
- (325) Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. Molecular Statistical Calculation of Gas Adsorption by Silicalite. *Zeolites* **1985**, *5* (4), 261–267.
- (326) Bezus, A. G.; Kočirik, M.; Kiselev (the late), A. V.; Lopatkin, A. A.; Vasilyeva, E. A. Potential Energy of Adsorption in Na-X Zeolite and Adsorption Thermodynamic Characteristics of Molecules with Quadrupole Moments. *Zeolites* **1986**, *6* (2), 101–106.
- (327) Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (4), 756–768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>.
- (328) Gálvez-Llompert, M.; Gálvez, J.; Rey, F.; Sastre, G. Identification of New Templates for the Synthesis of BEA, BEC, and ISV Zeolites Using Molecular Topology and Monte Carlo Techniques. *Journal of Chemical Information and Modeling* **2020**, *60* (6), 2819–2829.
- (329) Lewis, D. W.; Sankar, G.; Wyles, J. K.; Thomas, J. M.; Catlow, C. R. A.; Willock, D. J. Synthesis of a Small-Pore Microporous Material Using a Computationally Designed Template. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (23), 2675–2677.
- (330) Schmidt, J. E.; Deem, M. W.; Davis, M. E. Synthesis of a Specified, Silica Molecular Sieve by Using Computationally Predicted Organic Structure-Directing Agents. *Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, *53* (32), 8372–8374.
- (331) Pophale, R.; Daeyaert, F.; Deem, M. W. Computational Prediction of Chemically Synthesizable Organic Structure Directing Agents for Zeolites. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (23), 6750–6760.
- (332) Schmidt, J. E.; Deem, M. W.; Lew, C.; Davis, T. M. Computationally-Guided Synthesis of the 8-Ring Zeolite AEI. *Topics in Catalysis* **2015**, *58* (7–9), 410–415.
- (333) Bai, P.; Jeon, M. Y.; Ren, L.; Knight, C.; Deem, M. W.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. Discovery of Optimal Zeolites for Challenging Separations and Chemical Transformations Using Predictive Materials Modeling. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 5912.

- (334) Davis, T. M.; Liu, A. T.; Lew, C. M.; Xie, D.; Benin, A. I.; Elomari, S.; Zones, S. I.; Deem, M. W. Computationally Guided Synthesis of SSZ-52: A Zeolite for Engine Exhaust Clean-Up. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (3), 708–711.
- (335) Jackowski, A.; Zones, S. I.; Hwang, S.-J.; Burton, A. W. Diquaternary Ammonium Compounds in Zeolite Synthesis: Cyclic and Polycyclic N-Heterocycles Connected by Methylene Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (3), 1092–1100.
- (336) Burton, A. W.; Zones, S. I.; Elomari, S. The Chemistry of Phase Selectivity in the Synthesis of High-Silica Zeolites. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2005**, *10* (5–6), 211–219.
- (337) Barrer, R. M.; Denny, P. J. 201. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* **1961**, No. 0, 971–982.
- (338) Lewis, D. W.; Freeman, C. M.; Catlow, C. R. A. Predicting the Templating Ability of Organic Additives for the Synthesis of Microporous Materials. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (28), 11194–11202.
- (339) Feijen, E. J. P.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Zeolites and Their Mechanism of Synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Hölderich, W., Eds.; Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994; Elsevier, **1994**; Vol. 84, pp 3–21.
- (340) Lewis, D. W.; Willock, D. J.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M.; Hutchings, G. J. De Novo Design of Structure-Directing Agents for the Synthesis of Microporous Solids. *Nature* **1996**, *382* (6592), 604–607.
- (341) A. Barrett, P.; H. Jones, R.; Meurig Thomas, J.; Sankar, G.; J. Shannon, I.; A. Catlow, C. R. Rational Design of a Solid Acid Catalyst for the Conversion of Methanol to Light Alkenes: Synthesis, Structure and Performance of DAF-4. *Chemical Communications* **1996**, *0* (17), 2001–2002.
- (342) Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism. *Angewandte Chemie* **2001**, *113* (12), 2337–2340.
- (343) Paillaud, J.-L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N. Extra-Large-Pore Zeolites with Two-Dimensional Channels Formed by 14 and 12 Rings. *Science* **2004**, *304* (5673), 990–992.
- (344) Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Nicolopoulos, S.; Boulaya, K. ITQ-15: The First Ultralarge Pore Zeolite with a Bi-Directional Pore System Formed by Intersecting 14- and 12-Ring Channels, and Its Catalytic Implications. *Chem. Commun.* **2004**, No. 12, 1356–1357.
- (345) Corma, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Martínez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. A Large-Cavity Zeolite with Wide Pore Windows and Potential as an Oil Refining Catalyst. *Nature* **2002**, *418* (6897), 514–517.
- (346) Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S.; Jordá, J. L.; Rius, J. A Zeolite with Interconnected 8-, 10- and 12-Ring Pores and Its Unique Catalytic Selectivity. *Nature Mater* **2003**, *2* (7), 493–497.
- (347) Castañeda, R.; Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; Rius, J. Synthesis of a New Zeolite Structure ITQ-24, with Intersecting 10- and 12-Membered Ring Pores. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (26), 7820–7821.
- (348) Earl, D. J.; Burton, A. W.; Rea, T.; Ong, K.; Deem, M. W.; Hwang, S.-J.; Zones, S. I. Synthesis and Monte Carlo Structure Determination of SSZ-77: A New Zeolite Topology. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (24), 9099–9105.
- (349) Falcioni, M.; Deem, M. W. A Biased Monte Carlo Scheme for Zeolite Structure Solution. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (3), 1754–1766.
- (350) Meier, W. M.; Villiger, H. Die Methode Der Abstandsverfeinerung Zur Bestimmung Der Atomkoordinaten Idealisierter Gerüststrukturen. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **1969**, *129* (5–6), 411–423.
- (351) Gramlich-Meier, R.; Meier, W. M. Constituent Units and Framework Conformations in Zeolite Networks. *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *44* (1), 41–49.
- (352) Sun, J.; He, Z.; Hovmöller, S.; Zou, X.; Gramm, F.; Baerlocher, C.; McCusker, L. B. Structure Determination of the Zeolite IM-5 Using Electron Crystallography. *Zeitschrift für Kristallographie* **2010**, *225* (2–3), 77–85..

- (353) Bennett, T. *GULP*, **2009** - Home.
- (354) Catlow, C. R. A.; Faux, I. D.; Norgett, M. J. Shell and Breathing Shell Model Calculations for Defect Formation Energies and Volumes in Magnesium Oxide. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1976**, *9* (3), 419–429.
- (355) Donald, H.; Jenkins, B.; Hartman, P. Application of a New Approach to the Calculation of Electrostatic Energies of Expanded Di- and Trioctahedral Micaceous Minerals. *Physics and Chemistry of Minerals* **1980**, *6* (4), 313–325.
- (356) Dubbeldam, D.; Torres-Knoop, A.; Walton, K. S. On the Inner Workings of Monte Carlo Codes. *Molecular Simulation* **2013**, *39* (14–15), 1253–1292.
- (357) Binder, K.; Heermann, D. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, 5th ed.; Graduate Texts in Physics; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2010**.
- (358) *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*.
- (359) Ghysels, A.; Moors, S. L. C.; Hemelsoet, K.; De Wispelaere, K.; Waroquier, M.; Sastre, G.; Van Speybroeck, V. Shape-Selective Diffusion of Olefins in 8-Ring Solid Acid Microporous Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23721–23734.
- (360) Catlow, C. R. A.; Freeman, C. M.; Vessal, B.; Tomlinson, S. M.; Leslie, M. Molecular Dynamics Studies of Hydrocarbon Diffusion in Zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87* (13), 1947–1950.
- (361) Oie, T.; Maggiora, G. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D. J. Development of a Flexible Intra- and Intermolecular Empirical Potential Function for Large Molecular Systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **1981**, *20* (S8), 1–47.
- (362) Sastre, G. Molecular Dynamics of Hydrocarbons in Zeolites: Historical Perspective and Current Developments. In *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Mesoporous Materials*; **2018**; pp 27–62.
- (363) Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D. Computer Modelling as a Technique in Materials Chemistry. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4* (6), 781–792.
- (364) Broyden, C. G. The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm. *IMA Journal of Applied Mathematics (Institute of Mathematics and Its Applications)* **1970**, *6* (3), 222–231.
- (365) Shanno, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation* **1970**, *24* (111), 647–656.
- (366) Gálvez-Llompard, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G. Computational Screening of Structure Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. A Simplified Model. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2019**, *234* (7–8), 451–460.
- (367) Fletcher, R. A New Approach to Variable Metric Algorithms. *The Computer Journal* **1970**, *13* (3), 317–322.
- (368) Goldfarb, D. A Family of Variable Metric Methods Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation* **1970**, *24* (109), 23–26.
- (369) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie* **2005**, *220* (5–6), 567–570.
- (370) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (13).
- (371) Frommer, B. G.; Côté, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *Journal of Computational Physics* **1997**, *131* (1), 233–240.
- (372) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Physical Review Letters* **2009**, *102* (7).
- (373) Verheyen, E.; Joos, L.; Van Havenbergh, K.; Breynaert, E.; Kasian, N.; Gobechiya, E.; Houthoofd, K.; Martineau, C.; Hinterstein, M.; Taulelle, F.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M.; Bals, S.; Van Tendeloo, G.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. Design of Zeolite by Inverse Sigma Transformation. *Nature Materials* **2012**, *11* (12), 1059–1064.
- (374) J. Roth, W.; Čejka, J. Two-Dimensional Zeolites : Dream or Reality? *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1* (1), 43–53.

- (375) Roth, W. J.; Nachtigall, P.; Morris, R. E.; Wheatley, P. S.; Seymour, V. R.; Ashbrook, S. E.; Chlubná, P.; Grajciar, L.; Položij, M.; Zukal, A.; Shvets, O.; Čejka, J. A Family of Zeolites with Controlled Pore Size Prepared Using a Top-down Method. *Nature Chemistry* **2013**, *5* (7), 628–633.
- (376) Grajciar, L.; Bludský, O.; Roth, W. J.; Nachtigall, P. Theoretical Investigation of Layered Zeolite Frameworks: Interaction between IPC-1P Layers Derived from Zeolite UTL. *Catalysis Today* **2013**, *204*, 15–21.
- (377) Trachta, M.; Bludský, O.; Čejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P. From Double-Four-Ring Germanosilicates to New Zeolites: In Silico Investigation. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (14), 2972–2976.
- (378) Hermann, J.; Trachta, M.; Nachtigall, P.; Bludský, O. Theoretical Investigation of Layered Zeolite Frameworks: Surface Properties of 2D Zeolites. *Catalysis Today* **2014**, *227*, 2–8.
- (379) Roth, W. J., Nachtigall, P., Morris, R. E., & Čejka, J. (2014). Two-dimensional zeolites: current status and perspectives. *Chemical reviews*, *114*(9), 4807–4837.
- (380) Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A. Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (ITQ-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, XRD, and NMR Spectroscopic Study. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (24), 4722–4726.
- (381) Kamakoti, P.; Barckholtz, T. A. Role of Germanium in the Formation of Double Four Rings in Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (9), 3575–3583.
- (382) Delgado Friedrichs, O.; Huson, D. H. Tiling Space by Platonic Solids, I. *Discrete Comput Geom* **1999**, *21* (2), 299–315.
- (383) Treacy, M. M. J.; Rivin, I.; Balkovsky, E.; Randall, K. H.; Foster, M. D. Enumeration of Periodic Tetrahedral Frameworks. II. Polynodal Graphs. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *74* (1–3), 121–132.
- (384) Liu, X.; Argente, E.; Valero, S.; Sastre, G. Applying Genetic Algorithms in Chemical Engineering for Determining Zeolite Structures. *Advances in Intelligent Systems and Computing* **2018**, *649*, 34–43.
- (385) Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (3), 176–182.
- (386) RCSR.
- (387) Zheng, C.; Li, Y.; Yu, J. Database of Open-Framework Aluminophosphate Structures. *Sci Data* **2020**, *7* (1), 107.
- (388) Deem, M. W.; Newsam, J. M. Determination of 4-Connected Framework Crystal Structures by Simulated Annealing. *Nature* **1989**, *342* (6247), 260–262.
- (389) Deem, M. W.; Newsam, J. M. Framework Crystal Structure Solution by Simulated Annealing: Test Application to Known Zeolite Structures. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (18), 7189–7198.
- (390) Treacy, M. M. J.; Randall, K. H.; Rao, S.; Perry, J. A.; Chadi, D. J. Enumeration of Periodic Tetrahedral Frameworks. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1997**, *212* (11), 768–791.
- (391) Pophale, R.; Cheeseman, P. A.; Deem, M. W. A Database of New Zeolite-like Materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (27), 12407–12412.
- (392) Earl, D. J.; Deem, M. W. Toward a Database of Hypothetical Zeolite Structures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (16), 5449–5454.
- (393) García-Pérez, E.; Dubbeldam, D.; Liu, B.; Smit, B.; Calero, S. A Computational Method To Characterize Framework Aluminum in Aluminosilicates. *Angewandte Chemie* **2007**, *119* (1–2), 280–282.
- (394) Deem, M. W.; Pophale, R.; Cheeseman, P. A.; Earl, D. J. Computational Discovery of New Zeolite-like Materials. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (51), 21353–21360.
- (395) Blatov \*, V. A. Voronoi–Dirichlet Polyhedra in Crystal Chemistry: Theory and Applications. *Crystallography Reviews* **2004**, *10* (4), 249–318.
- (396) Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M. Identification of and Symmetry Computation for Crystal Nets. *Acta Cryst A* **2003**, *59* (4), 351–360.

- (397) Blatov, V. A.; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package Topospro. *Crystal Growth and Design* **2014**, *14* (7), 3576–3586.
- (398) Friedrichs, O. D.; Dress, A. W. M.; Huson, D. H.; Klinowski, J.; Mackay, A. L. Systematic Enumeration of Crystalline Networks. *Nature* **1999**, *400* (6745), 644–647.
- (399) Majda, D., Paz, F. A. A., Friedrichs, O. D., Foster, M. D., Simperler, A., Bell, R. G., & Klinowski, J. (2008). Hypothetical zeolitic frameworks: in search of potential heterogeneous catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, *112*(4), 1040-1047.
- (400) Foster, M. D., Simperler, A., Bell, R. G., Friedrichs, O. D., Paz, F. A. A., & Klinowski, J. (2004). Chemically feasible hypothetical crystalline networks. *Nature materials*, *3*(4), 234-238.
- (401) Foster, M. D.; Delgado Friedrichs, O.; Bell, R. G.; Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J. Chemical Evaluation of Hypothetical Uninodal Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (31), 9769–9775.
- (402) Foster, M. D.; Friedrichs, O. D.; Bell, R. G.; Paz, F. A. A.; Klinowski, J. Structural Evaluation of Systematically Enumerated Hypothetical Uninodal Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (33), 3896–3899.
- (403) Zwijnenburg, M. A., Simperler, A., Wells, S. A., & Bell, R. G. (2005). Tetrahedral distortion and energetic packing penalty in “zeolite” frameworks: Linked phenomena?. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(31), 14783-14785.
- (404) Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. Criteria for Zeolite Frameworks Realizable for Target Synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52* (6), 1673–1677.
- (405) Sartbaeva, A., Wells, S. A., Treacy, M. M. J., & Thorpe, M. F. (2006). The flexibility window in zeolites. *Nature materials*, *5*(12), 962-965.
- (406) Kapko, V.; Dawson, C.; J. Treacy, M. M.; F. Thorpe, M. Flexibility of Ideal Zeolite Frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (30), 8531–8541.
- (407) Flexibility As an Indicator of Feasibility of Zeolite Frameworks | *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**.
- (408) Blatov, V. A., Ilyushin, G. D., & Proserpio, D. M. (2013). The zeolite conundrum: why are there so many hypothetical zeolites and so few observed? A possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packings of tiles. *Chemistry of Materials*, *25*(3), 412-424.
- (409) Lewis, R. A. Automated Site-Directed Drug Design: Approaches to the Formation of 3D Molecular Graphs. *J Computer-Aided Mol Des* **1990**, *4* (2), 205–210.
- (410) Nishibata, Y.; Itai, A. Automatic Creation of Drug Candidate Structures Based on Receptor Structure. Starting Point for Artificial Lead Generation. *Tetrahedron* **1991**, *47* (43), 8985–8990.
- (411) Rotstein, S. H.; Murcko, M. A. GenStar: A Method for de Novo Drug Design. *J Computer-Aided Mol Des* **1993**, *7* (1), 23–43.
- (412) Hinchliffe, A. *Chemical Modelling: Applications and Theory Volume 5*; Royal Society of Chemistry, **2008**.
- (413) Douguet, D., Munier-Lehmann, H., Labesse, G., & Pochet, S. (2005). LEA3D: a computer-aided ligand design for structure-based drug design. *Journal of medicinal chemistry*, *48*(7), 2457-2468.
- (414) Glen, R. C.; Payne, A. W. R. A Genetic Algorithm for the Automated Generation of Molecules within Constraints. *J Computer-Aided Mol Des* **1995**, *9* (2), 181–202.
- (415) A genetic algorithm for structure-based de novo design | *SpringerLink*, **2001**.
- (416) Kutchukian, P. S.; Shakhnovich, E. I. De Novo Design: Balancing Novelty and Confined Chemical Space. *Expert Opinion on Drug Discovery* **2010**, *5* (8), 789–812.
- (417) SYNOPSIS: SYNthesize and OPTimize System in Silico | *Journal of Medicinal Chemistry*, **2003**.
- (418) Schmidt, J. E.; Deimund, M. A.; Davis, M. E. Facile Preparation of Aluminosilicate Rth across a Wide Composition Range Using a New Organic Structure-Directing Agent. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (24), 7099–7105.

- (419) Gálvez-Llompарт, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G. Computational Screening of Structure Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. A Simplified Model. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2019**, *234* (7–8), 451–460.
- (420) Irwin, J. J.; Sterling, T.; Mysinger, M. M.; Bolstad, E. S.; Coleman, R. G. ZINC: A Free Tool to Discover Chemistry for Biology. *J. Chem. Inf. Model.* **2012**, *52* (7), 1757–1768.
- (421) Daeyaert, F.; Deem, M. W. Design of Organic Structure Directing Agents for Polymorph A Zeolite Beta. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (16), 9854–9866.
- (422) Daeyaert, F.; Deem, M. W. Design of Organic Structure-Directing Agents for the Controlled Synthesis of Zeolites for Use in Carbon Dioxide/Methane Membrane Separations. *ChemPlusChem* **2020**, *85* (2), 277–284.
- (423) Salcedo Perez, J. L.; Haranczyk, M.; Zimmermann, N. E. R. High-Throughput Assessment of Hypothetical Zeolite Materials for Their Synthesizability and Industrial Deployability. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2019**, *234* (7–8), 437–450.
- (424) Liu, X.; Argente, E.; Valero, S.; Sastre, G. Applying Genetic Algorithms in Chemical Engineering for Determining Zeolite Structures. *Advances in Intelligent Systems and Computing* **2018**, *649*, 34–43.
- (425) Liu, X.; Valero, S.; Argente, E.; Sastre, G. Zeolite Structure Determination Using Genetic Algorithms and Geometry Optimisation. *Faraday Discussions* **2018**, *211*, 103–115.
- (426) W. Watson, G.; Toby Kelsey, E.; Leeuw, N. H. de; J. Harris, D.; C. Parker, S. Atomistic Simulation of Dislocations, Surfaces and Interfaces in MgO. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (3), 433–438.
- (427) Taylor, M. B.; Barrera, G. D.; Allan, N. L.; Barron, T. H. K.; Mackrodt, W. C. Shell: A Code for Lattice Dynamics and Structure Optimisation of Ionic Crystals. *Computer Physics Communications* **1998**, *109* (2), 135–143.
- (428) Catlow, C. R. A.; Coombes, D. S.; Lewis, D. W.; Pereira, J. C. G. Computer Modeling of Nucleation, Growth, and Templating in Hydrothermal Synthesis. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (11), 3249–3265.
- (429) Francis, R. J.; O'Hare, D. The Kinetics and Mechanisms of the Crystallisation of Microporous Materials. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, No. 19, 3133–3148.
- (430) Sastre, G.; Leiva, S.; Sabater, M. J.; Gimenez, I.; Rey, F.; Valencia, S.; Corma, A. Computational and Experimental Approach to the Role of Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolites: The Case of Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts in the Synthesis of  $\beta$ , EU-1, ZSM-11, and ZSM-12 Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (23), 5432–5440.
- (431) Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I. Phase Selectivity in the Syntheses of Cage-Based Zeolite Structures: An Investigation of Thermodynamic Interactions between Zeolite Hosts and Structure Directing Agents by Molecular Modeling. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *90* (1), 129–144.
- (432) Casci, J. L.; Cox, P. A.; Henney, R. P. G.; Maberly, S.; Shannon, M. D. Template Design for High-Silica Zeotypes: A Case Study of Zeolite Nes Synthesis Using a Designed Template. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; van Steen, E., Claeys, I. M., Callanan, L. H., Eds.; Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials; Elsevier, **2004**; Vol. 154, pp 110–117.
- (433) Butler, K. T.; Davies, D. W.; Cartwright, H.; Isayev, O.; Walsh, A. Machine Learning for Molecular and Materials Science. *Nature* **2018**, *559* (7715), 547–555.
- (434) Brockherde, F.; Vogt, L.; Li, L.; Tuckerman, M. E.; Burke, K.; Müller, K.-R. Bypassing the Kohn-Sham Equations with Machine Learning. *Nature Communications* **2017**, *8* (1), 872.
- (435) Segler, M. H. S.; Preuss, M.; Waller, M. P. Planning Chemical Syntheses with Deep Neural Networks and Symbolic AI. *Nature* **2018**, *555* (7698), 604–610.
- (436) Blaschke, T.; Olivecrona, M.; Engkvist, O.; Bajorath, J.; Chen, H. Application of Generative Autoencoder in De Novo Molecular Design. *Molecular Informatics* **2018**, *37* (1–2), 1700123.
- (437) Gómez-Bombarelli, R.; Wei, J. N.; Duvenaud, D.; Hernández-Lobato, J. M.; Sánchez-Lengeling, B.; Sheberla, D.; Aguilera-Iparraguirre, J.; Hirzel, T. D.; Adams, R. P.; Aspuru-Guzik, A. Automatic Chemical Design Using a Data-Driven Continuous Representation of Molecules. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (2), 268–276.

- (438) Oleksiak, M. D.; Rimer, J. D. Synthesis of Zeolites in the Absence of Organic Structure-Directing Agents: Factors Governing Crystal Selection and Polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering* **2014**, *30* (1), 1–49.
- (439) Itabashi, K.; Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Shimojima, A.; Okubo, T. A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (28), 11542–11549.
- (440) Kamimura, Y.; Tanahashi, S.; Itabashi, K.; Sugawara, A.; Wakihara, T.; Shimojima, A.; Okubo, T. Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (3), 744–750.
- (441) Sogukkanli, S.; Iyoki, K.; Elangovan, S. P.; Itabashi, K.; Takano, M.; Liu, Z.; Inagaki, S.; Wakihara, T.; Kubota, Y.; Okubo, T. Rational Seed-Directed Synthesis of MSE-Type Zeolites Using a Simple Organic Structure-Directing Agent by Extending the Composite Building Unit Hypothesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *245*, 1–7.
- (442) Fantini, R.; Arletti, R.; Pastero, L.; Quartieri, S.; Renzo, F. D.; Cámara, F.; Vezzalini, G. Structure of Natural and NH<sub>4</sub>-Exchanged Sasbach Faujasite: A Single-Crystal Study. *European Journal of Mineralogy* **2018**, *30* (3), 515–523.
- (443) *Zeolite Growth by Addition of Subcolloidal Particles: Modeling and Experimental Validation | Chemistry of Materials*, **2000**.
- (444) Cundy, C. S.; Henty, M. S.; Plaisted, R. J. Zeolite Synthesis Using a Semicontinuous Reactor, Part 1: Controlled Nucleation and Growth of ZSM-5 Crystals Having Well-Defined Morphologies. *Zeolites* **1995**, *15* (4), 353–372.
- (445) Cundy, C. S.; Henty, M. S.; Plaisted, R. J. Zeolite Synthesis Using a Semicontinuous Reactor, Part 2: Synthesis at High Nucleation Rates. *Zeolites* **1995**, *15* (5), 400–407.
- (446) de Moor, P.-P. E. A.; Beelen, T. P. M.; van Santen, R. A. In Situ Observation of Nucleation and Crystal Growth in Zeolite Synthesis. A Small-Angle X-Ray Scattering Investigation on Si-TPA-MFI. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (10), 1639–1650.
- (447) Dixon, A. G.; Thompson, R. W. Prediction of the Zeolite Crystal Size Distribution in Batchwise Hydrothermal Synthesis. *Zeolites* **1986**, *6* (3), 154–160.
- (448) Warzywoda, J.; Thompson, R. W. Synthesis of Zeolite A in the Na/K System and the Effect of Seeding. *Zeolites* **1991**, *11* (6), 577–582.
- (449) Tsokanis, E. A.; Thompson, R. W. Further Investigations of Nucleation by Initial Breeding in the Al-Free NH<sub>4</sub>-ZSM-5 System. *Zeolites* **1992**, *12* (4), 369–373.
- (450) Weitkamp, J., Karge, H. G., & Pfeifer, H. (1994). Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994-Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994.
- (451) Abdelkafi, O.; Idoumghar, L.; Lepagnot, J.; Paillaud, J.-L. MEmory Genetic Algorithm Hybridized for Zeolites. In *2017 IEEE Congress on Evolutionary Computation (CEC)*; **2017**; pp 233–240.
- (452) Abdelkafi, O.; Idoumghar, L.; Lepagnot, J.; Paillaud, J.-L.; Deroche, I.; Baumes, L.; Collet, P. Using a Novel Parallel Genetic Hybrid Algorithm to Generate and Determine New Zeolite Frameworks. *Computers & Chemical Engineering* **2017**, *98*, 50–60.
- (453) Liu, X.; Valero, S.; Argente, E.; Sastre, G. . *Faraday Discussions* **2018**, *211*, 103–115.
- (454) Liu, X.; Valero, S.; Argenti, E.; Sastre, G. Determining Zeolite Structures with a Domain-Dependent Genetic Algorithm; **2017**.
- (455) Gibbs, G. V. (1982). Molecules as models for bonding in silicates. *American Mineralogist*, *67*(5-6), 421-450.
- (456) Cormack, A. N.; Saul, P.; Catlow, C. R. A. Modelling Hydrogen in Oxides. *Physica B+C* **1985**, *131* (1–3), 139–144.
- (457) Saul, P.; Catlow, C. R.; Kendrick, J. Theoretical Studies of Protons in Sodium Hydroxide. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties* **1985**, *51* (2), 107–117.
- (458) Tossell, J. A.; Gibbs, G. V. The Use of Molecular-orbital Calculations on Model Systems for the Prediction of Bridging-bond-angle Variations in Siloxanes, Silicates, Silicon Nitrides and Silicon Sulfides. *Acta Crystallographica Section A* **1978**, *34* (3), 463–472.

- (459) Meagher, E. P.; Tossell, J. A.; Gibbs, G. V. A CNDO/2 Molecular Orbital Study of the Silica Polymorphs Quartz, Cristobalite, and Coesite. *Physics and Chemistry of Minerals* **1979**, *4* (1), 11–21.
- (460) Hammond, K. D.; Dogan, F.; Tompsett, G. A.; Agarwal, V.; Conner Jr., W. C.; Grey, C. P.; Auerbach, S. M. Spectroscopic Signatures of Nitrogen-Substituted Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (45), 14912–14913.
- (461) Auerbach, S. M.; Miller, W. H. Quantum Mechanical Reaction Probabilities with a Power Series Green's Function. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (9), 6917–6928.
- (462) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalieri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; Kirtman, B. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8* (4).
- (463) Pascale, F.; Tosoni, S.; Zicovich-Wilson, C.; Ugliengo, P.; Orlando, R.; Dovesi, R. Vibrational Spectrum of Brucite, Mg(OH) 2: A Periodic Ab Initio Quantum Mechanical Calculation Including OH Anharmonicity. *Chemical Physics Letters* **2004**, *396* (4–6), 308–315.
- (464) Noel, Y., Zicovich-Wilson, C. M., Civalieri, B., D'arco, P., & Dovesi, R. (2001). Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, *65*(1), 014111.
- (465) Prencipe, M.; Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Dovesi, R. The Vibrational Spectrum of Calcite (CaCO<sub>3</sub>): An Ab Initio Quantum-Mechanical Calculation. *Physics and Chemistry of Minerals* **2004**, *31* (8), 559–564.
- (466) Newton, M. D.; Gibbs, G. V. Ab Initio Calculated Geometries and Charge Distributions for H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Compared with Experimental Values for Silicates and Siloxanes. *Physics and Chemistry of Minerals* **1980**, *6* (3), 221–246.
- (467) Geisinger, K. L.; Gibbs, G. V. SiSSi and SiOSi Bonds in Molecules and Solids: A Comparison. *Physics and Chemistry of Minerals* **1981**, *7* (5), 204–210.
- (468) Hill, R. J.; Newton, M. D.; Gibbs, G. V. A Crystal Chemical Study of Stishovite. *Journal of Solid State Chemistry* **1983**, *47* (2), 185–200.
- (469) Lasaga, A. C.; Gibbs, G. V. Applications of Quantum Mechanical Potential Surfaces to Mineral Physics Calculations. *Physics and Chemistry of Minerals* **1987**, *14* (2), 107–117.
- (470) Vail, J. M.; Harker, A. H.; Harding, J. H.; Saul, P. Calculations for Electronic Point Defects with Self-Consistent Lattice Polarisation: The F<sup>+</sup> Centre in MgO. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1984**, *17* (19), 3401–3414. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/19/014>.
- (471) Taylor, P. R.; Bauschlicher, C. W. Strategies for Obtaining the Maximum Performance from Current Supercomputers. *Theoret. Chim. Acta* **1987**, *71* (2), 105–115. <https://doi.org/10.1007/BF00526412>.
- (472) Bair, R. A.; Dunning, T. H. Quantum Chemistry with an Attached Processor. *Journal of Computational Chemistry* **1984**, *5* (1), 44–55. <https://doi.org/10.1002/jcc.540050107>.
- (473) Nanayakkara, A.; Moncrieff, D.; Wilson, S. Performance of IBM RISC System/6000 Workstation Clusters in a Quantum Chemical Application. *Parallel Computing* **1993**, *19* (9), 1053–1062. [https://doi.org/10.1016/0167-8191\(93\)90097-5](https://doi.org/10.1016/0167-8191(93)90097-5).
- (474) Scopus - Document search. <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=#basic>.
- (475) VOSviewer - Visualizing scientific landscapes. VOSviewer. <https://www.vosviewer.com/>.
- (476) Seeger, R. Parallel Processing on Minicomputers: A Powerful Tool for Quantum Chemistry. *Journal of Computational Chemistry* **1981**, *2* (2), 168–176.
- (477) Clementi, E.; Logan, D.; Saarinen, J. LCAP/3090: Parallel Processing for Large-Scale Scientific and Engineering Problems. *IBM Systems Journal* **1988**, *27* (4), 475–509.
- (478) PRACE – Partnership for Advanced Computing in Europe. PRACE.
- (479) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; de Jong, W. A. NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations. *Computer Physics Communications* **2010**, *181* (9), 1477–1489.
- (480) Peng, C.; Lewis, C. A.; Wang, X.; Clement, M. C.; Pierce, K.; Rishi, V.; Pavošević, F.; Slattery, S.; Zhang, J.; Teke, N.; Kumar, A.; Masteran, C.; Asadchev, A.; Calvin, J. A.;

- Valeev, E. F. Massively Parallel Quantum Chemistry: A High-Performance Research Platform for Electronic Structure. *J. Chem. Phys.* **2020**, 153 (4), 044120.
- (481) Central Processing Unit. *Wikipedia*; **2022**.
- (482) Graphics Processing Unit. *Wikipedia*; **2022**.
- (483) *Lustre*. <https://www.lustre.org/>.
- (484) *Title*. [https://www.usenix.org/legacy/events/fast02/full\\_papers/schmuck/schmuck\\_html/](https://www.usenix.org/legacy/events/fast02/full_papers/schmuck/schmuck_html/).
- (485) *Accelerating Density Functional Calculations with Graphics Processing Unit | Journal of Chemical Theory and Computation*, **2008**.
- (486) *Compare Processor Specifications | AMD*. <https://www.amd.com/en/products/specifications/compare/processors/8436,2061>.
- (487) *Accelerating Resolution-of-the-Identity Second-Order Møller–Plesset Quantum Chemistry Calculations with Graphical Processing Units | The Journal of Physical Chemistry A*, **2008**.
- (488) Ufimtsev, I. S.; Martínez, T. J. Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 1. Strategies for Two-Electron Integral Evaluation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4 (2), 222–231.
- (489) Ufimtsev, I. S.; Martínez, T. J. Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 2. Direct Self-Consistent-Field Implementation. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5 (4), 1004–1015.
- (490) Direct Memory Access. *Wikipedia*; **2022**.
- (491) *Mmanss. NVIDIA GPU Accelerator Block Diagram*; **2013**. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NVIDIA\\_GPU\\_Accelerator\\_Block\\_Diagram.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NVIDIA_GPU_Accelerator_Block_Diagram.png).
- (492) *IBM Quantum System One*. IBM Quantum System One. <https://research.ibm.com/interactive/system-one/>.
- (493) Coprocesador. *Wikipedia, la enciclopedia libre*; **2021**.
- (494) AI Quantum, G.; Collaborators. Hartree-Fock on a Superconducting Qubit Quantum Computer. *Science* **2020**, 369 (6507), 1084–1089.
- (495) von Burg, V.; Low, G. H.; Häner, T.; Steiger, D. S.; Reiher, M.; Roetteler, M.; Troyer, M. Quantum Computing Enhanced Computational Catalysis. *Physical Review Research* **2021**, 3 (3).
- (496) CSIC. *El CSIC e IBM se alían para impulsar la computación cuántica en España*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. <https://www.csic.es/>.
- (497) *La Moncloa*. **11/10/2022**. *España seleccionada para acoger uno de los primeros ordenadores cuánticos europeos gracias al programa Quantum Spain que impulsa el Gobierno [Prensa/Actualidad/Asuntos Económicos y Transformación Digital]*. <https://www.lamoncloa.gob.es/serviciosdeprensa/notasprensa/asuntos-economicos/Paginas/2022/111022-programa-quantum-spain.aspx>.
- (498) *BSC-CNS*. BSC-CNS. <https://www.bsc.es/es>.
- (499) Operaciones de coma flotante por segundo. *Wikipedia, la enciclopedia libre*; **2022**.
- (500) Herrero, R. *Euskadi, la Silicon Valley de la computación cuántica*. EFE Noticias. <https://efe.com/pais-vasco/2023-03-24/euskadi-silicon-valley-computacion-cuantica/>.
- (501) *Eagle's quantum performance progress*. IBM Research Blog. <https://research.ibm.com/blog/eagle-quantum-processor-performance>.
- (502) Wack, A.; Paik, H.; Javadi-Abhari, A.; Jurcevic, P.; Faro, I.; Gambetta, J. M.; Johnson, B. R. Quality, Speed, and Scale: Three Key Attributes to Measure the Performance of near-Term Quantum Computers. arXiv October 28, **2021**.

## 2 Objetivos.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es ser capaz de proponer nuevas zeolitas o zeolitas ya conocidas pero sintetizadas de forma alternativa y a ser posible de una forma más sostenible, pudiendo ser utilizadas en procesos industriales ya existentes con mayor efectividad o permitiendo desarrollar una futura tecnología propia patentable.

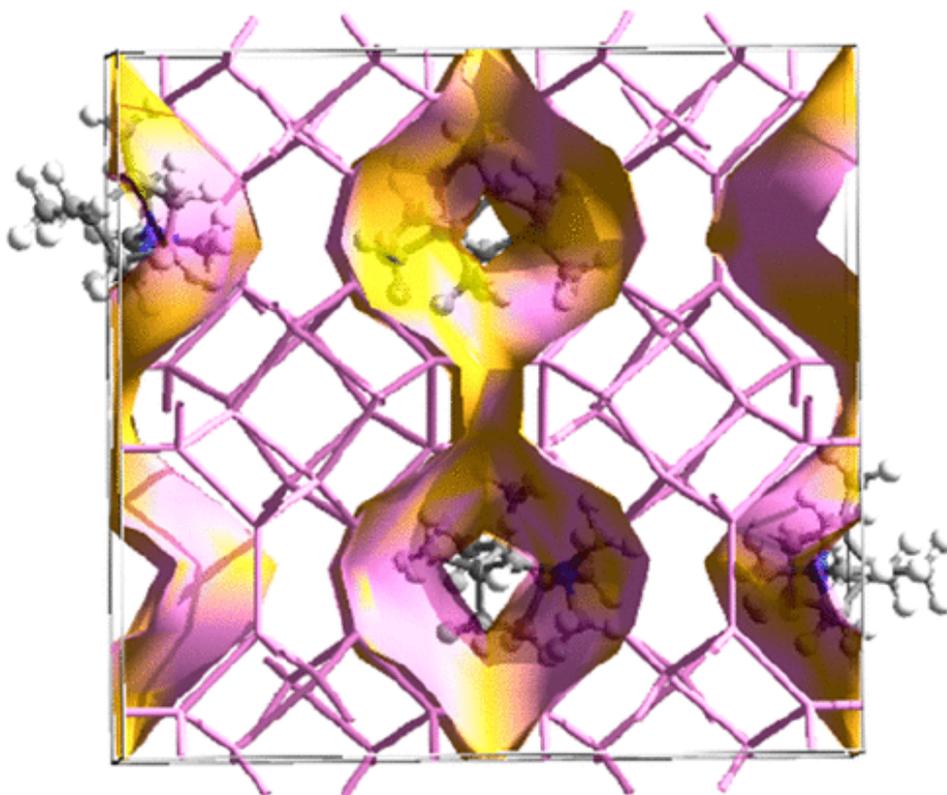
Para conseguirlo, se establecen como objetivos secundarios todos los relacionados con la elaboración de un sistema informático que permita:

- Examinar previamente sobre un número masivo de casos reales obtenidos de los diferentes artículos publicados en bibliografía relacionada, para tener la certeza del correcto diagnóstico del software. Definiendo de esta forma:
  - Descriptores de moléculas orgánicas para ser agentes directores de estructura (ADE).
  - Determinación de los descriptores de la interacción zeolita-ADE y algoritmos evaluadores.
- Cálculo de la energía zeolita-ADE y sus términos individuales.
- Diseño de nuevos algoritmos que permitan la aceleración necesaria para hacer posible su aplicación en una gran cantidad de aspirantes, tras los diferentes criterios de filtrado.
- Programación del cálculo zeolita-ADE en datos masivos con la capacidad de auto-extraer un número reducido de los ADE eficientes al problema de búsqueda planteado.

Con un grupo reducido de los ADE más factibles para sintetizar la zeolita, se utilizará software de modelado molecular. Esto evita realizar tediosos cálculos computacionales sobre una gran población. Esta forma de trabajo propone un agente director de estructura orgánico para sintetizar una zeolita, que tiene que ser adaptable a cualquier tipo de zeolita que contenga cavidades.



### 3 Filtrado computacional de agente director de estructura para la síntesis en puro sílice de la zeolita ITE



León, S.; Sastre, G. Computational Screening of Structure-Directing Agents for the Synthesis of Pure Silica ITE Zeolite. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11* (15), 6164–6167. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01734>.

## Antecedentes.

Para la obtención de estructuras de zeolitas es necesario el descubrimiento de novedosos agentes directores de estructura orgánicos (ADEO) que adopten la función de 'template' para poder sintetizar estas estructuras<sup>1-3</sup>.

Además del ADEO también hay otros factores influyentes en el proceso de síntesis del material zeolítico, siendo más difícil establecer una relación entre las estructuras obtenidas y las variables sintéticas involucradas<sup>4</sup>. Sin embargo, son conocidos algunos parámetros que más pueden influir en la formación, como pueden ser: tiempo de cristalización, temperatura, agente mineralizante, disolvente, pH, composición del gel, concentraciones, etc. Una selección racional de los parámetros necesarios para llevar la síntesis hacia una zeolita específica todavía no es posible, a pesar del intensivo trabajo de seis décadas<sup>5</sup>.

Es ineludible razonar los parámetros necesarios a controlar para llegar a conseguir la síntesis de una zeolita específica<sup>6-8</sup>, centrándose en el importante cometido de obtener zeolitas con alto contenido en sílice con templates orgánicos (ADEO).

La idea de la geometría formada entre el ADEO y la cavidad de la zeolita a sintetizar, utilizando el tamaño y la forma del ADEO y como afecta el encajar<sup>9</sup> este conjunto dentro del microporo de la zeolita en cuestión, es el estudio que se aborda en la publicación de este capítulo. La idea es seguir la hipótesis de que las fuerzas dominantes entre huésped y anfitrión son las fuerzas débiles, es decir, las interacciones de Van der Waals. El encajar geométricamente a la perfección conjunto y hueco, o sea, ADEO y microporo, es muy extraño y no necesario, dado por el hecho rotacional que sufre la molécula dentro del hueco anfitrión de la zeolita. Esta idea fue pronto tratada en la química computacional<sup>10</sup>. A los pocos años era posible utilizar los métodos basados en los potenciales interatómicos en diferentes ámbitos<sup>11</sup> y emplearlos con las iteraciones zeolita-ADEO<sup>12-14</sup>. La aparición de la inteligencia artificial aplicada a esta disciplina de la ciencia facilitó el análisis automatizado de cantidades ingentes de datos, permitiendo el elegir o diseñar nuevos ADEO haciendo uso de bases de datos y reglas de acoplamiento estructural de moléculas<sup>15-19</sup>.

## Metodología.

El estudio tratado en este capítulo es realizado mediante una metodología seguida anteriormente en el grupo de trabajo de Sastre<sup>15,16</sup>, contemplando ciertas novedades para el diseño de un nuevo ADEO para la zeolita ITE (ITQ-3<sup>20</sup>), con enormes aplicaciones en la separación de hidrocarburos ligeros<sup>21</sup>.

Fueron usadas dos herramientas más para enriquecer la metodología computacional existente en el grupo de trabajo de Sastre:

- La recopilación de un gran número de ADE orgánicos (ADEO) de la base de datos SciFinder.
- El desarrollo de un nuevo algoritmo llamado 'shoe-box', encargado de buscar moléculas ADEO que acoplen en el microporo de la zeolita.

En lugar de escoger entre bases de datos convencionales de moléculas orgánicas empleadas en otras divulgaciones<sup>16</sup> previas, hemos pretendido aumentar la base de datos de nuestro grupo de trabajo, que está formada por

los 241 ADEO<sup>15</sup>. Para hacer posible esta tarea se han utilizado mono-cationes de amonio cuaternario procedentes de la base de datos de SciFinder<sup>22</sup>, expandiendo la base de datos a 651 moléculas. La notación de los ADEO se muestra con los códigos que utiliza SciFinder, sin considerar los contra-aniones. Además, fueron seleccionados 12 ADEO, éstos según la bibliografía, sintetizan la zeolita ITE (ITQ-3 y SSZ-36, un caso intermedio entre ITE y RTH)<sup>12,14, 20</sup>, siendo los códigos CAS los que figuran en la Tabla 3-1 como ADEO y señalados en la Ilustración 3-1.

*Tabla 3-1. ADEO utilizados en la bibliografía para la síntesis de ITE (ITQ-3, SSZ-36). Parámetros relativos D1, D2, D3 (Å),  $\phi=D1/MxSp$  (MxSp: esfera más grande que puede ser incluida en ITE). Interacciones de Van der Waals ITE-ADEO ( $E_{vdW}$ , kJ/mol) calculadas por cada molécula ADEO. Los valores en kJ/Si, con 4 moléculas por celda unidad (carga completa de la celda unidad), puede ser obtenido aplicando un factor de 4/64.*

ADEO	Ref.	D1	D2	D3	$\phi$	D2/D1	D3/D1	$E_{vdW}$
cas-137246-88-9	24	7.6	5.6	5.3	0.92	0.74	0.70	-127
cas-146876-90-6	24	6.8	4.9	4.0	0.82	0.72	0.59	-91
cas-167268-14-6	20,24	8.0	5.5	5.2	0.96	0.69	0.65	-132
cas-244048-92-8	24	7.4	5.7	4.0	0.89	0.77	0.54	-85
cas-733728-24-0	14	6.8	5.9	5.8	0.82	0.87	0.85	-119
cas-736916-61-3	24	7.3	5.5	4.8	0.88	0.75	0.66	-117
cas-738540-27-7	24	6.9	5.6	4.5	0.83	0.81	0.65	-90
cas-759445-18-6	24	6.9	5.7	5.3	0.83	0.83	0.77	-119
cas-768347-31-5	14	7.5	5.9	6.1	0.90	0.79	0.81	-146
cas-780025-35-6	24	8.4	5.5	6.5	1.01	0.65	0.77	-144
cas-783291-77-0	24	6.9	4.9	5.9	0.83	0.71	0.86	-125
cas-791573-35-8	24	7.4	5.5	3.9	0.89	0.74	0.53	-101

El algoritmo 'shoe-box', basado en las ideas de los cálculos previos relacionados con el tamaño molecular<sup>9</sup>, encuentra la máxima distancia intra-molecular entre dos átomos y realiza una rotación a lo largo de estos átomos para definir un nuevo eje X entre estos dos átomos. En este nuevo sistema de coordenadas, de las cuales el máximo y mínimo sobre los tres ejes definen una caja (Xmax – Xmin, Ymax – Ymin, Zmax – Zmin) que la llamamos 'shoe-box' y cuyos valores ordenados desde el más grande (D1, D2 y D3) son nuestra definición del tamaño del ADE. Se dan más detalles en la documentación suplementaria correspondiente, dentro del apartado 'Anexo'.

Las dimensiones resultantes del ADE empleado en la síntesis de la zeolita ITE figuran en la Tabla 3-1. Utilizando el valor de la esfera que puede ser contemplada dentro de la cavidad del microporo de la zeolita<sup>23</sup> (MxSp), en este caso 8.3 Å, es utilizado para calcular D1 / MxSp ( $\phi$ , Tabla 3-1). Estos valores son cercanos a la unidad y representan como acoplan entre si la molécula (huésped) y la cavidad (anfitrión) de la zeolita, representando el valor unidad el ajuste geoméricamente ideal, aunque realmente según la Tabla 3-1, tienden a ser mayores de 0.6.

Seguendo esto, se consideran apropiados los ADE para la síntesis de la zeolita ITE, que cumplen los requisitos de las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3):

$$0.75 < D1 / MxSp < 1.00 \quad (3.1)$$

$$D2 / D1 > 0.6 \quad (3.2)$$

$$D3 / D1 > 0.6 \quad (3.3)$$

Para afianzar si las interacciones energéticas de Van der Waals entre el ADE y la estructura de la zeolita ITE es un parámetro importante para discriminar entre los ADE adecuados, se han calculado las energías usando el método Monte Carlo + la mínima energía reticular, utilizando para ello el software zeoTsd<sup>15</sup> (más detalles en el documento correspondiente del apartado 'Anexo'). Este software calcula la mayor estabilidad energética de un ADE por celda unidad y también con un ADE en cada una de las cavidades de la celda unidad, en este caso para la zeolita ITE, serían cuatro moléculas por celda unidad y 64 SiO<sub>2</sub>. El resultado E<sub>vdw</sub> está en la Tabla 3-1, indicando un intervalo de energía entre [-85, -146] kJ/mol para la estabilización energética de una molécula ADE por cada cavidad en la zeolita ITE. Por ello, con esto se espera predecir que otros ADE no contemplados anteriormente para la síntesis de la zeolita ITE, deberían sus valores de energías de interacción situarse en este mismo intervalo.

Lo siguiente realizado fue ejecutar el algoritmo 'shoebox' en la base de datos de 651 ADE (241 ADE ya existentes + 410 nuevos ADE), seleccionando aquellos que cumplieran las tres restricciones geométricas de las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3). Los ADE seleccionados son los mostrados en la Ilustración 3-2 con los correspondientes datos geométricos calculados en la Tabla 3-2, siendo incluidos el tamaño y la estabilización energética de Van der Waals. Los ADE que contienen carbonos quirales, únicamente los enantiómeros mostrados en la Tabla 3-2 fueron considerados.

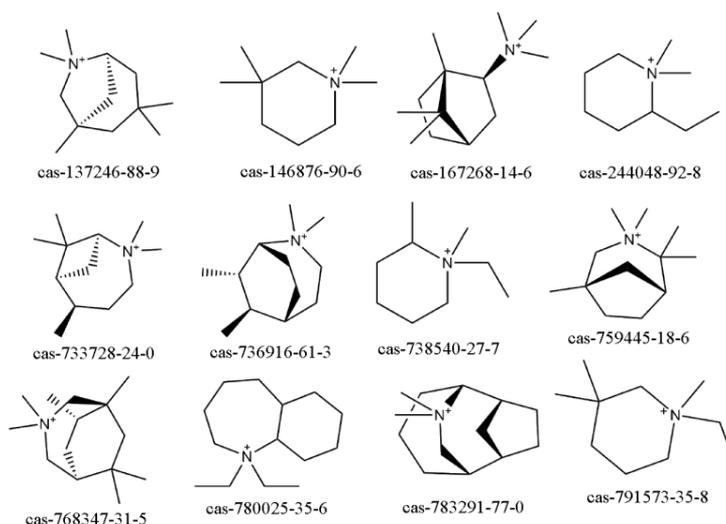


Ilustración 3-1. ADE orgánicos para la síntesis de zeolita ITE según bibliografía (ver Tabla.3.1).

Tabla 3-2. Los ADE de la base de datos que cumplen las condiciones de idoneidad apropiadas para la zeolita ITE, según las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3). Interacciones van der Waals ITE-ADE ( $E_{vdW}$ ) calculadas para cada molécula ADE. Los valores están expresados en kJ/Si, para cuatro moléculas por celda unidad, puede ser obtenido aplicando el factor 4/64.

ADE	D1	D2	D3	$\phi$	D2/D1	D3/D1	EvdW
cas-129024-58-4	7.5	4.7	6.0	0.90	0.63	0.80	-103
cas-146876-82-6	7.5	5.6	5.9	0.90	0.75	0.79	-135
cas-166746-03-8	7.3	6.4	6.0	0.88	0.88	0.82	-120
cas-1677677-86-9	7.0	5.8	4.4	0.84	0.83	0.63	-102
cas-1918193-04-0	7.1	5.9	5.4	0.86	0.83	0.76	-121
cas-1918193-05-1	7.3	5.3	5.1	0.88	0.73	0.70	-89
cas-2242581-09-3	7.5	5.8	5.4	0.90	0.77	0.72	-128
cas-244048-95-1	6.9	5.9	5.8	0.83	0.86	0.84	-87
cas-25728-39-6	7.3	4.2	4.2	0.88	0.58	0.58	-87
cas-38018-80-3	6.9	6.1	5.6	0.83	0.88	0.81	-128
cas-400825-31-2	7.4	6.2	5.5	0.89	0.84	0.74	-120
cas-51780-27-9	7.4	5.7	6.6	0.89	0.77	0.89	-119
cas-918306-90-8	7.9	5.9	5.9	0.95	0.75	0.75	-139
cas-941-14-0	7.2	4.9	5.2	0.87	0.68	0.72	-118
cas-94267-29-5	6.8	5.9	4.4	0.82	0.87	0.65	-103
cas-96900-94-6	8.0	6.2	5.8	0.96	0.78	0.73	-139

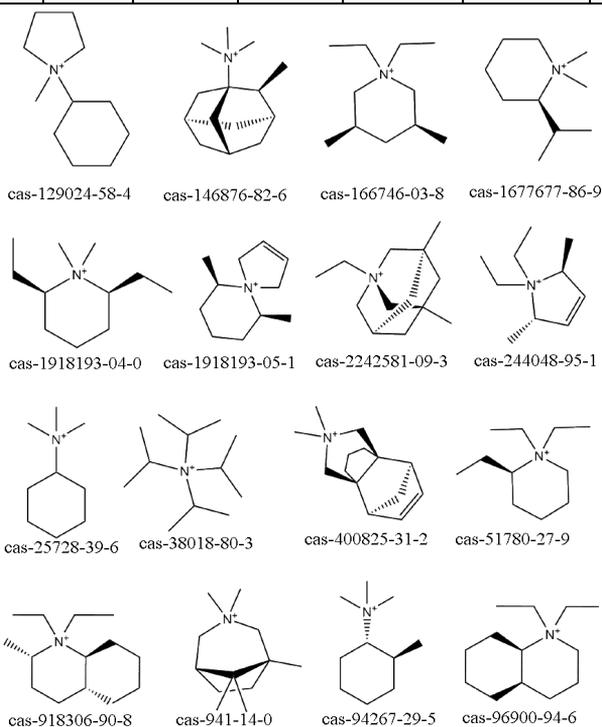
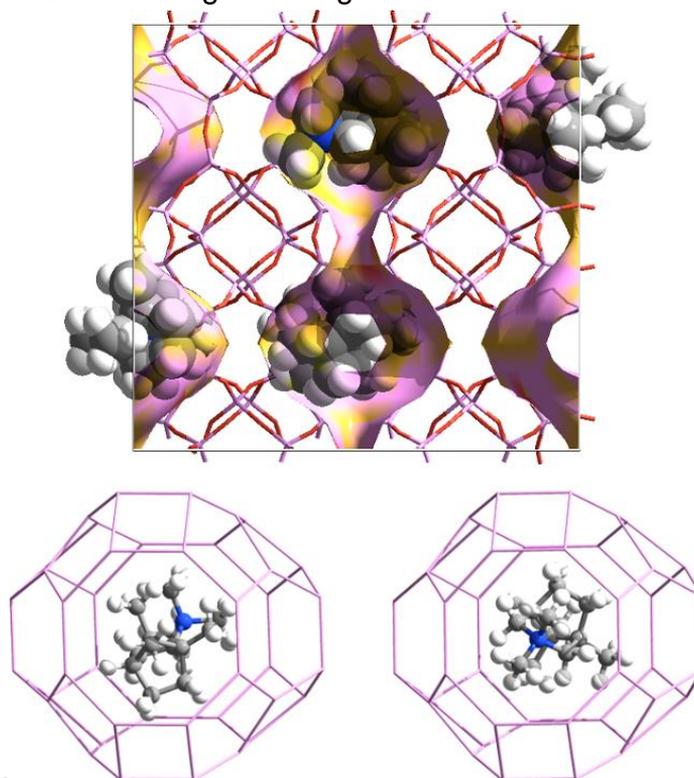


Ilustración 3-2. Nuevos ADE orgánicos para la síntesis de la zeolita ITE (ver Tabla 3-2).

## Resultados.

Las energías de interacción, ADE-ITE, de Van der Waals de la Tabla 3-1, están en el intervalo [-85, -146] kJ/mol, similar a los requisitos (3.1), (3.2) y (3.3), que se encuentran en el intervalo [-87, -139] kJ/mol y figuran en la Tabla 3-2, resaltando que la metodología computacional utilizada es válida para buscar candidatos (ADE) que establezcan la estructura ITE. En la parte superior de la Ilustración 3-3 se muestra la configuración final de uno de los candidatos (ADE) de la Tabla 3-2, cas-941-14-0, con una gran estabilidad de Van der Waals (-118 kJ/mol) y la dimensión más grande del mismo es de 7.2 Å, encajando de forma ajustada en la cavidad ITE que es de 8.3 Å. En la parte inferior de la Ilustración 3-3, se compara el candidato cas-941-14-0 en la cavidad ITE, con el ADE cas-167268-14-6 que sintetiza según bibliografía<sup>20</sup> la zeolita ITE.



*Ilustración 3-3. Arriba: ADE cas-941-14-0 en zeolita ITE. Abajo: Comparativa de la optimización en la cavidad ite de cas-167268-14-6 (izquierda) y cas-941-14-0 (derecha).*

Mediante la Ilustración 3-4, es posible razonar la conclusión de los resultados expresados en el tamaño del ADE y la estabilización de Van der Waals, mediante la definición de un descriptor de tamaño por cada ADE  $(D1 + D2 + D3) \times N$ , siendo N el número de átomos del ADE. Llegando a la conclusión de que existe una relación con la estabilidad energética de Van der Waals en la estructura de la zeolita ITE. En la Ilustración 3-4 son mostrados los ADE experimentales con la forma de círculos azules y los ADE candidatos seleccionados computacionalmente que tienen la forma de cuadrados verdes, encajando ambos conjuntos de ADE en el mismo dominio, según es mostrado en la Ilustración 3-4. Este hecho señala que la metodología computacional empleada ofrece unos resultados similares a los experimentales.

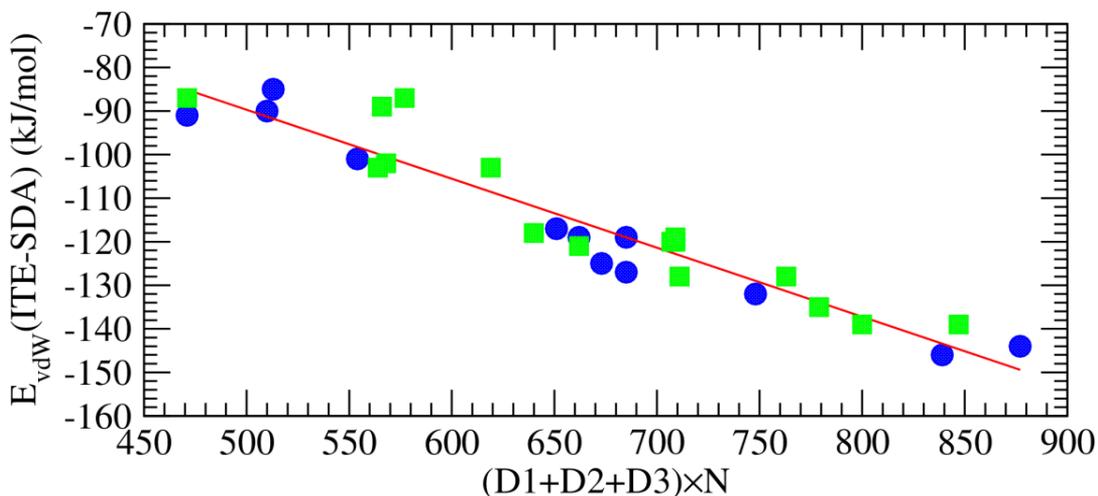


Ilustración 3-4. **Correlación entre el tamaño del ADE y la estabilización energética de Van der Waals en la zeolita ITE.** Los ADE pertenecientes a la Tabla 3-1 son los círculos azules y los cuadrados verdes representan los ADE de la Tabla 3-2. La línea roja representa los valores del resultado de  $E_{vdW} = -10.506 - 0.1584 \times (D1 + D2 + D3) \times N$ .

### Conclusión.

Prestando atención a la Ilustración 3-1 y la Ilustración 3-2, es posible encontrar algunas semejanzas en los derivados del:

- Píridinio que aparecen en la Ilustración 3-1, como pueden ser cas-146876-90-6, cas-244048-92-8, cas-738540-27-7 y cas-791573-35-8. En la Ilustración 3-2 también aparecen otros como, cas-166746-03-8, cas-1677677-86-9, cas-1918193-04-0 y cas-51780-27-9.
- Azabicyclo octano encontrados en la Ilustración 3-1, cas-137246-88-9, cas-733728-24-0, y cas-759445-18-6. En la Ilustración 3-2 tenemos el cas-941-14-0.
- Con una nueva diversidad química aparecen en la Ilustración 3-2, pirrolio, cas-244048-95-1; pirrolidinio, cas-129024-58-4; adamantano, cas-146876-82-6 y cas-2242581-09-3; azoniaspiro decano, cas-1918193-05-1; quinolinio-decahído, cas-96900-94-6 y cas-918306-90-8; ciclohexilamina, cas-94267-29-5.

Esta metodología ofrece la posibilidad de proponer los ADE candidatos para la síntesis de la zeolita con estructura ITE, únicamente calculando los parámetros dimensionales del ADE, sin necesidad de realizar costosos cálculos computacionales de estabilización energética. La táctica inicial de seleccionar los ADE que cumplan las tres condiciones de las dimensiones (D1, D2, D3) de la molécula, nos llevan a unos candidatos (Tabla 3.2) que cumplen las condiciones (3.1), (3.2) y (3.3), para la síntesis de la zeolita ITE, siendo posible definir un descriptor de tamaño. Esta forma de trabajo que sugiere un ADE para sintetizar una zeolita, es aplicable a cualquier tipo de zeolita que contenga cavidades.

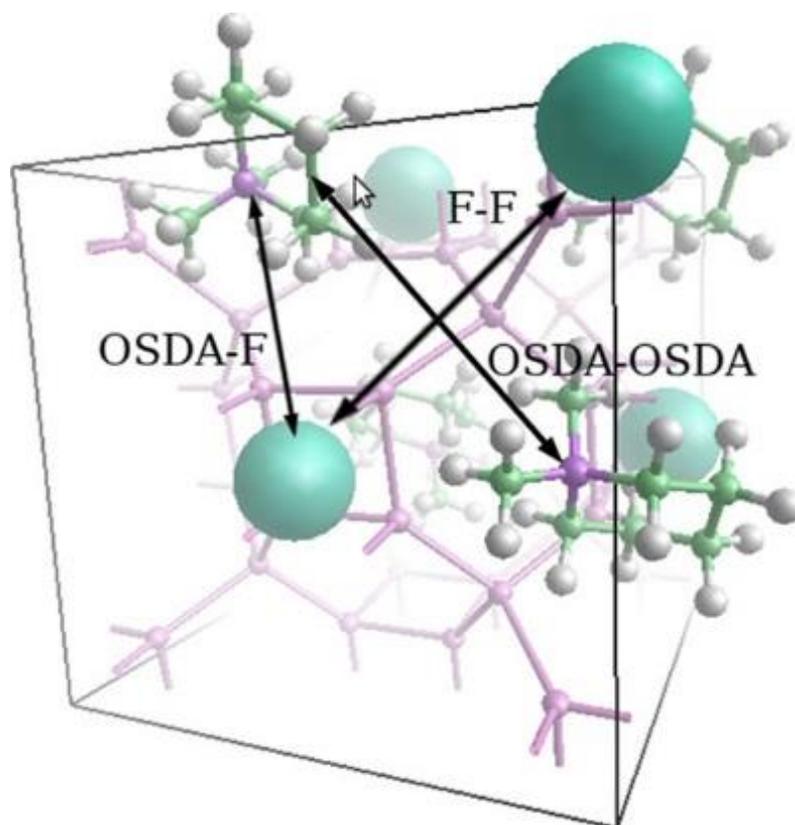
## Bibliografía.

- (1) Davis, M. E.; Zeolites from a Materials Chemistry Perspective; *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 239–245.
- (2) Li, Y.; Corma, A.; Yu, J.; Synthesis of new zeolite structures; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7112-7127.
- (3) Čejka, J.; Millini, R.; Opanasenko, M.; Serrano, D. P.; Roth, W. J.; Advances and Challenges in Zeolite Synthesis and Catalysis; *Catal. Today* **2020**, *345*, 2-13.
- (4) Rimer, J. D.; Rational Design of Zeolite Catalysts; *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 488-489.
- (5) *Chem. Solids* **1960**, *16*, 84-89.
- (6) Zones, S. I.; Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the Barrer, R. M.; Stabilization of lattices by sorbed and included molecules; J. Phys. presence of quaternary imidazole compounds; *Zeolites* **1989**, *9*, 458-467.
- (7) Davis, M. E.; New Vistas in Zeolite and Molecular Sieve Catalysis; *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 111-115.
- (8) Gies, H.; Marler, B.; The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the system SiO<sub>2</sub>/template/H<sub>2</sub>O; *Zeolites* **1992**, *12*, 42-49.
- (9) Boyett, R. E.; Stevens, A. P.; Ford, M. G.; Cox, P. A.; A quantitative shape analysis of organic templates employed in zeolite synthesis; *Zeolites* **1996**, *17*, 508-512.
- (10) Bell, R. G.; Lewis, D. W.; Voigt, P.; Freeman, C. M.; Thomas, J. M.; Catlow, C. R. A.; Computer modelling of sorbates and templates in microporous materials; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2075-2082.
- (11) Cox, P. A.; Casci, J. L.; Stevens, A. P.; Molecular modelling of templated zeolite synthesis; *Faraday Discuss.* **1997**, *106*, 473-487.
- (12) Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I.; Guest/host relationships in the synthesis of the novel cage-based zeolites SSZ-35, SSZ-36, and SSZ-39; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 263-273.
- (13) Shi, C.; Li, L.; Yang, L.; Li, Y.; Molecular simulations of host-guest interactions between zeolite framework STW and its organic structure-directing agents; *Chinese Chem. Lett.* **2020**, in press; DOI: 10.1016/j.ccllet.2020.01.016.
- (14) Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I.; Phase selectivity in the syntheses of cage-based zeolite structures: An investigation of thermodynamic interactions between zeolite hosts and structure directing agents by molecular modeling; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 129–144.
- (15) Gálvez-Llompарт, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G.; Computational Screening of Structure Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. A Simplified Model; *Z. Kristallogr.- Cryst. Mater.* **2019**, *234*, 451-460.
- (16) Gálvez-Llompарт, M.; Gálvez, J.; Rey, F.; Sastre, G.; Identification of New Templates for the Synthesis of BEA, BEC and ISV Zeolites Using Molecular Topology and Monte Carlo Techniques; *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, *60*, 2819-2829.
- (17) Schmidt, J. E.; Deem, M. W.; Davis, M. E.; Synthesis of a Specified, Silica Molecular Sieve by Using Computationally Predicted Organic Structure-Directing Agents; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8372 –8374.
- (18) Daeyaert, F.; Deem, M. W.; Design of Organic Structure Directing Agents for Polymorph A Zeolite Beta; *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9854-9866.
- (19) Daeyaert, F.; Ye, F.; Deem, M. W.; Machine-learning Approach to the Design of OSDAs for Zeolite Beta; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 3413-3418.
- (20) Cambor, M. A.; Corma, A.; Lightfoot, P.; Villaescusa, L. A.; Wright, P. A.; Synthesis and Structure of ITQ-3, the First Pure Silica Polymorph with a Two-Dimensional System of Straight Eight-Ring Channels; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2659-2661.
- (21) Olson, D. H.; Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Kuehl, G. H.; Light hydrocarbon sorption properties of pure silica Si-CHA and ITQ-3 and high silica ZSM-58; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 27-33.
- (22) SciFinder; CAS, P.O. Box 3012, Columbus, Ohio 43210 U.S.A. Copyright © **2020**. American Chemical Society. <https://www.cas.org/products/scifinder>

- (23) Foster, M. D.; Rivin I.; Treacy, M. M. J.; Delgado Friedrichs, O.; A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 32–38.



## 4 Selectividad de zeolita usando un mismo agente director de estructura en medio hidróxido y fluoruro.



Leon, S.; Sastre, G. Zeolite Phase Selectivity Using the Same Organic Structure-Directing Agent in Fluoride and Hydroxide Media. *Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126* (4), 2078–2087. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08688>.

## Antecedentes.

Usando dos rutas hidrotermales para la síntesis de las zeolitas, un medio hidróxido o un anión fluoruro como mineralizante se puede influir en el material microporoso final. El uso del hidróxido produce defectos en la conectividad interna de la estructura de los silanoles, la incorporación de aniones de flúor dentro de las pequeñas cavidades da menos defectos en la estructura de la zeolita.

Flanigen y Patton introdujeron el concepto de la ruta del flúor<sup>1</sup>, señalaron que aumenta la solubilidad del silicio con pH neutro y que realizando los enlaces Si-O-Si catalizan las reacciones de condensación, siendo especialmente conveniente esta ruta del flúor para la síntesis de zeolitas de puro sílice. Un tercer aspecto a tener en cuenta en la ruta del flúor, es el efecto del agente director de estructura fluoruro, que siempre actúa conjuntamente con el agente director de estructura orgánico (en inglés, 'OSDA') y no es fácil separar ambos efectos. Esto es lo que se intentará realizar en el siguiente estudio.

La ruta del flúor sigue siendo importante en el mundo académico, ya que, contribuye a la síntesis de nuevas estructuras y ayuda a entender mejor la complejidad y los resultados de la síntesis de zeolitas, pero el peligro inherente y la desventaja medio-ambiental de usar hidróxido fluoruro hace que sea un inconveniente. Sólo en unos casos, las estructuras sintetizadas inicialmente con flúor fueron más tarde sintetizadas en un medio hidróxido, como las zeolitas de tipo BEC (sílice –germanio)<sup>2</sup>, ITQ-21 (sílice-germanio)<sup>3</sup>, STF (puro sílice)<sup>4</sup>, IWV (aluminio-silicato)<sup>5</sup>, SVR (aluminio-silicato<sup>6</sup> y puro sílice<sup>7</sup>) y STW (puro sílice)<sup>8</sup>, consistiendo en un proceso realizado en dos pasos, permitiendo el uso de las zeolitas en aplicaciones industriales, usando un medio más seguro en la síntesis, desde un punto de vista medioambiental.

A las zeolitas sintetizadas de puro sílice en medio hidróxido mencionadas anteriormente (STF y STW), también podemos añadir las que tienen estructura DDR<sup>9</sup>, MRE<sup>10</sup>, CFI<sup>11</sup>, MWW<sup>12</sup>, AFI<sup>13</sup>, STO<sup>14</sup>, PCS<sup>15</sup>, RRO<sup>16</sup> y SFV<sup>17</sup>. Estimando que al menos 50 topologías pueden ser sintetizadas como puro sílice en medio hidróxido. El número total de tipologías de puro sílice es 68<sup>18</sup>, estando indicadas en la Tabla 8-2-S1 (todas las referencias con 'S' aparecen en el documento de información de apoyo, Anexos).

El número de zeolitas de puro-sílice está creciendo considerablemente desde que se utiliza la ruta del flúor por un número considerable de grupos de investigación. La Tabla 8-2-S1 incluye un estudio realizado por el grupo de Lu<sup>19</sup> donde son incluidas 22 tipologías obtenidas de puro sílice por primera vez usando la ruta del flúor, las últimas tres conseguidas son STW, \*-SSO y CSV. Nuevas topologías logradas en puro sílice fueron producidas en medio hidróxido: IFY, EWT, SVY y PCS.

Hay que señalar que las tipologías que contienen una pequeña caja formada por ocho átomos tetraédricos denominados [4<sup>6</sup>] o dobles anillos de cuatro (en inglés, 'double for rings', D4R), pueden ser sintetizados más fácilmente usando la ruta del flúor que un medio hidróxido<sup>20</sup>. En general, se podría decir que favorece la formación de pequeñas cavidades que contienen anillos de cuatro<sup>21</sup>, en particular D4Rs. En este estudio, las únicas zeolitas con D4R son las que tienen una tipología AST, LTA y UFI. Del total de 41 estructuras que contienen D4R, nueve han sido obtenidas en puro sílice usando la ruta del flúor: AST, ISV, ITW, BEC, ITH, STW, LTA, IHW e IWR. Hasta ahora, estas

estructuras de puro sílice no han sido obtenidas en medio hidróxido, excepto STW<sup>8</sup>. En estructuras de puro sílice sin D4R pueden ser obtenidas en medio fluoruro, como: BEA, ITE, IFR, CHA, STF, MTF, ATS, -ITN, RTH, NES, EUO, CON, SAS y -SVR.

La Ilustración 4-3 del estudio realizado por el equipo de trabajo de Lu<sup>19</sup>, muestra un gran incremento en el número de nuevas estructuras que contienen D4R y que fueron sintetizadas, ya que la ruta del flúor llega a ser ampliamente usada. Esto sucedió después de 1998, cuando Villaescusa, Cambor y el resto de compañeros de trabajo, avanzaron en el descubrimiento del uso de la relación agua/silicio como una nueva variable de síntesis en la ruta del flúor, conduciendo a la formación de estructuras menos densas cuando los geles llegan a ser más concentrados<sup>22</sup>. Liu con su equipo de trabajo<sup>23</sup> explicó este efecto usando la zeolita ITQ-13 (ITH) puro sílice, localizando ambos fluoruros en [4<sup>1</sup>5<sup>2</sup>6<sup>2</sup>] y cavidades de D4R. Mientras que las primeras cavidades, el fluoruro podría ser intercambiado por defectos de SiO<sup>-</sup>, principalmente estabilizado en anillos de seis, esto no es posible con los fluoruros en los D4R, actualmente es este el motivo por el que no se sintetiza ITH en puro sílice con ausencia de fluoruro.

La regla del medio fluoruro favorece la presencia de anillos de cuatro y en particular los D4R, la idea se extiende y es generalizada, usando en el gel de síntesis sólo germanio o también con sílice, en lugar de puro sílice, siendo entonces aun mayor el número de estructuras D4Rs.

De los 25 germanatos y silico-germanatos (Tabla 8-2-S2), únicamente uno de ellos ECNU-21 (EWO) no contiene D4R. Una parte de ellos fueron sintetizados sin usar la ruta del flúor. Un ejemplo es, IWW, siendo una novedosa estructura obtenida con silico-germanio, conteniendo D4R y sintetizados en un medio carente de flúor<sup>24</sup>. Esto indica que la presencia de germanio (Ge) es tan fuerte en formar las estructuras que contienen los D4R que el fluoruro no es obligatorio. Contrariamente, cuando el gel es puro sílice, la presencia de fluoruro es muy necesaria para obtener las estructuras con D4R.

Previamente al descubrimiento de la ruta del flúor, las moléculas orgánicas fueron identificadas a comienzos de 1960 por Barrer como Agentes Directores de Estructura, 'ADE' (en inglés, 'SDA') desempeñando la función de rellenar el microporo o el efecto de plantilla<sup>25</sup>. A diferencia de la ruta del flúor, los SDA muestran un acople (forma y tamaño) entre el microporo y el SDA que facilita la interpretación mediante simples cálculos de química computacional de las interacciones energéticas zeolita-SDA<sup>26</sup>.

Un estudio experimental y computacional realizado por Zones y colaboradores<sup>27</sup> usando una serie de SDA basados en el piperidinio (con los nombres de G11-G213) sintetizadas en medio hidróxido y fluoruro nos permite comparar la fuerza del efecto directo del OSDA. Las predicciones acertadas de las zeolitas con tipología obtenidas en medio fluoruro fueron: AST, usando G11 y G74 como ADEO (en inglés, 'OSDA') (Tablas 4 y 5 en ref<sup>27</sup>); SGT usando G80 (Tablas 4 y 6 en ref<sup>27</sup>) y STF usando G39 y G77 (Tablas 4 y 6 en ref<sup>27</sup>). El resto de predicciones no fueron correctas, como con: AST usando G210 (en lugar de NON, Tablas 4 y 5 en ref<sup>27</sup>) y SGT G65 (en lugar de DOH, Tablas 4 y 6 en ref<sup>27</sup>).

*Tabla 4-1. Selección de resultados de la documentación suplementaria correspondiente en el 'Anexo' de las tablas 8-2-S1 y 8-2-S2, energía total E(T) y contribuciones (eV/SiO<sub>2</sub>) del sistema zeo-OSDA en presencia (F) y ausencia (noF) de la ruta del flúor. 'nSi' es el número de SiO<sub>2</sub> en la celda unidad; '#' es la cantidad de OSDA en la celda unidad. En la primera fila figura el código de las contribuciones energéticas definidas posteriormente en el punto siguiente llamado 'Análisis'.*

			F	noF	(4)	(7)	(9) F	(9) noF	(10) F	(10) noF
z-SDA	nSi	#	E(T)	E(T)	E(SDAF) (cou)	E(z-SDAF) (cou)	E(z-SDA) (vdw)	E(z-SDA) (vdw)	E(z-SDA) (vdw/SDA)	E(z-SDA) (vdw/SDA)
sda01_AST	40	4	-41.116	-40.571	-0.380	-0.553	-0.106	-0.109	-1.061	-1.085
sda01_NON	88	4	-40.645	-40.572	-0.151	-0.189	-0.044	-0.046	-0.974	-1.011
sda02_MEL	96	4	-40.754	-40.557	-0.115	-0.225	-0.041	-0.039	-0.979	-0.946
sda02_MTW	56	2	-40.736	-40.577	-0.110	-0.152	-0.039	-0.039	-1.087	-1.102
sda03_STF	64	4	-40.736	-40.491	-0.175	-0.314	-0.076	-0.073	-1.217	-1.161
sda03_STO	112	4	-40.651	-40.543	-0.067	-0.204	-0.037	-0.039	-1.049	-1.084
sda04_STF	64	4	-40.782	-40.512	-0.173	-0.313	-0.064	-0.069	-1.029	-1.106
sda04_STO	224	8	-40.693	-40.562	-0.094	-0.189	-0.033	-0.037	-0.917	-1.027
sda05_CON	56	2	-40.642	-40.502	-0.090	-0.189	-0.035	-0.033	-0.988	-0.931
sda05_NES	136	6	-40.688	-40.522	-0.124	-0.262	-0.049	-0.053	-1.110	-1.195
sda05_STF	64	4	-40.775	-40.513	-0.163	-0.320	-0.073	-0.075	-1.168	-1.194
sda05_STO	224	8	-40.695	-40.563	-0.090	-0.190	-0.038	-0.040	-1.059	-1.113
sda06_DOH	34	1	-40.670	-40.554	-0.086	-0.107	-0.035	-0.035	-1.190	-1.193
sda06_STO	112	3	-40.668	-40.567	-0.058	-0.152	-0.025	-0.025	-0.946	-0.948
sda07_CHA	36	3	-40.871	-40.501	-0.276	-0.325	-0.114	-0.115	-1.374	-1.375
sda07_MWW	72	4	-40.662	-40.445	-0.138	-0.291	-0.047	-0.049	-0.839	-0.887
sda08_LTA	24	2	-40.550	-40.344	-0.265	-0.550	-0.084	-0.089	-1.011	-1.072
sda08_UFI	64	4	-40.515	-40.407	-0.173	-0.365	-0.073	-0.071	-1.170	-1.131

## Metodología.

En esta investigación, mediante la ayuda de un modelo computacional y teórico, incluyendo el papel de los SDA y el fluoruro<sup>28</sup>, fue posible explicar los diferentes resultados dados por las estructuras ZSM-12 (MTW) y EU-1 (EUO) sintetizadas con el N-ciclohexil-N-metil-pirrolidino usado como SDA, con bajo y alto contenido en aluminio, respectivamente. También fue calculada la preferencia de los SDA en la síntesis de las zeolitas con tipología ISV (ITQ-7) y BEC, con 1,3,3-trimetil-6-azonio-triciclo[3,2,1,4,6,6]-duodecano hidróxido y 1-isopropil-4,4,7-trimetil-4-azonia-triciclo[5,2,2,0]-undecano-8-ene iodado dando ITQ-7 en un amplio rango de composiciones, mientras los SDA 4,4-dimetil-4-azonia-triciclo[5,2,2,0]-undecano-8-ene iodado y bencil-DABCO dan preferiblemente Beta-C<sup>29</sup>. Es por ello, que los estudios computacionales pueden explicar y predecir estabildades de SDA y la selectividad de cierta zeolita, como queda demostrado en un gran número de estudios en las pasadas décadas<sup>30-38</sup>.

Van a ser evaluadas individualmente las contribuciones del medio fluoruro y de los SDA de ciertas zeolitas en concreto. Por ello, los SDA que llevan a

synthetizar en medio hidróxido ciertas zeolitas y en medio fluoruro otras zeolitas tendrán un completo y novedoso análisis de las diferentes contribuciones energéticas.

#### 4.2.1 Análisis.

Un nuevo análisis y descomposición energética se tuvo en cuenta para contar con todas las contribuciones de la energía total del sistema con y sin fluoruro. Algunos estudios previos consideran los aspectos termodinámicos de síntesis de las zeolitas, también como una aproximación de aspectos relacionados con la cinética<sup>28</sup>. A continuación, es mostrada la definición completa de energía en un sistema con contenido de flúor OSDA-F:

$$E(T) = E_{zeo} + E_{zeo-OSDA} + E_{zeo-F} + E_{OSDA-OSDA} + E_{OSDA-F} + E_{F-F} + E_{OSDA} \quad (4.1a)$$

La ecuación (4.1a) contiene todos los términos energéticos, a pesar de que algunos términos no pueden ser calculados porque conlleva celdas unidad no neutras electro-estáticamente. Por ejemplo, el cálculo  $E_{F-F}$  implicaría una celda unidad con solamente los aniones fluoruros, por ello, con carga negativa no es posible calcularlo. Una posible solución sería reagrupar los términos como sigue:

$$E(T) = E_{zeo} + E_{OSDAF} + E_{zeo-OSDAF} \quad (4.1b)$$

$$E_{OSDAF} = E_{OSDAF}^{Coul-inter} + E_{OSDA}^{Coul-intra} + E_{OSDA-OSDA}^{vdw} + E_{OSDA-F}^{vdw} + E_{F-F}^{vdw} + E_{OSDA}^{vdw} + E_{OSDA}^{bond} \quad (4.2)$$

$$E_{zeo-OSDAF} = E_{zeo-OSDAF}^{Coul} + E_{zeo-F}^{vdw} + E_{zeo-OSDA}^{vdw} \quad (4.3)$$

Con  $E(T) = E_{zeo} + (4.2) + (4.3)$  y con los términos específicos que pueden ser calculados individualmente, cada uno de los sistemas son neutros, electrostáticamente y el software Gulp permite descomponer la energía en términos de Coulomb y Van der Waals:

$$E_{OSDAF}^{Coul-inter} = E_{OSDA-OSDA}^{Coul-inter} + E_{OSDA-F}^{Coul-inter} + E_{F-F}^{Coul-inter} \quad (4.4)$$

$$E_{OSDAF}^{vdw} = E_{OSDA-OSDA}^{vdw} + E_{OSDA-F}^{vdw} + E_{F-F}^{vdw} \quad (4.5)$$

$$E_{OSDAF}(intra) = (4.2) + (4.4) + (4.5) = E_{OSDA}^{bond} + E_{OSDA}^{Coul-intra} + E_{OSDA}^{vdw-intra} \quad (4.6)$$

$$E_{zeo-OSDAF}^{Coul-inter} = E_{zeo-OSDA}^{Coul-inter} + E_{zeo-F}^{Coul-inter} \quad (4.7)$$

$$E_{zeo-F}^{vdw} \quad (4.8)$$

$$E_{zeo-OSDA}^{vdw} \quad (4.9)$$

Pudiendo entonces escribirse como:

$$(4.1a) = (4.1b) = E_{zeo} + (4.2) + (4.3) = E_{zeo} + (4.4) + (4.5) + (4.6) + (4.7) + (4.8) + (4.9)$$

teniendo en la parte derecha todos los términos individuales, siendo calculados y mostrados en la Tabla 8-2-S3. Para el sistema sin flúor llega a ser más simple:

$$E_{OSDA} = E_{OSDA}^{Coul-inter} + E_{OSDA}^{Coul-intra} + E_{OSDA-OSDA}^{vdw} + E_{OSDA}^{vdw} + E_{OSDA}^{bond} \quad (4.2a)$$

$$E_{zeo-OSDA} = E_{zeo-OSDA}^{Coul} + E_{zeo-OSDA}^{vdw} \quad (4.3a)$$

Con  $E(T) = E_{zeo} + (4.2a) + (4.3a)$  y siendo los términos específicos calculados individualmente:

$$E_{OSDA}^{Coul-inter} = E_{OSDA-OSDA}^{Coul-inter} \quad (4.4a)$$

$$E_{OSDA}^{vdw} = E_{OSDA-OSDA}^{vdw} \quad (4.5a)$$

$$E_{OSDA}(intra) = (2) - (4) - (4.5) \\ = E_{OSDA}^{Coul-intra} + E_{OSDA}^{Coul-intra} + E_{OSDA}^{vdw-intra} \quad (4.6a)$$

$$E_{zeo-OSDA}^{Coul-inter} \quad (4.7a)$$

$$E_{zeo-OSDA}^{vdw} \quad (4.9a)$$

La expresión resultante para sistemas sin flúor sería:

$$E(T) = E_{zeo} + (4.2a) + (4.3a) = E_{zeo} + (4.4a) + (4.5a) + (4.6a) + (4.7a) + (4.9a)$$

con los resultados de los cálculos mostrados en la Tabla 8-2-S4. Otro término que sería calculado es la energía de Van der Waals zeo-OSDA por molécula OSDA, siendo útil para dar una idea de la estabilidad relativa de los grupos zeo-OSDA que podrían ser formados durante el proceso de nucleación de la zeolita. Esta expresión es igual para los sistemas con flúor y sin flúor,

$$E_{zeo-OSDA}^{vdw} \left( \frac{vdw}{OSDA} \right) = \frac{E_{zeo-OSDA}^{vdw-inter}}{N_{OSDA}} \quad (4.10)$$

En la ecuación anterior, la energía de Van der Waals corresponde a todos los OSDA de la celda unidad.

Sobre lo citado anteriormente y para una mejor comprensión de los resultados, serán citados más adelante las contribuciones energéticas más importantes. A no ser que sea especificado, todas las contribuciones energéticas son divididas por el número de SiO<sub>2</sub> en la celda unidad.

$E(zeo-OSDA)(vdw)$  y  $E(zeo-OSDA)(vdw/OSDA)$ , ver (4.9), (4.9a), (4.10): son dos de las principales contribuciones en estudios computaciones de las interacciones zeo-OSDA, incluyendo las de componente de corto rango Van der Waals. Las cuales se suponen ser las principales contribuciones que conducen a la zeolita resultante cuando el OSDA actúa como tal, esto sucede excepcionalmente en unos pocos casos. La primera contribución es la suma de todos los OSDA de la celda unidad dividido por el número de SiO<sub>2</sub>, mientras que la segunda contribución se refiere a la energía de interacción de cada molécula OSDA y no está incluida en la energía total, ya que, la energía total se define como la división por el número de SiO<sub>2</sub>. El hecho de que estos dos términos son

raramente dominantes, otras contribuciones son necesarias tener en cuenta, siendo esto uno de los principales temas a tomar en consideración.

E(zeo) es la energía total de la zeolita dividido por el número de SiO<sub>2</sub>. Cuando la energía del sistema es minimizada, la geometría resultante de la zeolita es calculada sin tener en cuenta las moléculas de fluoruro y de OSDA, es decir, como un punto simple con la geometría optimizada. Por lo tanto, además de reflejar la estabilidad intrínseca de la zeolita, también se considera cualquier deformación que la zeolita podría experimentar teniendo cualquier molécula orgánica ocluida, es decir, alojada dentro de la estructura de la zeolita. Esto refleja la deformación de la molécula para alojarse en el microporo de la zeolita. En la presencia del flúor, la energía intra-molecular del mismo es cero, el término E(OSDAF) es equivalente a E(OSDA).

El término de Coulomb E(OSDAF), (4.4) y (4.4a), incluye las interacciones electrostáticas intermoleculares OSDA – OSDA, OSDA – F y F – F con los dos últimos excluidos de los medios sin fluoruro.

El término de Coulomb E(zeo - OSDAF), ver (4.3) y (4.3a): conlleva las interacciones electrostáticas intermoleculares zeo – OSDA y las interacciones zeo – F, excluyendo estas últimas interacciones en medios no fluoruros. Esta contribución es relevante únicamente en sistemas fluoruros. Particularmente, las interacciones zeo – F indican la estabilidad del flúor en las pequeñas cavidades (esta parte es una ínfima contribución a la estabilidad total) aunque como interacción de Coulomb, está más relacionado con la estructura periódica de la zeolita.

E(OSDA)(intra), ver (4.6) y (4.6a): incluye los términos intramoleculares, Van der Waals y electrostático, así como, enlaces y ángulos diedros del OSDA. Para el flúor, al ser mono-atómico la contribución es cero.

#### 4.2.2 Revisión bibliográfica.

Se buscó información con SciFinder<sup>39</sup> obteniendo 157 publicaciones de síntesis de zeolitas de puro sílice, realizando un emparejamiento de cada publicación con los OSDA utilizados. Conteniendo al menos una síntesis de zeolita por medio de la ruta del flúor o por medio hidróxido. Solamente las publicaciones y OSDA que contengan al menos alguna de estas dos opciones era contemplada, siendo finalmente 8 moléculas OSDA. La zeolita resultante aparece en medio fluoruro (en la parte izquierda) y medio hidróxido (en la parte derecha) como es indicado en Ilustración 4-1. Siendo los objetivos a pronosticar por los cálculos con sus respectivos números CAS de los OSDA y la relación:

sda01, N,N-dimetilpiperidinio (15302-91-7), G11 [27].

sda02, 1,1,3,5-tetrametil-piperidinio (146877-01-2), G24 [27].

sda03, 6,10-dimetil 5-azoniaspiro[4,5]decano (16431-16-6), G77 [27].

sda04, 1,1-dietil-3-metil-piperidinio (947602-89-3), G61 [27].

sda05, 1,1-dietil-3-3-dimetil-piperidinio (947602-90-6), G51 [27].

sda06, 2-etil-1-1-dimetil-piperidinio (244048-92-8), G65 [27].

sda07, N,N-trimetil-adamantammonio (46244-96-6).

sda08, 1,2-dimetil-3- (2-fluorobencil)imidazolio (767624-06-6).

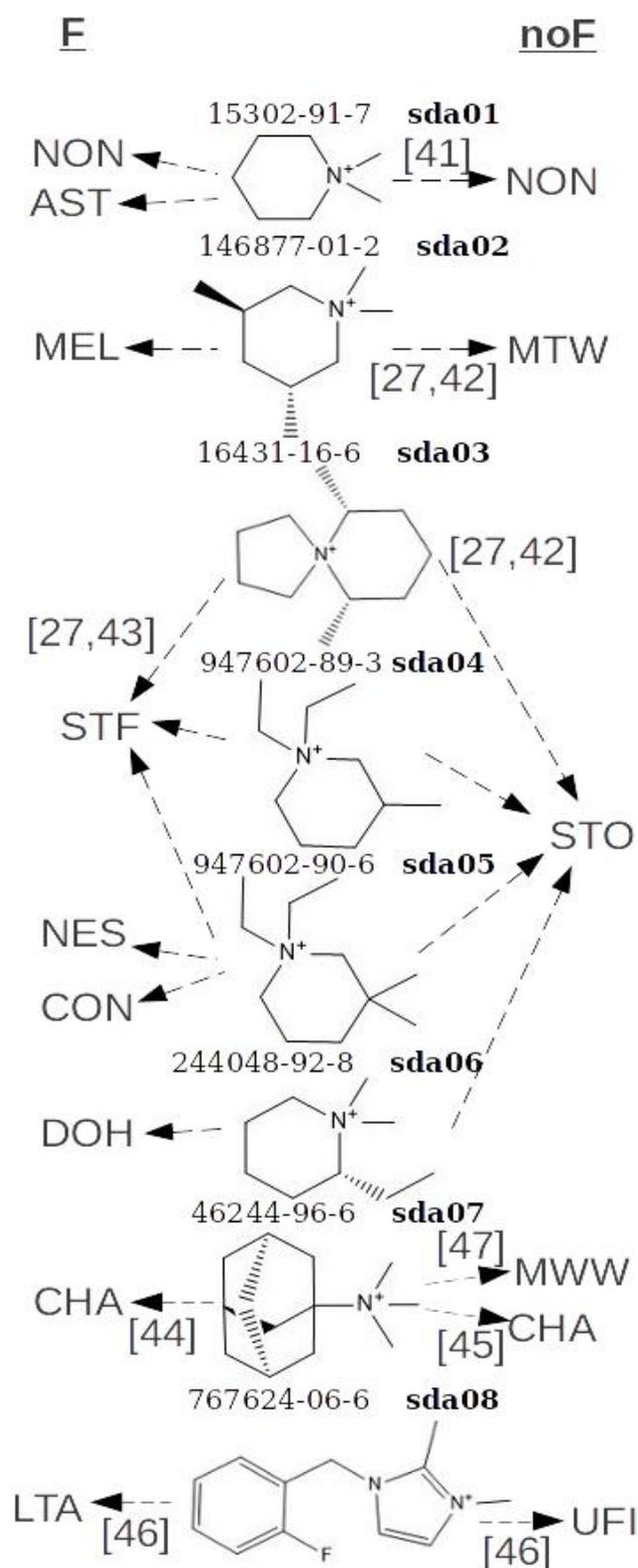


Ilustración 4-1. Zeolitas de puro sílice (o alto contenido en silicio) obtenidas por medio fluoruro (lado izquierdo) o hidróxido (lado derecho) con los OSDA comunes (parte central), denominados desde sda01-sda08, con sus nombres en CAS de la base de datos de SciFinder. Las referencias relevantes<sup>27,41-47</sup> están señaladas entre corchetes. Cuando no es especificada la referencia la síntesis es descrita en el título<sup>27</sup>.

### 4.2.3 Localización del OSDA en las zeolitas.

El software zeoTsda se actualizó en este trabajo para poder permitir además de OSDA con carga neutra en modelos de puro sílice como en una versión previa<sup>40</sup>, también OSDA con carga no neutra en estructuras de puro sílice conteniendo fluoruro. Este software puede rellenar automáticamente los microporos de la zeolita con moléculas de OSDA y también localizar los aniones de fluoruro en pequeñas cavidades. La única entrada necesaria, por parte del usuario, que requiere el software son los datos de la celda unidad de la zeolita y la molécula OSDA en un fichero en formato XYZ. La geometría del OSDA fue optimizada previamente al cálculo en las simulaciones con Monte Carlo.

Los modelos para el emparejamiento zeo – OSDA fueron construidos usando las celdas unidad de puro sílice obtenidas de los datos XRD. Las moléculas OSDA obtenidas de SciFinder fueron convertidas del formato original 2-D SDF a 3-D XYZ utilizando la herramienta openbabel<sup>48</sup>, encargándose de asignar cargas atómicas y tipos. Los átomos de flúor y las moléculas de los OSDA se introdujeron en la celda unidad hasta rellenar por completo la misma, para ello se usó una versión del programa zeoTsda<sup>40</sup>, permitiendo el cálculo del sistema zeo-OSDA-F, dando las localizaciones de energía mínima del flúor y del OSDA. En un medio de hidróxido, es usada una molécula OSDA neutra (con las cargas atómicas diferentes a cero, pero carga total igual a cero). Las energías calculadas permiten identificar la fase de estabilidad en presencia y ausencia del flúor.

#### Resultados.

La Tabla 4-1 muestra los resultados obtenidos usando LEM-MC (lattice energy minimization y Monte Carlo) con el software zeoTsda y la descomposición energética.

Esta descomposición energética permite por una parte comparar las energías totales para cada OSDA–zeo, sugiriendo la fase obtenida con cada OSDA, con y sin flúor, por otra parte, compara cada término energético para encontrar la contribución energética dominante para la estabilidad del sistema zeo–OSDA, en presencia y ausencia de flúor. Una comparación de los resultados experimentales (ver Ilustración 4-1) son indicados en la Tabla 4-2. Una visión general de las geometrías optimizadas de los emparejamientos zeo–OSDA son dadas en Ilustración 4-2 e Ilustración 4-3.

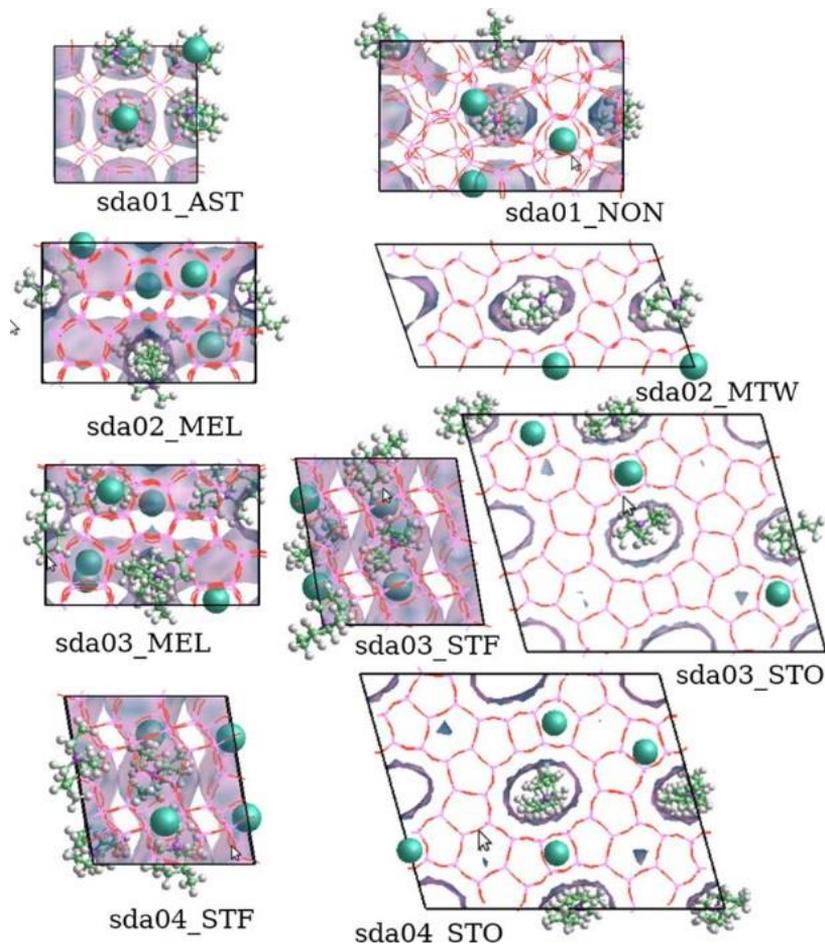
Tabla 4-2. Predicción de la fase de la zeolita según cálculos teóricos (de Energía Total en la Tabla 4-1), comparados con experimentales (ver Ilustración 4-1)<sup>a</sup>.

	F	F	noF	noF
SDA	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
sda01	AST	AST/NON	AST/NON	NON
sda02	MEL	MEL	MTW	MTW
sda03	STF	STF	STO	STO
sda04	STF	STF	STO	STO
sda05	STF	NES/CON/STF	STO	STO
sda06	DOH	DOH	STO	STO
sda07	CHA	CHA	CHA	MWW/CHA
sda08	LTA	LTA	UFI	UFI

<sup>a</sup> Las predicciones son tomadas desde el valor más negativo de cada OSDA, sin (noF) y con fluor (F). Con sda01 son calculadas varias fases (noF) porque los valores son muy cercanos ( $\pm 0.002$  eV/SiO<sub>2</sub>).

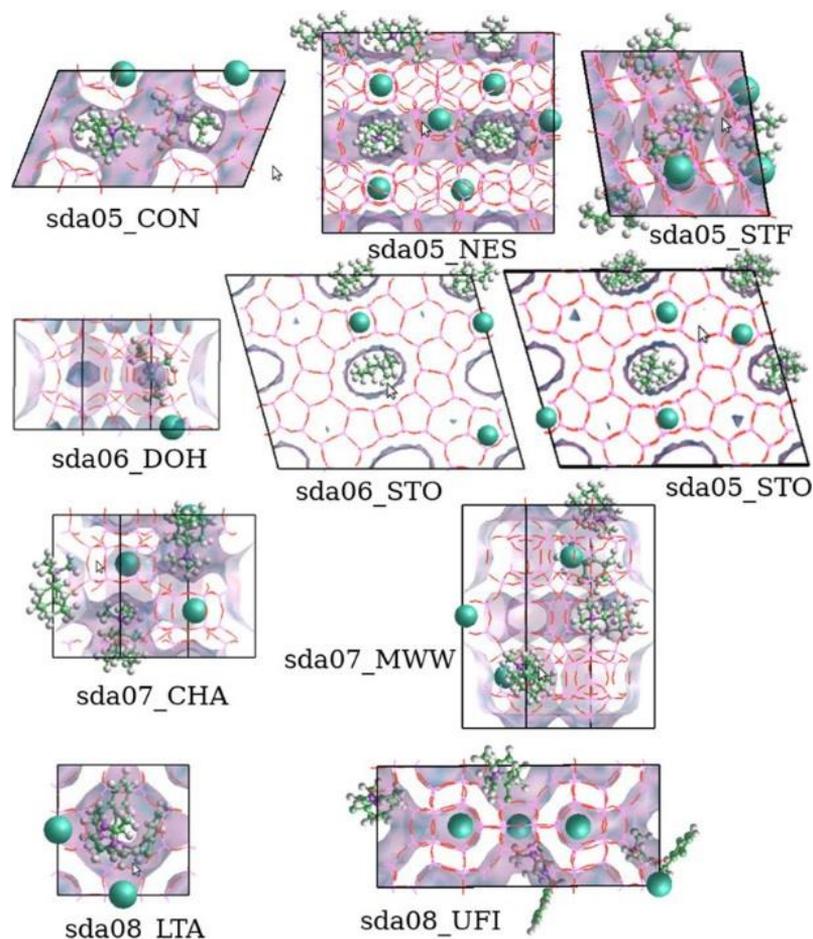
Los emparejamientos con **sda01** dan algunos errores en las predicciones computacionales, AST es predicha correctamente como la fase estable en medio fluoruro con la energía total más negativa que NON (-41.116 y -40.645 eV/SiO<sub>2</sub> respectivamente). También NON fue observado en medio fluoruro y ambos deberían dar energías similares, contrariamente a los resultados. Sin flúor los cálculos son similares para AST y NON (-40.571 and -40.572 eV/SiO<sub>2</sub>), sintetizando NON experimentalmente.

Los resultados de **sda02** indican que la zeolita MEL es la preferente en medio fluoruro, ya que, su energía total es más baja que la de MTW (-40.754 y -40.736 eV/SiO<sub>2</sub>). Las diferencias son pequeñas pero significativas, puesto que, se refieren a cada unidad de SiO<sub>2</sub>, mientras que para la celda unidad completa, llegan a ser más grandes. En la ausencia de flúor, la fase más estable llega a ser MTW por su mayor estabilidad estructural. Ambos resultados coinciden con los resultados experimentales de la Tabla 4-2. Los términos energéticos del flúor, (4) y (7) en la Tabla 4-1, tiene un mayor peso en MEL que en MTW, estando justificado porque MEL sintetiza en medio fluoruro. MEL contiene 4/96 OSDA-F moléculas/SiO<sub>2</sub>, mayor proporción que MTW (2/56), por ello contribuye a una mayor estabilidad de los valores (4) y (7) en la Tabla 4-1. Las interacciones de Van der Waals zeo-OSDA, por molécula OSDA, son más favorables para MTW que para MEL, con energías de -1.102 y -0.946 eV/OSDA, respectivamente, sin utilizar un medio fluoruro y valores similares en medio fluoruro. Sin embargo, teniendo en cuenta el número de moléculas OSDA por celda unidad, también como el número de silicios por celda unidad, ambas contribuciones dan valores muy próximos (-0.039 y -0.041 eV/SiO<sub>2</sub>) en medio fluoruro, dando a entender que el OSDA no conduce a la síntesis. Esto confirma el papel importante del medio fluoruro como SDA.



*Ilustración 4-2. Geometrías calculadas del sistema zeo-OSDA-F con los sda 01-04 y la correspondiente zeolita (ver Ilustración 4-1). Los aniones de flúor son señalados como esferas más grandes.*

Para **sda03**, son dos las fases que compiten, STF y STO. En medio fluoruro según los cálculos de mínima energía total sería sintetizada la zeolita STF, con el menor valor,  $-40.736 \text{ eV/SiO}_2$ , en concordancia con las observaciones experimentales. La estabilidad de STF en medio fluoruro se debe a la gran estabilidad energética de los términos (7) y (4) de la Tabla 4-1, con valores  $-0.314$  y  $-0.175 \text{ eV/SiO}_2$ , comparado con  $-0.204$  y  $-0.067 \text{ eV/SiO}_2$  (STO). Las 4 pequeñas cavidades  $[45^6]$  de STF en medio fluoruro son ocupadas con fluoruro, ofreciendo una alta eficiencia de empaquetamiento contribuyendo a la estabilidad. La mayor estabilidad de STO en medio no fluoruro es predicho correctamente por los cálculos dados de  $-40.543 \text{ eV/SiO}_2$ , comparándolo con la zeolita STF  $-40.491 \text{ eV/SiO}_2$ . El efecto del OSDA en medio no fluoruro no es debido al OSDA, que para la zeolita STO muestra la menor estabilidad energética de Van der Waals zeo-OSDA,  $-0.039 \text{ eV/SiO}_2$ , sino es debido en mayor medida a la estabilidad de la estructura, siendo con STO la más estable (Tabla 8-2-S3).



*Ilustración 4-3. Geometrías calculadas del sistema zeo-OSDA-F con los sda 05-08 y la correspondiente zeolita (ver Ilustración 4-1). Los aniones de flúor son señalados como esferas más grandes.*

Para **sda04** las fases que compiten son STF y STO. En medio fluoruro, STF con sda03 es la más estable,  $-40.782$  frente a  $-40.693$  eV/SiO<sub>2</sub> para STO, mientras en medio no fluoruro, STO es la más estable,  $-40.562$  frente  $-40.512$  eV/SiO<sub>2</sub> para STF, ambos resultados van en consonancia con los experimentos. Como con el caso previo con sda03, los valores de  $E_{\text{zeo-OSDAF}}$  y  $E_{\text{OSDAF}}$  para STF ( $-0.313$  y  $0.173$  eV/SiO<sub>2</sub>) da mucha más estabilidad que STO ( $-0.189$  y  $-0.094$  eV/SiO<sub>2</sub>). En medio hidróxido, el papel del OSDA no conduce a la síntesis, aunque Van der Waals muestra más estabilidad para STF ( $-0.069$  eV/SiO<sub>2</sub>) que para STO ( $-0.037$  eV/SiO<sub>2</sub>), la fase más estable es STO ( $E(z)$ , en Tabla 8-2-S3), de acuerdo con los experimentos usando sda03.

Para **sda05**, un gran número de zeolitas (CON, NES, STF y STO) compiten, planteando un desafío para la capacidad predictiva de estos métodos. Cálculos que incluyen el fluoruro predicen la formación de la zeolita STF con la mayor estabilidad energética,  $-40.775$  eV/SiO<sub>2</sub>, con las contribuciones  $E_{\text{zeo-OSDAF}}$  y  $E_{\text{OSDAF}}$  ( $-0.320$  y  $0.163$  eV/SiO<sub>2</sub>), en consonancia con las observaciones experimentales. Cuando en las operaciones no es utilizado el medio no fluoruro, las predicciones dan zeolita STO, con el valor mínimo de  $-40.563$  eV/SiO<sub>2</sub>, en comparación a  $-40.502$ ,  $-40.522$ , y  $-40.513$  eV/SiO<sub>2</sub> para las zeolitas CON, NES, y STF, respectivamente. Aunque las interacciones más estables corresponden a

STF, con  $-0.075 \text{ eV/SiO}_2$ , comparado con  $-0.040 \text{ eV/SiO}_2$  para STO, una vez más la energía más estable lleva a sintetizar STO (Tabla 8-2-S3).

STO también aparece compitiendo cuando es usado **sda06**, junto con DOH, siendo dominante este último en los cálculos con y sin medio fluoruro. STO aparece en medio hidróxido por las mismas razones mencionadas anteriormente, por lo tanto, no va a ser sintetizado por las interacciones de Van der Waals zeo-OSDA. En un medio fluoruro, DOH es el producto preferente por una estrecha diferencia de  $-40.670$ , comparado con  $-40.668 \text{ eV/SiO}_2$  para la zeolita STO.

CHA y MWW son las fases que compiten con **sda07**. En medio fluoruro, es la CHA el producto dominante, con una energía de  $-40.871 \text{ eV/SiO}_2$ , comparándolo a los  $-40.662 \text{ eV/SiO}_2$  para la zeolita MWW. Las contribuciones Ezeo-OSDAF y EOSDAF proporcionan una considerable estabilidad ( $-0.325$  y  $-0.276 \text{ eV/SiO}_2$ , respectivamente). El último término muestra uno de los valores más negativos de la Tabla 4-1, indicando una gran interacción SDA-F, debido a un efectivo empaquetamiento (todas las cavidades están completamente ocupadas) entre las grandes cavidades (donde el SDA está localizado) y las pequeñas cavidades (donde el fluoruro se encuentra ubicado). Sin fluoruro, tanto la predicción del producto, como el obtenido experimentalmente es la zeolita CHA, debido a una gran estabilización energética de Van der Waals de  $-0.115 \text{ eV/SiO}_2$  (la más negativa de todos los casos analizados), comparándolo a los  $-0.049 \text{ eV/SiO}_2$  para la zeolita MWW. Por ello, el SDA es muy efectivo para la síntesis de la zeolita CHA. En medio hidróxido, también aparece como producto MWW, siendo que no es predicho en los cálculos, pero los experimentos muestran que se consiguen usando un 'cotemplating' (hexametilamina)<sup>46</sup>.

Finalmente, con **sda08**, la predicción resultante usando medio fluoruro es la zeolita LTA y en medio hidróxido UFI, en consonancia con los experimentos. La zeolita LTA en medio fluoruro proporciona una gran estabilización debido a los términos Ezeo-OSDAF y EOSDAF, con  $-0.550$  y  $-0.265 \text{ eV/SiO}_2$ . El valor anterior indica una muy efectiva interacción de la zeolita con el OSDA y el fluoruro, debido a una completa ocupación de las cavidades por parte del fluoruro y del OSDA. En ausencia del fluoruro, ambas zeolitas muestran una gran estabilización de Van der Waals ( $-0.089$  y  $-0.071 \text{ eV/SiO}_2$ , para LTA y UFI), llevando la síntesis hacia LTA, pero la estabilidad de la zeolita contribuye a compensar este efecto ( $-40.492$  y  $-40.507 \text{ eV/SiO}_2$ , para LTA y UFI, Tabla 8-2-S3), dando una energía total más negativa que UFI ( $-40.407$ ) que para LTA ( $-40.344 \text{ eV/SiO}_2$ ).

### 4.3.1 Discusión.

**Consideraciones generales de los resultados en medio fluoruro.** Un total de 13 topologías de zeolitas se han analizado: AST, NON, MEL, MTW, STF, STO, CON, NES, DOH, CHA, MWW, LTA y UFI. De estas, solamente contienen D4R tres de ellas: AST, LTA, y UFI. Como se ha mencionado anteriormente, el fluoruro es particularmente útil para obtener zeolitas de puro sílice, pero no necesariamente que contenga D4Rs. La presencia de pequeñas cavidades, especialmente aquellas que contienen anillos dobles de cuatro, facilitan que el fluoruro tenga más estabilidad. Este es el caso de las estructuras estudiadas, contienen pequeñas cavidades con cuatro anillos, como está indicado en la Tabla 8-2-S5.

En general, los resultados obtenidos en medio fluoruro no conllevan una interacción zeo-SDA en distancias cortas, sino más bien por dos términos de Coulomb,  $E(\text{SDAF})$  y  $E(\text{z-SDAF})$ , en las columnas (4) y (7) de la Tabla 8-2-S4. El término,  $E(\text{SDAF})$ , se refiere a las interacciones electrostáticas  $\text{SDA}^+-\text{SDA}^+$ ,  $\text{SDA}^+-\text{F}^-$ , y  $\text{F}^--\text{F}^-$ , por ser un aporte energético de largo alcance, refiriéndose a la red de iones del SDA e iones  $\text{F}^-$ , que son compatibles con los microporos de la zeolita. De acuerdo al término  $E(\text{z-SDAF})$ , contiene contribuciones electrostáticas entre el fluoruro y las pequeñas cavidades, siendo particularmente destacable.

La localización del fluoruro no se puede predecir basándose únicamente en las consideraciones estructurales. Hasta el momento, no hay evidencias que apoyen la idea de cuanto más pequeña es la cavidad más estabilizado están los aniones de fluoruro. Sin embargo, los valores de  $E(\text{z-SDAF})$  muestran la gran estabilidad para el  $\text{sda01\_AST}$ ,  $\text{sda08\_LTA}$  y  $\text{sda08\_UFI}$  (Tabla 8-2-S4), que son precisamente las tres estructuras que contienen D4Rs. Por lo tanto, este es el primer indicio que permitiría establecer un criterio energético para categorizar la estabilidad de pequeñas cavidades que contienen aniones fluoruros.

La contribución de Van der Waals zeo-SDA, columna (9) es solamente relevante para la síntesis de AST con **sda01** (-0.106 eV/SiO<sub>2</sub>) y CHA con **sda07** (-0.114 eV/SiO<sub>2</sub>). Sda01 es muy específico para sintetizar la zeolita AST en puro sílice, pero también sintetiza otras zeolitas en aluminosilicatos (LEV; ERI), entre otras razones porque AST no existe como aluminosilicatos. Sda07 es conocida como el SDA más específico para obtener la zeolita CHA, con un alto contenido en sílice<sup>49</sup> o en puro sílice<sup>50</sup>. En el estudio realizado por Muraoka y su grupo de trabajo<sup>37</sup>, sda07 da la estabilización energética más negativa para obtener la zeolita CHA en puro sílice o alto contenido en sílice, de una lista de veinte OSDA. El alto contenido sílice o puro sílice es la condición que principalmente mejora el papel de la contribución Van der Waals zeo-SDA, columna (9) en Tabla 8-2-S4, conocido como efecto 'templating'. Sin embargo, hay otras contribuciones como son demostradas en este estudio que contribuyen a mejorar el análisis de los términos energéticos.

**Relación agua/silicio como parámetro en medio fluoruro.** Dos casos,  $\text{sda01}$  y  $\text{sda05}$ , aparecen en la Tabla 4-2, en la cual experimentalmente se obtienen varias fases en medio fluoruro, dependiendo de la relación agua/silicio

del gel de síntesis. Por regla general, las estructuras menos densas son obtenidas con una relación más baja de agua/silicio y mayor densidad poseen cuando el cociente agua/silicio es mayor<sup>22</sup>.

Cuando se usa puro sílice y el sda01 en medio fluoruro, se pueden obtener dos zeolitas, AST y NON<sup>27</sup>, dependiendo de la relación agua/silicio usado. Típicamente, son obtenidas estructuras menos densas con gel más concentrado y en este caso se sintetiza la zeolita AST, mientras con un cociente mayor agua/silicio, el producto logrado es NON. El poder reproducir estas tendencias con cálculos o tener una explicación termodinámica de este comportamiento todavía se escapa de nuestro conocimiento. Nuestros resultados explican las razones de la estabilidad termodinámica relativa de las diferentes fases. En el caso de sda01, AST es más estable en medio fluoruro principalmente debido a dos términos de Coulomb, E(SDAF) y E(z-SDAF), en columna (4) y (7) de la Tabla 8-2-S4. Esto se debe al empaquetamiento de cationes (OSDA+) y aniones (F-) en la estructura de la zeolita. También, la contribución de Van der Waals zeo-SDA, columna (9), es particularmente favorable para AST y justifica en parte su gran estabilidad con respecto a NON.

NES, CON y STF son las zeolitas obtenidas en medio fluoruro cuando se usa sda05. STF y CON (densidad intermedia y baja) aparecen con una relación de agua/silicio intermedia y baja, mientras NES (mayor densidad) aparece con una gran relación agua/silicio<sup>27</sup>, de acuerdo con la regla<sup>22</sup>. STF es el más estable, conforme a nuestros cálculos. Una vez más, los dos términos de Coulomb, E(SDAF) y E(z-SDAF) son las principales contribuciones que explican la gran estabilidad de STF con respecto NES y CON. El término, Van der Waals zeo-SDA no explica la zeolita obtenida.

Un estudio previo también señaló la importancia del papel de los iones SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> empaquetados que actúan como una subred ocluida dentro de la estructura microporosa covalente de la zeolita<sup>51</sup>. A parte de la síntesis que dirige los efectos de estabilidad y de las interacciones zeo-SDA, se demostró que la contribución electrostática SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> tiene un papel fundamental en la explicación de la formación de la zeolita. Entre el número de pequeñas cavidades disponibles para la localización de los fluoruros (un número mayor que el número de aniones de flúor), las cavidades ocupadas podrían explicarse por la distribución más estable de la contribución de Coulomb SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup>.

**Presencia de defectos como parámetro de síntesis en medio hidróxido.** La carga positiva del SDA no puede ser compensada con fluoruro cuando la síntesis es realizada en medio hidróxido, resultando en defectos con carga negativa en la conectividad de la estructura. Esta carga negativa viene de los llamados defectos Silanol<sup>23,52,53</sup>, como es indicado en Ilustración 4-4. Por ello, en lugar de nuestra simple aproximación del SDA neutro, una forma más exacta para modelar la estructura de la zeolita obtenida en medio hidróxido, sería generar un defecto silanol por cada carga positiva del SDA. Esto incluiría considerar un gran número de combinaciones con la posible localización de los defectos. Aunque se espera que estén cerca de la carga positiva del SDA, esto es todavía un reto considerable, similar al de tener en cuenta la localización o

población del aluminio cuando la síntesis es realizada en medio aluminosilicato. Hasta ahora, de acuerdo a los resultados obtenidos, aún con esta simplificación, muchos de los resultados computacionales están en consonancia con los experimentos.

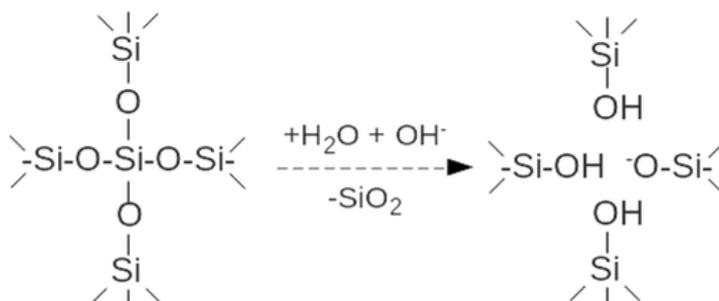


Ilustración 4-4. Estructura sin defectos (izquierda) y defectos Silanol en una zeolita (derecha).

**Consideraciones generales de los resultados en ausencia de fluoruro.** Como fue señalado anteriormente, la síntesis usando gel de puro sílice en medio hidróxido es la mejor condición para resaltar el papel de las interacciones zeo-SDA, cuyo principal componente es la contribución de Van der Waals, en la columna (9a) de la Tabla 8-2-S3. Esta contribución, incluyendo todas las moléculas SDA en la celda unidad, también contiene el efecto de la porosidad de la zeolita a través del número de moléculas que pueden ser ubicadas por unidad de SiO<sub>2</sub>. Con el fin de comprobar únicamente el efecto del zeo-SDA adecuado, el termino (4.10) fue también calculado.

Incluso en condiciones de puro sílice y sin fluoruro las interacciones zeo-SDA son importantes, pero no determinantes. Una demostración puede ser vista con el **sda01** (Tabla 8-2-S3). Las columnas (9a) y (10) muestran que las interacciones de Van der Waals zeo-SDA son más favorables para la formación de AST, ambas en términos de adecuación del SDA, en la columna (10) y también incluyendo el efecto de porosidad (número de moléculas SDA por Si), columna (9a) y a pesar de esto, AST no es más favorable que NON, aunque los valores se muestren próximos entre sí en los resultados de la energía total (-40.571 y -40.572 eV/SiO<sub>2</sub>, respectivamente). Factores como la estabilidad de la zeolita, E(z), deformación del SDA, columna (2a) y una compleja mezcla de contribuciones, columna (6a), son más favorables para NON que para AST y contribuyen para compensar la energía negativa de las interacciones zeo-SDA en la zeolita AST.

De igual forma, las interacciones de Van der Waals zeo-SDA no son dominantes para llegar a sintetizar la zeolita STO cuando son usados: **sda03**, **sda04**, **sda05**, y **sda06**. Mirando los valores en la Tabla 8-2-S3 indica que la baja energía de la zeolita, E(z), la pequeña deformación del SDA, E(SDA), en columna (2a) y el complejo de valores llamado E(SDA)(intra), en columna (6a), son las principales contribuciones que dan una particular gran estabilidad a STO cuando son usadas estos cuatro OSDA. En ninguno de estos casos, E(z-SDA)(vdw) y E(z-sda)(vdw/SDA), columna (9a) y (10), muestra valores mínimos para STO, demostrando otra vez que esta síntesis no está dirigida por un fuerte

efecto de 'templating' (SDA) y por ello, los SDA están de algún modo, reduciendo la función de 'relleno de poros', como definieron Davis y Lobo<sup>54</sup>.

El papel tan conocido del trimetil-adamantamonio (**sda07**), ya comentado anteriormente y la bibliografía abundante muestra que es un excelente SDA para sintetizar la zeolita CHA. Debido al fuerte efecto 'templating', con  $E(z\text{-SDA})(vdw) = -0.114 \text{ eV/SiO}_2$  (Tabla 8-2-S3), esta selectividad es más pronunciada con otros factores, como la ausencia de defectos y de aluminio. Por ello, la zeolita de tipología CHA obtenida con poco aluminio o puro sílice es normalmente sintetizada con sda07. También el sda07 sintetiza la zeolita MWW en medio hidróxido y en medio fluoruro (Ilustración 4-1) debido a la presencia de fragmentos orgánicos que vienen de la descomposición parcial de sda07, que actúa como un efecto de co-template en la síntesis<sup>47</sup>. Por ello, los resultados computacionales que no predicen la síntesis de la zeolita MWW en la ausencia de fluoruro (Tabla 4-2 y Tabla 8-2-S3) está completamente justificado.

La fase de selectividad cuando es usado el **sda08**, en medio fluoruro es LTA y UFI en medio hidróxido, con ambas zeolitas conteniendo cavidades '*lta*' ([4<sup>12</sup>6<sup>8</sup>8<sup>6</sup>]), es un caso particularmente interesante. Un importante aspecto es qué en ambas zeolitas, es encontrada la molécula dentro de la cavidad '*lta*'. Las zeolitas LTA y UFI contienen D4R y cavidades '*lta*', pero UFI, además contiene cavidades [4<sup>55</sup>4<sup>6</sup>4<sup>8</sup>], destacando en la misma unas distancias más grandes entre cavidades vecinas '*lta*' que en LTA. Por lo tanto, UFI puede acomodar mejor en las cavidades '*lta*' a grandes moléculas. Esta es la razón porque las moléculas sda08 pueden ser albergadas mejor en UFI que en LTA, siendo esto uno de los principales motivos que explica la gran estabilidad de UFI en medio hidróxido (columna 3a, en Tabla 8-2-S3). También, en el procedimiento de síntesis, cationes de tetrametilamonio fueron necesarios para realizar la función de cotemplating para obtener UFI<sup>46</sup>, esto lo atribuimos a una estabilización adicional de cationes de TMA dentro de las cavidades [4<sup>55</sup>4<sup>6</sup>4<sup>8</sup>] de UFI. Cuando el fluoruro está presente, los términos de Coulomb  $E(\text{SDAF})$  y  $E(z\text{-SDAF})$ , columnas (4) y (7) en Tabla 8-2-S4, dan una gran estabilidad a LTA, ya que '*lta*' y D4Rs están empaquetados más eficientemente, estando más cercanos entre ellos, sin las cavidades [4<sup>55</sup>4<sup>6</sup>4<sup>8</sup>], presentes en la zeolita UFI.

En la comparación con los resultados del grupo de trabajo de Schwalbe-Koda<sup>55</sup> de alguna de los OSDA utilizados en este trabajo (Tabla 8-2-S6 Ilustración 8-2-S1) muestra una discrepancia cuantitativa y cualitativa en los valores de  $E(z\text{-sda})(vdw/\text{SDA})$ , aunque muchas de las cargas de OSDA calculadas en las zeolitas son coincidentes. Algunos ejemplos de cargas incorrectas en el grupo de trabajo de Schwalbe-Koda<sup>55</sup> son la simple ocupación (en lugar de doble) de las cavidades '*lta*' en la zeolita LTA y UFI por el template sda08, así como la simple ocupación de sda07 en la celda unidad MWW. Una comparación detallada va más allá del alcance de este estudio, pero es esencial para poder estimar la exactitud de los métodos computacionales en la predicción de los resultados de la síntesis de zeolitas.

Una comparación con los resultados de los emparejamientos zeo-OSDA obtenidos por Jensen y su grupo de trabajo<sup>56</sup> muestra (Tabla 8-2-S8) una

concordancia con sda01, sda03 y sda08, teniendo un conjunto de resultados diferentes para sda07 y nada para los templates sda02, sda04, sda05 y sda06. Los estudios ofrecen un extracto excelente de bibliografía, conteniendo la composición química de la fase de la zeolita, incluyendo la presencia de fluoruro, así como los OSDA utilizados, pudiendo ser utilizados en futuros estudios.

## Conclusión

Resumiendo, la diferencia en los cálculos energéticos en medio fluoruro y medio hidróxido nos permiten explicar la preferencia de fase en cada uno de los medios, cuando es usado un OSDA común. Los cálculos de estabilidad energética correctos han sido posible a:

1. el programa zeoTsdA para automatizar el relleno de poro de la zeolita con OSDA catiónicos y fluoruro, incluyendo de esta forma la exactitud electrostática; y,
2. nuestro potencial interatómico que incluye todos los componentes de los modelos zeolita-OSDA-F.

No solamente los SDAs orgánicos y el fluoruro conducen a la síntesis, también la estabilidad de fase de la zeolita impulsa la síntesis de algunos productos en medio hidróxido, como MTW (con sda02) y STO, de acuerdo con estudios previos de clasificación de estabilidad de zeolitas de la IZA de puro sílice<sup>57</sup>.

La zeolita STO fue obtenida en medio hidróxido con sda03, sda04 y sda05, compitiendo con STF, y rivalizando con el template sda06 y la zeolita DOH. A pesar que los OSDA fueron más estables con STF y DOH, el emparejamiento zeo-OSDA no fue suficiente para compensar el efecto de la estabilidad de la estructura de la zeolita, mayor en STO. Sería necesario un mejor OSDA (con mayor negatividad energética) para obtener la zeolita STF en medio hidróxido.

Los términos  $E_{\text{zeo-OSDAF}}$  y  $E_{\text{OSDAF}}$  son más constantes para cada zeolita independiente del OSDA, confirmando el papel importante del fluoruro como SDA y permitiendo una rápida y simple valoración para promediar la estabilidad en fluoruro. Las zeolitas con grandes valores de  $E_{\text{zeo-OSDAF}}$  y  $E_{\text{OSDAF}}$ , con un mayor componente electrostático, son probablemente muy estables en medio fluoruro, como puede ser en las zeolitas AST, STF y CHA. El análisis energético da una explicación a la tan conocida estabilización de zeolitas de puro sílice conteniendo D4R en medio fluoruro, ya que la contribución electrostática es la mayor en las zeolitas que contienen D4R: AST; LTA y UFI. Finalmente, el papel del OSDA a través de las interacciones zeo-OSDA es crucial en medio hidróxido, pero no lo son en medio fluoruro.

## Bibliografía.

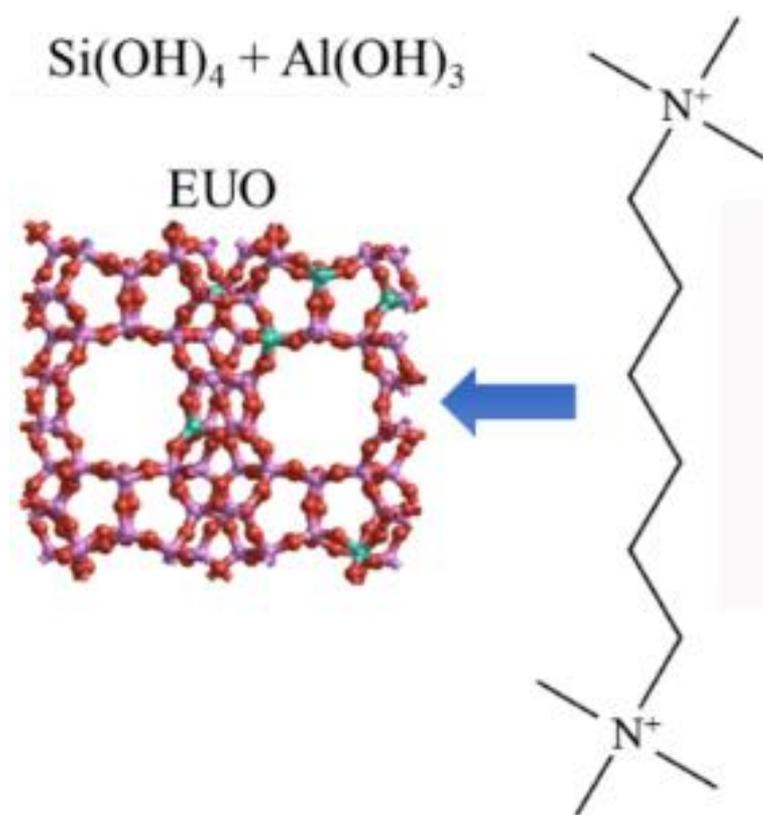
- (1) Flanigen, E. M.; Patton, R. L. Silica Polymorph and Process of Preparing Same. U. S. Patent 4,073,865, **1978**.
- (2) Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Valencia, S.; Synthesis of Pure Polymorph C of Beta Zeolite in a Fluoride-Free System; *Chem. Commun.* **2001**, 16, 1486-1487.
- (3) Corma, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Synthesis of ITQ-21 in OH<sup>-</sup> Media; *Chem. Commun.* **2003**, 9, 1050-1051.
- (4) Wagner, P.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Medrud, R. C.; SSZ-35 and SSZ-44: Two Related Zeolites Containing Pores Circumscribed by Ten- and Eighteen-Membered Rings; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1269-1272.
- (5) Schmidt, J. E.; Chen, C.-Y.; Brand, S. K.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Facile Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior of a Large-Pore Zeolite with the IWV Framework; *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4022-4029.
- (6) Jackowski, A.; Zones, S. I.; Hwang, S.-J.; Burton, A. W.; Diquaternary Ammonium Compounds in Zeolite Synthesis: Cyclic and Polycyclic N-heterocycles Connected by Methylene Chains; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1092-1100.
- (7) Isaac, C.; Deroche, I.; Paillaud, J.-L.; Daou, T. J.; Ryzhikov, A.; Michelin, L.; Rigolet, S.; Josien, L.; Nouali, H.; All-Silica SSZ-74 Synthesized in Fluoride or Fluoride-Free Media: Investigation on Organic Structure-Directing Agent's Locations Inside Pores; *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21, 4013-4022.
- (8) Shinno, Y.; Iyoki, K.; Ohara, K.; Yanaba, Y.; Naraki, Y.; Okubo, T.; Wakihara, T.; Toward Efficient Synthesis of Chiral Zeolites: A Rational Strategy for Fluoride-Free Synthesis of STW-Type Zeolite; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2020**, 59, 20099-20103.
- (9) Gies, H.; Studies on clathrasils. IX Crystal Structure of Deca-dodecasil 3R, the Missing Link between Zeolites and Clathrasils; *Z. Krist.* **1986**, 175, 93-104.
- (10) Schlenker, J. L.; Rohrbaugh, W. J.; Chu, P.; Valyocsik, E. W.; Kokotailo, G. T.; The Framework Topology of ZSM-48: A High Silica Zeolite; *Zeolites* **1985**, 5, 355-358.
- (11) Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Cambor, M. A.; Jones, R. H.; Synthesis in Fluoride and Hydroxide Media and Structure of the Extra-Large Pore Pure Silica Zeolite CIT-5; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2475-2481.
- (12) Cambor, M. A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M.-J.; Baerlocher, C.; Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 44-51.
- (13) Bialek, R.; Meier, W. M.; Davis, M.; Annen, M. J.; The Synthesis and Structure of SSZ-24, the Silica Analog of AlPO<sub>4</sub>-5; *Zeolites* **1991**, 11, 438-442.
- (14) Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Chan, I.; Chen, C.-Y.; Zones, S. I.; Davis, M. E. A Model for the Structure of the Large-Pore Zeolite SSZ-31; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3732-3744.
- (15) Morris, S. A.; Bignami, G. P. M.; Tian, Y.; Navarro, M.; Firth, D. S.; Cejka, J.; Wheatley, P. S.; Dawson, D. M.; Slawinski, W. A.; Wragg, D. S.; Morris, R. E.; Ashbrook, S. E.; In Situ Solid-state NMR and XRD Studies of the ADOR Process and the Unusual Structure of Zeolite IPC-6; *Nature Chem.* **2017**, 9, 1012-1018.
- (16) Wang, Y. X.; Gies, H.; Marler, B.; Müller, U.; Synthesis and Crystal Structure of Zeolite RUB-41 Obtained as Calcination Product of a Layered Precursor: A Systematic Approach to a New Synthesis Route; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 43-49.
- (17) Baerlocher, C.; Weber, T.; McCusker, L. B.; Palatinus, L.; Zones, S. I.; Unraveling the Perplexing Structure of the Zeolite SSZ-57; *Science* **2011**, 333, 1134-1137.
- (18) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types; 6th ed.; Elsevier: Amsterdam, **2007**; <http://www.iza-structure.org/databases>
- (19) Lu, P.; Villaescusa, L. A.; Cambor, M. A. Driving the Crystallization of Zeolites; *Chem. Record* **2018**, 18, 713-723.

- (20) Zicovich-Wilson, C. M.; San-Roman, M. L.; Cambor, M. A.; Pascale, F.; Durand-Niconoff, J. S.; Structure, Vibrational Analysis, and Insights into Host-Guest Interactions in As-Synthesized Pure Silica ITQ-12 Zeolite by Periodic B3LYP Calculations; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11512–11523.
- (21) Villaescusa, L. A.; Cambor, M. A.; The Fluoride Route to New Zeolites; *Recent Res. Devel. Chem.* **2003**, *1*, 93–141.
- (22) Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Diaz-Cabañas, M. J. Synthesis of All-Silica and High-Silica Molecular Sieves in Fluoride Media; *Top. Catal.* **1999**, *9*, 59-76.
- (23) Liu, X.; Ravon, U.; Tuel, A. Evidence for F<sup>-</sup>/SiO<sup>-</sup> Anion Exchange in the Framework of As-Synthesized All-Silica Zeolites; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2011**, *50*, 5900-5903.
- (24) Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S.; Jorda, J. L.; Rius, J.; A Zeolite with Interconnected 8-, 10- and 12-ring Pores and its Unique Catalytic Selectivity; *Nature Mater.* **2003**, *2*, 493-497.
- (25) Barrer, R. M. Stabilization of Lattices by Sorbed and Included Molecules. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *16*, 84–89.
- (26) Bell, R. G.; Lewis, D. W.; Voigt, P.; Freeman, C. M.; Thomas, J. M.; Catlow, C. R. A. Computer Modelling of Sorbates and Templates in Microporous Materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2075–2082.
- (27) Zones, S. I.; Burton, A. W.; Lee, G. S.; Olmstead, M. M. A Study of Piperidinium Structure-Directing Agents in the Synthesis of Silica Molecular Sieves under Fluoride-Based Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9066-9079.
- (28) Sastre, G.; Leiva, S.; Sabater, M. J.; Gimenez, I.; Rey, F.; Valencia, S.; Corma, A. Computational and Experimental Approach to the Role of Structure-Directing Agents in the Synthesis of Zeolites: The Case of Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts in the Synthesis of  $\beta$ , EU-1, ZSM-11, and ZSM-12 Zeolites; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5432-5440.
- (29) Sastre, G.; Cantin, A.; Diaz-Cabanás, M. J.; Corma, A. Searching Organic Structure Directing Agents for the Synthesis of Specific Zeolitic Structures: An Experimentally Tested Computational Study; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 545-552.
- (30) Rojas, A.; Gomez-Hortigüela, L.; Cambor, M. A. Benzylimidazolium Cations as Zeolite Structure-Directing Agents. Differences in Performance Brought About by a Small Change in Size; *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2562-2571.
- (31) Pophale, R.; Daeyaert, F.; Deem, M. W. Computational Prediction of Chemically Synthesizable Organic Structure Directing Agents for Zeolites; *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 6750-6760.
- (32) Trachta, M.; Bludsky, O.; Cejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P. From Double-Four-Ring Germanosilicates to New Zeolites: In Silico Investigation; *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2972-2976.
- (33) Turrina, A.; Garcia, R.; Cox, P. A.; Casci, J. L.; Wright, P. A. Retrosynthetic Co-Templating Method for the Preparation of Silicoaluminophosphate Molecular Sieves; *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4998-5012.
- (34) Nimlos, C. T.; Hoffman, A. J.; Hur, Y. G.; Lee, B. J.; Di Iorio, J. R.; Hibbitts, D. D.; Gounder, R. Experimental and Theoretical Assessments of Aluminum Proximity in MFI Zeolites and its Alteration by Organic and Inorganic Structure-Directing Agents; *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9277-9298.
- (35) Jo, D.; Hong, S. B. Targeted Synthesis of a Zeolite with Pre-established Framework Topology; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2019**, *58*, 13845-13848.
- (36) Fischer, M. Influence of Organic Structure-Directing Agents on Fluoride Dynamics in As-Synthesized Silicalite-1; *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5690-5701.
- (37) Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Okubo, T. Multi-objective: De Novo Molecular Design of Organic Structure-Directing Agents for Zeolites Using Nature-Inspired Ant Colony Optimization; *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8214-8223.
- (38) Schwalbe-Koda, D.; Gomez-Bombarelli, R. Benchmarking Binding Energy Calculations for Organic Structure-Directing Agents in Pure-Silica Zeolites; *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 174109.
- (39) SciFinder; Chemical Abstracts Service; <https://scifinder.cas.org>.

- (40) Gálvez-Llompарт, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G.; Computational screening of structure directing agents for the synthesis of zeolites. A simplified model; *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2019**, 234, 451-460.
- (41) Burton, A. W.; Pradhan, A.; Sastre, G. Further investigations into "Zeolite Synthesis Using Flexible Diquaternary Alkylammonium Ions (C<sub>n</sub>H<sub>2n+</sub>)<sub>2</sub>HN+(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N+H(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub> with n = 1-5 as Structure-Directing Agents"; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 95, 366-371.
- (42) Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Harris, T. V.; Yuen, L. T.; Zones, S. I. Guest/host Relationships in Zeolite Synthesis: Ring-Substituted Piperidines and the Remarkable Adamantane Mimicry by 1-azonio Spiro [5.5] Undecanes; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 69-85.
- (43) Piccione, P. M.; Yang, S.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. Thermodynamics of Pure-Silica Molecular Sieve Synthesis; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3629-3638.
- (44) Eilertsen, E. A.; Arstad, B.; Svelle, S.; Lillerud, K. P. Single Parameter Synthesis of High Silica CHA Zeolites from Fluoride Media; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 153, 94-99.
- (45) Harris, T. V.; Zones, S. I. A Study of Guest/Host Energetics for the Synthesis of Cage Structures NON and CHA; *Studies Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84(C), 29-36.
- (46) Jo, D.; Ryu, T.; Park, G. T.; Kim, P. S.; Kim, C. H.; Nam, I.-S.; Hong, S. B. Synthesis of High-Silica LTA and UFI Zeolites and NH<sub>3</sub>-SCR Performance of Their Copper-Exchanged Form; *ACS Catal.* **2016**, 6, 2443-2447.
- (47) Cambor, M. A.; Corma, A.; Diaz-Cabañas, M.-J.; Baerlocher, C. Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 44-51.
- (48) O'Boyle, N. M., Banck, M., James, C. A., Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G. R. Open Babel: An Open chemical Toolbox; *J. Cheminformatics* **2011**, 3, art. no. 33.
- (49) Zones, S. I. Zeolite SSZ-13 and its method of preparation; US Patent **1985**, 4544538
- (50) Diaz-Cabañas, M. J.; Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Synthesis and structure of pure SiO<sub>2</sub> chabazite: the SiO<sub>2</sub> polymorph with the lowest framework density; *Chem. Commun.* **1998**, 1881-1882.
- (51) Pulido, A.; Corma, A.; Sastre, G.; Computational Study of Location and Role of Fluoride in Zeolite Structures; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23951-23961.
- (52) Dib, E.; Grand J.; Mintova, S.; Fernandez, C.; Structure-Directing Agent Governs the Location of Silanol Defects in Zeolites; *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7577-7579.
- (53) Dib, E.; Grand J.; Gedeon, A.; Mintova, S.; Fernandez, C.; Control the position of framework defects in zeolites by changing the symmetry of organic structure directing agents; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021**, 315, 110899.
- (54) Davis, M. E.; Lobo, R. F.; Zeolite and Molecular Sieve Synthesis; *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756-768.
- (55) Schwalbe-Koda, D., Kwon, S., Paris, C., Bello-Jurado, E., Jensen, Z., Olivetti, E., Willhammar, T., Corma, A., Román-Leshkov, Y., Moliner, M., Gómez-Bombarelli, R.; A priori control of zeolite phase competition and intergrowth with high-throughput simulations; *Science* **2021**, 374, 308-315.
- (56) Jensen, Z.; Kwon, S.; Schwalbe-Koda, D.; Paris, C.; Gómez-Bombarelli, R.; Román-Leshkov, Y.; Corma, A.; Moliner, M.; Olivetti, E. A.; Discovering Relationships between OSDAs and Zeolites through Data Mining and Generative Neural Networks; *ACS Central Sci.* **2021**, 7, 858-867
- (57) Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Feasibility of Pure Silica Zeolites; *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19157-19168.



# 5 El aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas.



Omer F. Altundal, Santiago Leon, German Sastre. Different Zeolite Phases Obtained with the Same Organic Structure Directing Agent in the Presence and Absence of Aluminum. The Directing Role of Aluminum in the Synthesis of Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C* **2023**, 127. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01567>.

En este punto hay que señalar que ésta publicación es compartida con Omer F. Altundal, doctorando del equipo de investigación de Sastre, por ello, se puede observar que no es correlativa la numeración de los párrafos, al igual que las referencias bibliográficas, debido a que ciertos puntos de la publicación serán utilizados en su tesis doctoral.

### Antecedentes.

Hoy en día, las zeolitas son una gran familia de materiales microporosos cristalinos formados por tetraedros  $TO_{4/2}$ , siendo 'T' un átomo con coordinación tetraédrica, principalmente Si, B, Ge y P. Definiendo el ADEO, la composición de las zeolitas puede ser expresado como,  $ADEO^{m+b}M^{n+a}Al_xP_ySi_{1-x-y}O_2$ , con la condición de electroneutralidad  $x=n \cdot a+m \cdot b+y$ . Se admiten otros átomos trivalentes distintos al aluminio (Al), como pueden ser el boro (B), galio (Ga), berilio (Be) e inusualmente el nitrógeno (N). Son más típicos los átomos tetravalentes como el silicio (Si) y el germanio (Ge), muy raramente los átomos pentavalentes de fósforo (P). También, en la estructura puede haber átomos divalentes, como el zinc (Zn) y el magnesio (Mg). Los cationes fuera de la estructura, están localizados en el microporo, habiendo  $M^{n+}$  (inorgánicos) y  $ADEO^{m+}$  (orgánicos), estando incorporados durante la síntesis, teniendo un papel de ADE. Excepcionalmente, los protones son los únicos cationes localizados en la estructura, formando los centros ácidos Brønsted ( $\equiv Si(OH)Al\equiv$ ).

Desde el descubrimiento de la estilbita como mineral en 1752, por Axel F. Cronsted, un gran número de zeolitas naturales fueron descubiertas, 67 son aluminosilicatos. La síntesis en laboratorio permitió aumentar enormemente el número de nuevas zeolitas, con una composición química muy similar a la descrita anteriormente, así como nuevas topologías. Aunque el aluminosilicato es la composición química preferente para las aplicaciones catalíticas, el nombre de zeolita puede ser aplicado a toda la composición química compatible con la coordinación de tetraedros microporosos que define la familia. Sin embargo, una definición completa también requiere de algunas condiciones para una caracterización estructural apropiada, que a veces, no es posible debido a los intercrecimientos. Por lo tanto, si la muestra no contiene una cantidad suficiente de polimorfo final, será excluido provisionalmente de la base de datos de estructuras desordenadas de zeolitas. Esta distinción fue formalmente introducida recientemente y a la vez otro cambio, se reubicaron siete zeolitas del grupo ordenado al grupo desordenado (BEA, CTH, MRE PCS, SFV, STO, UOE), decrementándose el número de zeolitas estructuradas de 253 a 246. Finalmente, como extensión del concepto tratado anteriormente, las estructuras interrumpidas (aquellas terminaciones que contienen  $\equiv Si-O$ ) son también aceptadas como zeolitas. Actualmente hay 14 estructuras de zeolitas interrumpidas, denominadas: -CHI, -CLO, -EWT, -IFT, -IFU, -IRY, -ITV, -LIT, -PAR, -RON, -SSO, -SVR, -SYT y -WEN.

La caracterización estructural no implica que las posiciones atómicas estén ordenadas químicamente y por lo tanto en las zeolitas es muy habitual lograr caracterizar una estructura sin un completo conocimiento de la distribución química de los átomos, particularmente para los aluminosilicatos la distribución del aluminio no es conocida en su totalidad.  $^{29}Si$  y  $^{27}Al$  MAS NMR permite reducir

el número de posibilidades, ya que, entre todas las posibilidades, únicamente determinados criterios son compatibles con la caracterización<sup>1-5</sup>.

Diferentes condiciones de síntesis se han descrito, dado que, con la misma relación Si/Al en la misma zeolita se generan varias posibilidades de ordenación del Al, obteniendo notables diferencias en aplicaciones catalíticas específicas. El grupo de trabajo de Li<sup>6</sup>, introdujo átomos de boro (B) para la síntesis de ZSM-5, dirigiendo los átomos de aluminio (Al) a canales de anillos de diez que mejoran la actividad catalítica de las muestras de ZSM-5 para el craqueo de hexeno. Investigando la reacción metanol-dimetiléter mediante la teoría funcional de la densidad (en inglés, DFT), el grupo de trabajo de Ghorbanpour<sup>7</sup>, encontró que los átomos de Al en diferentes posiciones tetraédricas del H-ZSM-5, alteran la configuración de la energía de Gibbs de la reacción. El grupo de trabajo de Biligetu<sup>8</sup>, utilizó varios alcoholes de cadena recta y ramificada en el gel de síntesis logrando observar sus efectos en la distribución del Al y el rendimiento catalítico de la zeolita ZSM-5. Llegando a la conclusión que ZSM-5 sintetizado con trimetiloetano en combinación con cationes de sodio (Na) en el gel de síntesis, tuvo la mejor actividad catalítica para la reacción metanol-olefina, debido a la ubicación de los átomos de Al que están situados preferentemente en los canales de anillos. El equipo de trabajo de Chu, sintetizó las zeolitas de tipo FER usando varios ADEO cíclicos y lineales en medio hidróxido y fluoruro, deduciendo la relación entre las localizaciones del Al en zeolitas de tipo FER y su actividad catalítica en la reacción de carbonilación del dimetiléter (DME). Descubrieron que las zeolitas de tipo FER no son ideales para este proceso catalítico, debido a que los átomos de Al están principalmente en las posiciones tetraédricas T1 y T3, las cuáles están inactivas para la reacción, independientemente del ADEO o del medio de síntesis. El grupo de trabajo de Vjunov<sup>9</sup>, analizó la distribución del Al en la zeolita HBEA con diferentes contenidos de Si/Al realizando la combinación de la técnica DFT y estructura fina de absorción de rayos X extendida (en inglés, EXAFS). Los resultados mostraban que la distribución del Al en las posiciones cristalográficas T-7 y T-2 son más susceptibles de ser suprimidas a medida que disminuye el contenido de Al en la estructura. El grupo de trabajo de Perea<sup>10</sup>, realizó una tomografía atómica para determinar la localización de los átomos de Al y sus correspondientes átomos vecinos de Al más próximos. Descubriendo que los átomos de Al que normalmente están distribuidos uniformemente en la zeolita ZSM-5 con una distancia habitual entre átomos de aluminio vecinos (Al-Al) de  $18 \pm 6$  Å, cuando en la estructura atómica se aplica un tratamiento severo con vapor la distancia es de  $9 \pm 3$  Å. Estos trabajos, junto con otros<sup>11-20</sup>, muestran la importancia de la localización del Al para el rendimiento catalítico de las zeolitas.

Estudios previos del equipo de trabajo de Shantz<sup>21-23</sup> usaron <sup>29</sup>Si y <sup>27</sup>Al, utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (en inglés, NMR), para estudiar la distribución del aluminio de la zeolita Al-ZSM-12, encontró que ésta es debida más al ADEO usado en la síntesis que a un factor aleatorio. Los átomos de Al (carga +3) se comportaron como cargas pseudo-negativas comparándolas con átomos de Si (+4), tendiendo a estar localizados cerca de la carga positiva de la molécula ADEO. Un resultado similar se dio cuando el grupo de trabajo de Li<sup>24</sup> estudió el efecto del N,N,N-Trimetil-1-Adamantil Amonio en la distribución en la zeolita SSZ-13. De esta forma, el ADEO además de influir en

la síntesis de la estructura de la zeolita, también es responsable de la distribución del Al en la síntesis de la zeolita. En el caso de ZSM-18 el ADEO (tris-metil-pirrolidinio) estabiliza la estructura y dirige el Al casi exclusivamente a la posición<sup>25</sup> cristalográfica T3 (anillos de tres). El papel del ADEO en la síntesis de las zeolitas ha sido ampliamente estudiado<sup>26-37</sup>.

Aunque la idea conceptual del rol del ADEO en la distribución del Al es simple, se complica al desvelar el papel del Al en dirigir la síntesis hacia una fase específica de la zeolita. La pregunta genérica sería ¿cómo poder saber las condiciones necesarias para poder obtener la zeolita que se desea?, esta pregunta es el santo grial de la síntesis de zeolitas y todavía se está lejos de tener una explicación general. Aunque se ha avanzado considerablemente en los últimos 70 años con revisiones bibliográficas<sup>28,38,39</sup>. El objetivo de este estudio no es dar una explicación genérica, por lo que se ha ideado una estrategia relativamente sencilla para desvelar como el Al dirige la síntesis a zeolitas específicas. Para esta tarea, se han seleccionado pares de ruta de síntesis de forma que:

- Empleen el mismo ADEO.
- Resulten fases diferentes al utilizar gel de puro sílice y gel de aluminosilicatos.

De esta manera se puede concluir que con el mismo ADEO y siendo prácticamente igual el resto de parámetros de síntesis, la ausencia/presencia de Al es un factor crucial para explicar la fase de zeolita obtenida. Además, el uso de métodos computacionales no sólo permite comparar las energías totales y establecer si la zeolita obtenida es dirigida termodinámicamente, como la de menor energía, sino que, también debe permitir calcular las diferentes contribuciones a la energía y analizar cuál de ellas juega un papel más dominante para justificar la fase obtenida. Ideas similares fueron utilizadas recientemente para analizar computacionalmente el papel del flúor en la síntesis de diferentes zeolitas en puro sílice con el mismo ADEO<sup>40</sup>. Entre los resultados obtenidos, este estudio sugiere una explicación respecto a la competencia en puro sílice de la UFI (sin fluor) frente a la LTA (con fluor) cuando se utiliza 1,2-dimetil-3-(2-fluorobencil)imidazolio como ADEO formando dímeros autoensamblables en las cavidades '*lta*' presentes en ambas zeolitas. La presencia de las cavidades [4<sup>5</sup>5<sup>4</sup>6<sup>4</sup>8] adicionales en UFI permite una mayor flexibilidad de las cavidades '*lta*', forzadas por la presencia de ADEO dímeros, dando lugar a UFI en medio hidróxido (OH<sup>-</sup>). En medio fluorado, el empaquetamiento electrostático más compacto de SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> en LTA, sin las cavidades [4<sup>5</sup>5<sup>4</sup>6<sup>4</sup>8] de UFI, contribuye a una mayor estabilización electrostática, dando LTA como producto. De forma similar, el presente estudio pretende adivinar reglas generales sobre la incorporación de aluminio en las zeolitas que, en última instancia, puedan conducir a comprender y predecir el intervalo Si/Al más probable sobre el que se puede sintetizar cada zeolita.

## Metodología.

En este estudio, como en trabajos previos recientes<sup>40</sup>, introducimos la idea de la 'competencia de fases' desde un punto de vista estrictamente experimental. Se obtiene una lista de 'zeolitas competidoras' a partir de todas las zeolitas sintetizadas experimentalmente con un ADEO dado, ya sea como puro sílice o como aluminosilicato. A diferencia de estudios anteriores en los cuáles para cada ADEO, se calculaban todas las zeolitas conocidas, con el objetivo de buscar nuevos ADEO para la síntesis de zeolitas<sup>41,42</sup>, el fin del presente trabajo es más bien tratar de explorar el intervalo experimental de composición química con el que se pueden obtener determinadas zeolitas.

### 5.2.1 Detalles de la búsqueda de los ADEO.

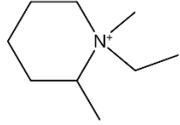
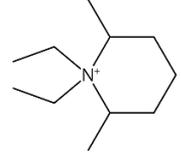
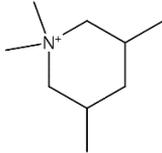
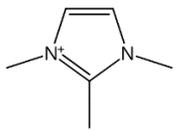
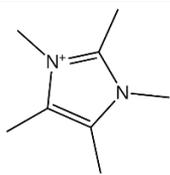
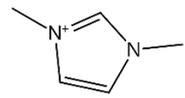
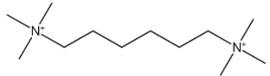
Se realizó una búsqueda literaria usando SciFinder<sup>43</sup>, mediante la introducción de palabras específicas en el campo 'reference search' para encontrar los ADEO, siendo un total de 8754 publicaciones y patentes, los registros obtenidos de dicha búsqueda. Cada uno de estos registros contienen una extensa información, que incluye el resumen de la publicación o patente. Habiendo diseñado un algoritmo que elimina los registros:

- De zeolitas que contuvieran germanio.
- Que la estructura de la zeolita fuera MFI, FAU o MOR, ya que, estas estructuras pueden ser fácilmente sintetizables sin los ADEO.
- Zeolitas sintetizadas en presencia de cationes inorgánicos (p.e. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>).
- Zeolitas sintetizadas en presencia de cristales semillas.
- De patentes, ya que, raramente, muestran toda la información relevante del proceso de síntesis.

Por ejemplo, en el estudio del grupo de trabajo de Dusselier<sup>39</sup>, los autores sintetizaron la zeolita GME de aluminosilicato utilizando cationes N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidinio (ADE3 de la Tabla 5-1) con cationes Na<sup>+</sup> en el gel de síntesis. Dado que, nos centramos en Al, excluimos de este estudio cualquier informe de síntesis que contenga cationes inorgánicos.

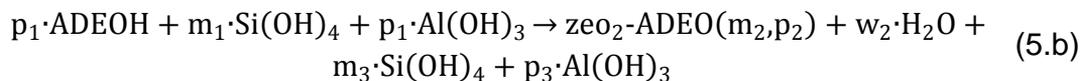
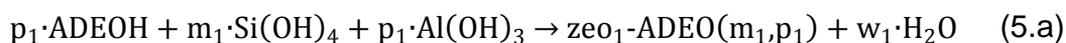
El resultado de aplicar estos criterios anteriores, generó una tabla con los parámetros básicos de síntesis, como pueden ser: relación Si/Al, relación agua/Si, presencia de fluoruro en la síntesis, siendo agrupados todos ellos por ADEO. Al final, únicamente los registros que tengan una síntesis de zeolitas con sílice o aluminosilicatos fueron los contemplados en la Tabla 8-3-S11, todas las referencias con 'S' aparecen en el documento de información de apoyo de esta publicación. Fueron identificados siete de los ADEO que coincidían con estos criterios. En la Tabla 5-1, son dados los nombres y estructuras de estos ADEO, con las diferentes fases de zeolita obtenidas, en condiciones de síntesis de puro sílice y con aluminosilicatos.

Tabla 5-1. Nombres y estructuras de las 7 moléculas ADEO y las fases de las zeolitas obtenidas, bajo las condiciones de puro sílice y aluminio.

ADEO	Nombre	Puro Sílice	Alumino-silicato	Estructura
ADE1	1-etil-1,2-dimetilpiperidinio	BEA, SGT, DDR, DOH	CHA, MTW	
ADE2	1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidinio	SFF	AEI, SFF	
ADE3	1,1,3,5-tetrametilpiperidinio	MTW	AEI, CHA	
ADE4	1,2,3-trimetilimidazolio	ITW	RTH	
ADE5	1,2,3,4,5-pentametilimidazolio	STW	RTH	
ADE6	1,3-dimetilimidazolio	ITW, TON	FER	
ADE7	Hexamethonio	ITH, MRE	EUO	

### 5.2.2 Energía de síntesis para zeolita de aluminosilicato.

El método no contiene todos los elementos en una síntesis de reacción de zeolita. Una nueva ecuación que permite comparar las estabilidades energéticas de las zeolitas con diferentes relaciones Si/Al fue obtenida, basándose en el siguiente concepto. Si la síntesis de dos zeolitas diferentes puede ser escrita en términos de los mismos reactantes, como en las ecuaciones (5.a) y (5.b) descritas más abajo, las energías resultantes pueden ser comparadas directamente, ya que, deberían tener la misma composición química. Las energías de los productos pueden ser directamente comparadas, puesto que, debería tener, en general, composiciones químicas iguales.



En las ecuaciones (5.a) y (5.b), dos zeolitas son obtenidos en dos reacciones con los mismos reactantes. Dada una zeolita ( $\text{zeo}_1$ ), es obtenida (con  $\text{Si/Al} = m_1/p_1$ ) usando el mismo ADEO en la condensación de monómeros de Si y Al, obteniendo agua. Aunque, otra zeolita ( $\text{zeo}_2$ ) con diferente concentración Si/Al puede darse, dando monómeros reactantes de silicio y aluminio, así como un exceso de ADEO, además de silicio y aluminio ( $m_3$  y  $p_3$ , ver ecuación (5.b)). Ya que ambas reacciones tienen los mismos reactantes, la estabilidad de los productos puede ser comparada entre si. Un mayor detalle del análisis (ver punto 'Análisis energético de aluminosilicatos' en Anexo) lo proporciona la siguiente ecuación (5.c) que cuantifica la estabilidad de una reacción de síntesis de un par zeo-ADEO dado.

$$E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = E_{\text{zeo-ADEO}} + 2 \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} - p/(m+p) \cdot (E_{\text{ADEOH}} + E_{\text{Al(OH)}_3}) - m/(m+p) \cdot E_{\text{Si(OH)}_4} \quad (5.c)$$

Donde  $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}}$  representa la energía total de la reacción de síntesis de la zeolita,  $E_{\text{zeo-ADEO}}$  es la energía total de par zeo-ADEO,  $E_{\text{ADEOH}}$  es la energía de la molécula ADEO neutralizada con hidróxido, 'm' y 'p' son el número de átomos de silicio y aluminio respectivamente en la estructura. Las energías de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ , y  $\text{Al(OH)}_3$  (Tabla 5-3) son incluidas en la ecuación (5.c) debido a las contribuciones energéticas para la oligomerización y reacciones de cierre de anillo durante la síntesis de la zeolita.

La  $E_{\text{syn}}$  puede considerarse como una entalpía de reacción cuando se consideran los hidroxidos de silicio y aluminio como fuentes de Si y Al. En este sentido, algunas de las síntesis parecen ser exotérmicas (valores negativos de  $E_{\text{syn}}$ ) mientras que otras parecen ser endotérmicas (valores positivos de  $E_{\text{syn}}$ ). De las distintas posibilidades consideradas, la de menor entalpía será nuestra predicción, independientemente de que el valor sea positivo o negativo. Las reacciones exotérmicas requerirán en principio menos energía de activación y serán más favorables, pero también las reacciones endotérmicas son perfectamente posibles, dado que, las condiciones de síntesis hidrotérmica requieren altas presiones y temperaturas en el rango de 130-180 °C.

La fase de la zeolita obtenida en aluminosilicatos obtenida para cada ADEO puede ser calculada de acuerdo a los valores  $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}}$ , para todas las zeolitas que compiten, teniendo en cuenta el valor más bajo como más estable, independientemente de que sea positivo o negativo. Los resultados de la comparación de estabildades de aluminosilicatos zeolita-ADEO con cálculos DFT están incluidos en Tabla 5-3.

## Resultados.

La predicción de la selectividad de la fase de los ADEO se realiza respecto a los valores más bajos de  $E(\text{syn})$ . Las condiciones de cada fase de la zeolita de aluminosilicatos calculada para cada ADEO son presentadas en la Tabla 5-3 junto con los resultados experimentales para poder comparar.

Tabla 5-2. Comparativa entre la fase de zeolita calculada y la obtenida según los experimentos en aluminosilicatos (ver también la Tabla 8-3-S11).

ADEO	Calculada	Experimental
ADE1	CHA	CHA, MTW
ADE2	AEI	AEI
ADE3	AEI, CHA	AEI, CHA
ADE4	RTH	RTH
ADE5	RTH	RTH
ADE6	FER	FER
ADE7	EUO	EUO

Los resultados en la composición del aluminosilicato (Tabla 5-3) muestran una concordancia total con los resultados experimentales (Tabla 5-2), ya que, todos los valores de energía de síntesis más bajos corresponden a las fases de aluminosilicato obtenidas experimentalmente. La discordia que se observa experimentalmente con MTW cuando se utiliza ADE1, obtenida en presencia de aluminio por el equipo de Wagner<sup>52</sup>, aunque su energía de síntesis no está entre las más bajas, puede explicarse teniendo en cuenta que la relación Si/Al = 70, por lo tanto, es casi una fase de puro sílice. En particular, los resultados periódicos de DFT pueden explicar que cuando se utiliza ADE7, EUO es la fase más estable y esto corresponde a la zeolita obtenida experimentalmente.

Aunque la predicción de CHA en aluminosilicato es correcta en base a los resultados experimentales, MTW también puede sintetizarse como aluminosilicato con ADE1, lo que no se predice a partir de los cálculos, aunque como se dijo anteriormente, esto se refiere a una síntesis con muy bajo contenido en Al (Si/Al=70)<sup>53</sup>.

La inclusión de Al mediante ADE2 conduce a AEI como fase calculada computacionalmente ( $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = -0,801 \text{ eV/T}$ ). Esto concuerda perfectamente con los resultados experimentales.

Para ADE3, CHA es la fase con menor energía como aluminosilicato, de acuerdo con los experimentos. La diferencia de energía entre CHA y AEI es muy pequeña (-0,770 y -0,760 eV/T respectivamente), lo que sugiere que ambas fases pueden sintetizarse y éste es de hecho del resultado experimental (Tabla 5-3). AEI y CHA son estructuras 3-D de aluminosilicato de estructura abierta que contienen unidades D6R en la estructura. Estos ejemplos validan el efecto orientador de la estructura del Al hacia estructuras más abiertas<sup>54</sup>.

Cuando se utilizan ADE4 y ADE5 si se incorpora Al en el gel de síntesis, éste sustituye a los aniones fluoruro como factor de equilibrio de carga de los ADEO. Como resultado, la selectividad de fase de la síntesis cambia de 'd4r' (ITW y STW) a RTH ( $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = -0.972 \text{ eV/T}$  átomo para ADE4 y  $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = -0.944 \text{ eV/T}$  átomo para ADE5, Tabla 5-3), que contienen cavidades 'rth' [4<sup>4</sup>5<sup>4</sup>] y [4<sup>6</sup>5<sup>8</sup>6<sup>4</sup>8<sup>4</sup>].

Tabla 5-3. 'Energía de síntesis', de la ecuación 8-3-10 y de la ecuación (5.c), de los pares zeo-ADE de aluminosilicato considerados en este estudio, calculada mediante DFT periódica. 'm' y 'p' son el número de átomos de Si y Al en las celdas unitarias empleadas en los cálculos, respectivamente. Las zeolitas con los valores  $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn, DFT}}$  más bajos para cada ADEO se indican en negrita. Los valores  $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn, DFT}}$  están en unidades de eV/T, con T = átomos de Si+Al = m+p.

ADEO	Zeolita	m	p	Energía Total (eV)	ADEOH Energía (eV)	$E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn, DFT}}$ (eV/T átomo)
ADE1	BEA	60	4	-74756.774	-2461.130	-0.632
	<b>CHA</b>	33	3	-43517.287		<b>-0.778</b>
	DDR	116	4	-133334.765		-0.510
	DOH	33	1	-37517.330		-0.479
	MTW	54	2	-62483.980		-0.533
	SGT	60	4	-74760.959		-0.697
ADE2	<b>AEI</b>	44	4	-59537.061	-2839.364	<b>-0.801</b>
	SFF	60	4	-76275.107		-0.716
ADE3	AEI	44	4	-58022.355	-2461.171	-0.760
	<b>CHA</b>	33	3	-43517.102		<b>-0.770</b>
	MTW	54	2	-62483.662		-0.526
ADE4	ITW	22	2	-28331.502	-2121.112	-0.779
	<b>RTH</b>	28	4	-39926.079		<b>-0.972</b>
ADE5	<b>RTH</b>	28	4	-41443.443	-2500.678	<b>-0.944</b>
	STW	54	6	-74716.628		-0.813
ADE6	<b>FER</b>	32	4	-43352.004	-1932.484	<b>-0.802</b>
	ITW	22	2	-27951.698		-0.673
	TON	46	2	-53055.496		-0.500
ADE7	<b>EUO</b>	104	8	-128365.512	-3818.234	<b>-0.711</b>
	ITH	52	4	-64182.115		-0.699
	MRE	92	4	-106024.595		-0.573

Con el ADE6 cuando se incorporan átomos de Al a la síntesis el producto final es FER, lo que se predice correctamente de los cálculos (Tabla 5-3).

La inclusión de átomos de Al en la síntesis con ADE7 se obtiene el producto EUO, calculado con la DFT periódica ( $E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = -0.711$  eV/T, Tabla 5-3).

En todos los demás casos existe una concordancia cualitativa entre ambos métodos. Dado que el gel de aluminosilicato no contiene aniones fluoruro, el papel estabilizador de los fluoruro-D4R en ITH no está presente y esto contribuye a que EUO sea la fase obtenida.

Cuando se examinan en detalle todos los resultados de las zeolitas de aluminosilicato, se observa que las fases competidoras con menor Si/Al tienen una menor energía de síntesis. De hecho, se trata de un resultado esperado, ya que la energía de incorporación del Al a la estructura es más favorable que la

energía de incorporación del Si a la estructura, por ello, las zeolitas son aluminosilicatos. Este efecto se acentúa especialmente cuando la topología de la zeolita permite la oclusión de más moléculas de OSDA en los microporos, lo que conduce a una mayor cantidad de átomos de Al en la estructura (menor relación Si/Al).

### Conclusión.

El método computacional utilizado en esta investigación proporcionó en general predicciones correctas para las fases de zeolita más estables obtenidas en condiciones de aluminosilicato según sus valores de  $E_{syn}$  y el análisis energético pudo dilucidar los efectos directores de estructura de los átomos de Al y los ADEO en la estructura molecular. Queda algún caso con predicción errónea de los cálculos, lo que indica la dirección a seguir en futuros trabajos. No obstante, el hecho de que el valor  $E_{syn}$  más bajo (por tanto, la energía más baja) indique la fase sintetizada experimentalmente demuestra que se trata de un descriptor excelente. Sugerimos que éste descriptor pueda ser empleado en futuros trabajos de otros grupos. La presencia de defectos, el efecto del agua/sílice, la temperatura y los factores cinéticos todavía no se tienen en cuenta adecuadamente en nuestros métodos. Dentro de las fases competidoras del aluminosilicato, las que contienen menos Si/Al tienden a ser más estables. Esto se deduce de las entalpías relativas de incorporación de aluminio frente a silicio, así como de la capacidad de las fases competidoras para ocluir un gran número de moléculas OSDA por átomo T (por tanto, más Al y menor relación Si/Al), maximizando la estabilización energética zeo-OSDA de corto alcance.

### Bibliografía.

- (1) Bodart, P.; Nagy, J. B.; Debras, G.; Gabelica, Z.; Jacobs, P. A. Aluminum Siting in Mordenite and Dealumination Mechanism. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 (21), 5183–5190.
- (2) Bohinc, R.; Hoszowska, J.; Dousse, J.-C.; Błachucki, W.; Zeeshan, F.; Kayser, Y.; Nachtegaal, M.; Pinar, A. B.; Bokhoven, J. A. van. Distribution of Aluminum over Different T-Sites in Ferrierite Zeolites Studied with Aluminum Valence to Core X-Ray Emission Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (43), 29271–29277.
- (3) Dědeček, J.; Sklenak, S.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Brus, J.; Sierka, M.; Sauer, J. Effect of Al–Si–Al and Al–Si–Si–Al Pairs in the ZSM-5 Zeolite Framework on the  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectra. A Combined High-Resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT/MM Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (4), 1447–1458.
- (4) Ahn, S. H.; Wang, Q.; Wang, Y.; Chu, Y.; Deng, F.; Hong, S. B. Identifying Crystallographically Different Si–OH–Al Brønsted Acid Sites in LTA Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (24), e202203603.
- (5) Sklenak, S.; Dědeček, J.; Li, C.; Wichterlová, B.; Gábová, V.; Sierka, M.; Sauer, J. Aluminum Siting in Silicon-Rich Zeolite Frameworks: A Combined High-Resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy and Quantum Mechanics / Molecular Mechanics Study of ZSM-5. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (38), 7286–7289.
- (6) Li, C.; Vidal-Moya, A.; Miguel, P. J.; Dedecek, J.; Boronat, M.; Corma, A. Selective Introduction of Acid Sites in Different Confined Positions in ZSM-5 and Its Catalytic Implications. *ACS Catal.* **2018**, 8 (8), 7688–7697.
- (7) Ghorbanpour, A.; Rimer, J. D.; Grabow, L. C. Computational Assessment of the Dominant Factors Governing the Mechanism of Methanol Dehydration over H-ZSM-5 with Heterogeneous Aluminum Distribution. *ACS Catal.* **2016**, 6 (4), 2287–2298.

- (8) Biligetü, T.; Wang, Y.; Nishitoba, T.; Otomo, R.; Park, S.; Mochizuki, H.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T.; Yokoi, T. Al Distribution and Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolites Synthesized with Various Alcohols. *J. Catal.* **2017**, 353, 1–10.
- (9) Vjunov, A.; Fulton, J. L.; Huthwelker, T.; Pin, S.; Mei, D.; Schenter, G. K.; Govind, N.; Camaioni, D. M.; Hu, J. Z.; Lercher, J. A. Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (23), 8296–8306.
- (10) Perea, D. E.; Arslan, I.; Liu, J.; Ristanović, Z.; Kovarik, L.; Arey, B. W.; Lercher, J. A.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M. Determining the Location and Nearest Neighbours of Aluminium in Zeolites with Atom Probe Tomography. *Nat Commun* **2015**, 6 (1), 7589.
- (11) Jones, A. J.; Carr, R. T.; Zones, S. I.; Iglesia, E. Acid Strength and Solvation in Catalysis by MFI Zeolites and Effects of the Identity, Concentration and Location of Framework Heteroatoms. *J. Catal.* **2014**, 312, 58–68.
- (12) Berkson, Z. J.; Hsieh, M.-F.; Smeets, S.; Gajan, D.; Lund, A.; Lesage, A.; Xie, D.; Zones, S. I.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Chmelka, B. F. Preferential Siting of Aluminum Heteroatoms in the Zeolite Catalyst Al-SSZ-70. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58 (19), 6255–6259.
- (13) Opalka, S. M.; Zhu, T. Influence of the Si/Al Ratio and Al Distribution on the H-ZSM-5 Lattice and Brønsted Acid Site Characteristics. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 222, 256–270.
- (14) Yokoi, T.; Mochizuki, H.; Namba, S.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (27), 15303–15315.
- (15) Losch, P.; Joshi, H. R.; Vozniuk, O.; Grünert, A.; Ochoa-Hernández, C.; Jabraoui, H.; Badawi, M.; Schmidt, W. Proton Mobility, Intrinsic Acid Strength, and Acid Site Location in Zeolites Revealed by Varying Temperature Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (50), 17790–17799.
- (16) Lu, B.; Kanai, T.; Oumi, Y.; Sano, T. Aluminum Distribution in High-Silica Mordenite. *J Porous Mater* **2007**, 14 (1), 89–96.
- (17) Ghorbanpour, A.; Rimer, J. D.; Grabow, L. C. Periodic, VdW-Corrected Density Functional Theory Investigation of the Effect of Al Siting in H-ZSM-5 on Chemisorption Properties and Site-Specific Acidity. *Catal. Comm.* **2014**, 52, 98–102.
- (18) Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis. *Catal. Rev.* **2012**, 54 (2), 135–223.
- (19) Gallego, E. M.; Li, C.; Paris, C.; Martín, N.; Martínez-Triguero, J.; Boronat, M.; Moliner, M.; Corma, A. Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24 (55), 14631–14635.
- (20) Jeffroy, M.; Nieto-Draghi, C.; Boutin, A. New Molecular Simulation Method To Determine Both Aluminum and Cation Location in Cationic Zeolites. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (2), 513–523.
- (21) Shantz, D. F.; Fild, C.; Koller, H.; Lobo, R. F. Guest–Host Interactions in As-Made Al-ZSM-12: Implications for the Synthesis of Zeolite Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (49), 10858–10865.
- (22) Shantz, D. F.; Lobo, R. F.; Fild, C.; Koller, H. Controlling the Distribution of Framework Aluminum in High-Silica Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Corma, A., Melo, F. V., Mendioroz, S., Fierro, J. L. G., Eds.; 12th International Congress on Catalysis; Elsevier, **2000**; Vol. 130, pp 845–850.
- (23) Shantz, D. F.; Lobo, R. F. Guest-Host Interactions in Zeolites as Studied by NMR Spectroscopy: Implications in Synthesis, Catalysis and Separations. *Top. Catal.* **1999**, 9 (1), 1–11.
- (24) Li, S.; Gounder, R.; Debellis, A.; Müller, I. B.; Prasad, S.; Moini, A.; Schneider, W. F. Influence of the N,N,N-Trimethyl-1-Adamantyl Ammonium Structure-Directing Agent on Al Substitution in SSZ-13 Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (28), 17454–17458.
- (25) Sabater, M. J.; Sastre, G. A Computational Study on the Templating Ability of the Trispyrrolidinium Cation in the Synthesis of ZSM-18 Zeolite. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (12), 4520–4526.

- (26) Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis. *Zeolites* **1983**, 3 (4), 282–291.
- (27) Gies, H.; Marker, B. The Structure-Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the Systems SiO<sub>2</sub>/Template/H<sub>2</sub>O. *Zeolites* **1992**, 12 (1), 42–49.
- (28) Burton, A. W.; Zones, S. I.; Elomari, S. The Chemistry of Phase Selectivity in the Synthesis of High-Silica Zeolites. *Curr Opin in Colloid Interface Sci.* **2005**, 10 (5), 211–219.
- (29) Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* **1992**, 4 (4), 756–768.
- (30) Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Okubo, T. Directing Aluminum Atoms into Energetically Favorable Tetrahedral Sites in a Zeolite Framework by Using Organic Structure-Directing Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (14), 3742–3746.
- (31) Lewis, D. W.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M. Application of Computer Modelling to the Mechanisms of Synthesis of Microporous Catalytic Materials. *Faraday Discuss.* **1997**, 106 (0), 451–471.
- (32) Turrina, A.; Garcia, R.; Cox, P. A.; Casci, J. L.; Wright, P. A. Retrosynthetic Co-Templating Method for the Preparation of Silicoaluminophosphate Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (14), 4998–5012.
- (33) Sastre, G.; Cantin, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Corma, A. Searching Organic Structure Directing Agents for the Synthesis of Specific Zeolitic Structures: An Experimentally Tested Computational Study. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (3), 545–552.
- (34) Jo, D.; Hong, S. B. Charge Distribution and Conformational Stability Effects of Organic Structure-Directing Agents on Zeolite Synthesis. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (5), 487–490.
- (35) Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (52), 13880–13889.
- (36) Di Iorio, J. R.; Li, S.; Jones, C. B.; Nimlos, C. T.; Wang, Y.; Kunkes, E.; Vattipalli, V.; Prasad, S.; Moini, A.; Schneider, W. F.; Gounder, R. Cooperative and Competitive Occlusion of Organic and Inorganic Structure-Directing Agents within Chabazite Zeolites Influences Their Aluminum Arrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (10), 4807–4819.
- (37) Burton, A. W.; Zones, S. I. Chapter 5 - Organic Molecules in Zeolite Synthesis: Their Preparation and Structure-Directing Effects. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Čejka, J., van Bekkum, H., Corma, A., Schüth, F., Eds.; Introduction to Zeolite Science and Practice; Elsevier, **2007**; Vol. 168, pp 137–179.
- (38) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. Synthesis of New Zeolite Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (20), 7112–7127.
- (39) Dusselier, M.; Davis, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (11), 5265–5329.
- (40) Leon, S.; Sastre, G. Zeolite Phase Selectivity Using the Same Organic Structure-Directing Agent in Fluoride and Hydroxide Media. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126 (4), 2078–2087.
- (41) Gálvez-Llompert, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G. Computational Screening of Structure Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. A Simplified Model. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2019**, 234 (7–8), 451–460.
- (42) Schwalbe-Koda, D.; Kwon, S.; Paris, C.; Bello-Jurado, E.; Jensen, Z.; Olivetti, E.; Willhammar, T.; Corma, A.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Gómez-Bombarelli, R. A Priori Control of Zeolite Phase Competition and Intergrowth with High-Throughput Simulations. *Science* **2021**, 374 (6565), 308–315.
- (52) Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I. Guest/Host Relationships in the Synthesis of the Novel Cage-Based Zeolites SSZ-35, SSZ-36, and SSZ-39. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (2), 263–273.

- (53) Wagner, P.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Medrud, R. C. SSZ-35 and SSZ-44: Two Related Zeolites Containing Pores Circumscribed by Ten- and Eighteen-Membered Rings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38 (9), 1269–1272.
- (54) Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I. Phase Selectivity in the Syntheses of Cage-Based Zeolite Structures: An Investigation of Thermodynamic Interactions between Zeolite Hosts and Structure Directing Agents by Molecular Modeling. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90 (1), 129–144.



# 6 Discusión general.

Un nuevo método de análisis previo se realizó, llamado 'shoebox', para evitar gran cantidad de horas de computo para llegar a la misma conclusión.

Sobre la base de datos de 16560 moléculas adquiridas de SciFinder se aplicó en una selección de 651 moléculas el algoritmo 'shoebox', lo cual permitió analizar las dimensiones físicas de cada una de estas moléculas, seleccionando las moléculas que cumplían las condiciones observadas con las síntesis experimentales para sintetizar la zeolita de puro sílice ITE. El algoritmo 'shoebox' proporciona con mayor precisión el tamaño molecular, calculando el prisma rectangular absoluto que contiene a la molécula. La molécula dentro de este prisma de seis caras puede ubicarse en la diagonal del mismo y no en uno de los lados de sus lados, por ello, 'shoebox' no calcula la caja de volumen mínimo, puesto que, esto conllevaría localizar la posición de la molécula dentro de la 'caja' y esto escapa al alcance de este estudio.

El tiempo necesario para descartar un caso no llega a un tercio de segundo, no siendo necesario utilizar alrededor de veinticuatro horas de cálculo para llegar a la misma conclusión que con otras herramientas de modelado molecular.

Con este pequeño conjunto de moléculas obtenidas como candidatos potenciales para trabajar como ADE en la síntesis de la zeolita de puro sílice ITE, fueron evaluadas las interacciones energéticas de Van der Waals ADE-ITE, empleando el programa zeoTsd. Para verificar la precisión del programa zeoTsd, se aplicó en los ADE experimentales empleados intentando sintetizar la zeolita BEC y con la síntesis de la zeolita boggosita (BOG), ensayado en el laboratorio del Instituto de Tecnología Química, siempre compitiendo con la zeolita ITQ-45. De esta forma se acota el alcance del método para mejorarlo. Este tratamiento tiene una serie de restricciones: es válido para zeolitas de puro sílice; no considera la presencia de contraaniones en los ADE, es  $\text{OH}^-$  o  $\text{F}^-$ , por lo tanto, considera una carga neutra para las moléculas ADE, en lugar de una carga positiva, se realiza la aproximación del término de Van der Waals para determinar la viabilidad termodinámica, no siendo considerados los aspectos cinéticos. Estos factores anteriormente citados pueden ser incluidos en posteriores versiones del programa. La actual versión, proporciona predicciones con exactitud que pueden ser de utilidad en la elección de los ADE apropiados para la síntesis experimental de zeolitas.

La zeolita ITE compite con la zeolita RTH, las pequeñas diferencias de estabilidad energética en ambas zeolitas con el mismo ADE, llevan a elucidar que una selección apropiada del ADE, no asegura la síntesis de la zeolita ITE, teniendo que considerar otros requisitos para ello.

El efecto de los aniones de fluoruro junto con el ADE preponderarían la determinación de obtener la fase ITE de la zeolita.

Por ello, se actualizó el programa zeoTsda para trabajar con estructuras de puro sílice que contienen fluoruro. Averiguando las posiciones de mínima carga energética del fluoruro y el SDA en el sistema zeo-SDA-F.

Una desventaja del programa zeoTsda es no considerar los defectos silanoles que contra restan la carga positiva de los SDAs en medio hidróxido y no tiene en cuenta la distribución de los átomos de aluminio, los cuales tienen un papel importante en el resultado de la zeolita final. Aunque, para un cribado masivo, se pierde precisión para conseguir resultados de la forma más rápida posible, desde un punto de vista computacional.

El programa zeoTsda introduce secuencialmente las moléculas SDA (en ausencia de fluoruro) o en presencia de fluoruro, posicionando en la estructura de la zeolita primero el fluoruro y posteriormente el SDA, uno a uno, hasta la saturación de ubicaciones posibles dentro de la celda unidad de la zeolita.

Las estructuras de las zeolitas en esta investigación son de puro sílice, con la singularidad de las zeolitas de silicio-aluminio UFI y NES que fueron sintetizadas con alto contenido en sílice. Con esta notable diferencia entre el modelo experimental y las estructuras teóricas, se optó por conservar los cálculos en este estudio, suponiendo que el alto contenido en sílice no afectaría a la diferencia de estabilidad energética entre los cálculos con flúor y sin flúor. Es decir, esta carencia en los cálculos de zeolitas de silicio-aluminio (SiAl) con templates (SDA) cargados y con la hipótesis que el fluoruro muestre en el futuro, el papel relativo de cada parámetro en los resultados finales de la síntesis. Dando importancia a comenzar con unas aproximaciones sencillas para poder analizar menos efectos que interaccionan a la vez e intentar extraer con estos modelos sencillos la contribución a la selectividad de fase de la zeolita.

La localización del fluoruro, usualmente se da en las pequeñas cavidades y cuando están presentes los dobles anillos de cuatro (D4R), siempre son ocupados. Además, la preferencia del fluoruro también está dirigida por el emplazamiento del SDA. Los SDA solo pueden ubicarse en los microporos, surgiendo más posibilidades para el fluoruro con las pequeñas cavidades disponibles para el mismo, que de manera habitual son más que el número de átomos de fluoruro en la celda unidad. Por ello, de las diferentes ubicaciones posibles que puede ocupar el fluoruro, las que minimicen la energía electrostática serán las que tengan más posibilidades de ser ocupadas.

Otro factor a considerar como ADE es el aluminio (Al) perteneciente a la estructura de la zeolita. Este análisis de la fase de la zeolita calculada de aluminosilicatos se realizó mediante DFT utilizando el programa CASTEP. La síntesis de la zeolita se ve afectada por la distribución del Al. En un principio, los átomos de Al prioritariamente se sitúan en posiciones cristalográficas favorables energéticamente y desde el punto de vista electrostático, diferentes átomos de Al tienden a estar lejos unos de otros y cerca de la carga positiva del catión ADE. La combinación de estos dos aspectos decide el efecto de dirección de la estructura del Al.





# 7 Conclusión general.

En el progreso de esta tesis doctoral han sido desarrolladas diferentes técnicas para poder abordar la búsqueda de información sobre gran cantidad de datos, 16560 moléculas y 9015 referencia bibliográficas, sin estar previamente esta información, preparada adecuadamente para su tratamiento.

Fue realizado el algoritmo 'shoebox' para el cálculo de las dimensiones de los diferentes agentes directores de estructura (ADE) candidatos, para sintetizar zeolitas de una forma más sostenible. Para ello fue utilizada una técnica innovadora, calculando las dimensiones del ADE y utilizándolas posteriormente para encontrar la que mejor encajaba en el microporo de la zeolita. De esta forma, no fue necesario realizar costosos cálculos computacionales de estabilidad energética.

Se descubrió una correlación entre las dimensiones de los agentes directores de estructura, tanto experimentales como propuestos y la estabilidad energética resultante. Así poder realizar una predicción de la zeolita a obtener utilizando el mismo agente director de estructura, en medio hidróxido, en medio fluoruro y con aluminio, encontrando los factores de estabilidad energética que son determinantes para resultar la zeolita dada.

Fue posible aclarar la preferencia de fase de zeolita sintetizada utilizando el mismo ADE, en medio hidróxido y en medio fluoruro. Mediante el algoritmo 'zeoTsdA' para automatizar el relleno de microporo de la zeolita con los ADEO (orgánicos), incluyendo el cálculo del potencial interatómico de todos los componentes de los modelos zeolita-ADEO-F.

El análisis computacional de la síntesis de zeolitas de aluminosilicatos con fase más estables: tienen tendencia a poseer una baja relación silicio/aluminio y la capacidad de ocluir gran número de los ADEO por T-átomo, maximizando la estabilización energética de corto alcance zeo-ADEO.



# 8 Anexos.



## Filtrado computacional de los ADE para la síntesis en puro sílice de la zeolita ITE.

### 8.1.1 Detalles de cálculo.

El enfoque metodológico en esta investigación contiene dos partes.

La primera parte es una base de datos de 651 elementos de monocaciones de amonio cuaternario, donde se examinaron las dimensiones (D1, D2, D3) de cada una de estas moléculas. Se seleccionaron las moléculas que cumplieron determinadas condiciones (Tabla 3-2), considerando este subconjunto de moléculas como candidatos para la síntesis de zeolitas ITE de puro sílice.

La base de datos anterior de 651 elementos se obtuvo de SciFinder<sup>1</sup>. Usando la búsqueda de subestructuras, 'Substructure search', seleccionando el catión de amonio más simple, tetrametilamonio cuaternario y refinando la búsqueda por la disponibilidad comercial, 'commercially available', además de por moléculas orgánicas, 'organic molecules', es posible guardar las 16560 moléculas encontradas. Siendo exportado el resultado como ficheros SDF, conteniendo 500 estructuras moleculares cada uno de ellos. A partir de aquí, usamos nuestro conjunto de herramientas Python y Awk para refinar la búsqueda de acuerdo a criterios apropiados. Por ejemplo: los contraniones fueron eliminados y los cationes que contienen átomos diferentes al nitrógeno (N), carbono (C) e hidrogeno (H) también se excluyeron. Con este refinamiento en la búsqueda, se aplicó el algoritmo 'shoebox', el cual está explicado en la publicación principal<sup>4</sup>, calculando las dimensiones perpendiculares D1, D2 y D3 de la molécula. Del conjunto original de coordenadas del fichero XYZ, busca la mayor distancia intramolecular. Calculando los ángulos de este vector con [0,1,0] y [0,0,1] es posible realizar la búsqueda del átomo más alejado del vector inicial, el de mayor distancia intramolecular (ver Ilustración 8-1-S1).

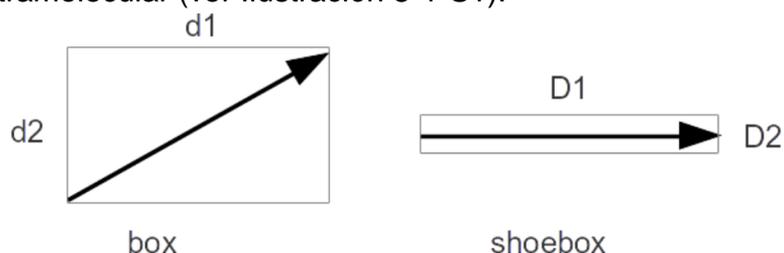


Ilustración 8-1-S1. Representación direccional de una molécula en 2D. Izquierda: tamaño molecular (d1, d2). Derecha: nuevo tamaño molecular (D1, D2). Basado 'shoebox' en la alineación molecular de la distancia más larga a lo largo del eje X.

Todas las coordenadas atómicas son desplazadas, ya que, el punto medio del vector anterior, Ilustración 8-1-S1-derecha 'shoebox', es el nuevo origen. En el nuevo sistema de coordenadas, la diferencia de coordenadas máximas y mínimas, a lo largo de los ejes x, y, z, ordenadas de mayor a menor, da los valores D1, D2 y D3. En la Ilustración 8-1-S1-izquierda 'box', no incluye ninguna rotación la 'caja' (d1, d2) que define el tamaño de la molécula, por lo tanto, el tamaño que define es incorrecto. Obteniendo la mayor distancia intramolecular, el algoritmo 'shoebox' ofrece con mayor exactitud el tamaño molecular. La caja mínima absoluta tendría D1 como la diagonal y no uno de los lados en este caso. Por ello, la caja 'shoebox' no es la caja de volumen mínimo, dado que, esto implicaría localizar la posición de la molécula dentro de la 'caja' y esto escapa al alcance de este estudio.

En la segunda parte, un pequeño conjunto de moléculas se obtuvo como candidatos apropiados para trabajar como ADE en la síntesis de la zeolita de puro sílice ITE, calculando las interacciones energéticas de Van der Waals ADE-ITE, usando el programa zeoTsd<sup>2</sup>. Utilizando un campo de fuerza interatómico, el método consiste en realizar los cálculos Monte Carlo, usando Gulp<sup>3,4</sup>, intentando introducir una molécula ADE en la celda unidad de la zeolita. Durante este proceso los átomos de la zeolita quedarán fijos y la molécula entrante se mantendrá rígida, permitiendo la translación y rotación usando los parámetros de Gulp: maxrotation=90, 180, move=0.75, rotate=0.25 y maxdisplacement=4.0. El cociente entre la translación y la rotación (move/rotate) se optimizó previamente. Otros parámetros, create=0 y swap=0, aseguran que solamente una molécula ADE es introducida en la celda unidad de la zeolita, cada vez que el algoritmo de Monte Carlo se usa. El número de movimientos de Monte Carlo, intentos, tuvieron que ser ajustados entre 30000 y 90000, dependiendo del número de átomos de la molécula ADE, los agentes directores de estructura grandes conllevan una considerable gran complejidad en el algoritmo y requiere más movimientos Monte Carlo. Los cálculos Monte Carlo se realizaron a 300° K y las configuraciones válidas resultantes fueron guardadas en formato ARC, incluyendo energía y coordenadas de la celda unidad, zeolita + ADE. Normalmente, para celdas unidad con parámetros de celda menores de 10 Å es necesario duplicar la celda unidad, puesto que, algunos ADE son mayores, pero en este caso debido al pequeño tamaño de los ADE (b=9.8 Å) utilizados no fue necesario realizar este duplicado de celda en la mayoría de las ocasiones, excepto en algunos casos particulares, al ubicar aleatoriamente el algoritmo de Monte Carlo, encontraba problemas relacionados con las interacciones del ADE con los límites del cristal. Después de que fuese encontrada la energía mínima, se repitió la operación del algoritmo completo de Monte Carlo, añadiendo en cada ciclo, una o más moléculas hasta que la energía de Van der Waals zeolita-ADE llega a ser positiva. De esta forma, permite obtener el máximo número de moléculas ADE en la celda unidad.

El potencial interatómico usado es el del grupo de trabajo de Ghysels<sup>5</sup>, ya que, es una nueva parametrización que puede ser usada para las zeolitas y SAPO sin usar el modelo core-shell, siendo computacionalmente eficiente y siendo una media de 5 veces más rápido que el modelo core-shell. También se planificó para un futuro aumentar las capacidades del programa para su uso con aluminosilicatos y silicoaluminofosfatos, siendo posible seguir utilizando el mismo campo de fuerza, que es muy genérico, permitiendo el uso de centros ácidos Brønsted y silanoles. Para las interacciones zeolita-ADE el campo de fuerza elegido fue el del equipo de Kiselev<sup>6</sup>, cuyos parámetros fueron tomados de Catlow<sup>7</sup>.

Las interacciones ADE intramoleculares fueron consideradas conforme a una versión simplificada del campo de fuerza de Oie<sup>8</sup>, que es utilizado extensivamente en nuestro grupo<sup>9</sup>. Este campo de fuerza, reúne las condiciones de simplicidad, número pequeño de simples ecuaciones para describir los términos energéticos, siendo posible generalmente, ser aplicados con exactitud a un gran número de moléculas orgánicas.

Desde una configuración válida guardada, un segundo conjunto de algoritmos comienza eligiendo la conformación de estabilización energética mínima y realizando una minimización de la energía reticular<sup>10</sup>, limitada a 60 ciclos, a presión constante, permitiendo que los parámetros de la celda sean optimizados,

con el objetivo de mejorar tanto como sea posible la ubicación de la molécula ADE en el microporo de la zeolita. Desde la geometría optimizada, el componente de Van der Waals de la interacción zeolita-ADE es calculado y dado como un único parámetro, para evaluar la idoneidad de la molécula ADE en una zeolita. Las energías de interacción calculadas aquí deberían ser equivalentes a las calculadas usando dinámica molecular<sup>14</sup>, ya que, después de nuestro procedimiento de optimización geométrica, se aplicó un muestreo con el algoritmo de Monte Carlo.

Las optimizaciones geométricas se realizaron usando el programa Gulp<sup>3,4</sup>, empleando el método Ewald para sumar las interacciones Coulombicas de largo alcance y corto alcance, considerando las distancias menores de 12 Å. La técnica BFGS<sup>12-15</sup> es la usada en el sistema de minimización de la celda con un criterio de convergencia de una norma de gradiente por debajo de 0.001 eV/Å. Una optimización completa de todos los átomos del sistema (zeolita + ADE) se consideró, junto con los parámetros de la celda unidad. Para el ADE, la distribución de la carga se obtuvo por medio de un método<sup>16</sup> de equilibrio de cargas. Hay que recordar que la carga atómica del ADE no es cero, aunque de una forma genérica suele serlo. Por lo tanto, las interacciones Coulombicas zeolita-ADE están presentes y no son despreciables, influenciando la localización del ADE y de su energía.

Otro aspecto en nuestra metodología es considerar y simplificar las contribuciones a la energía total de los diferentes términos. Estudios previos, toman en consideración los aspectos termodinámicos de la síntesis de zeolitas como una estimación aproximada de algunos aspectos relativos a la cinética<sup>17</sup>. Desde este enfoque, una aproximación a los cambios energéticos del sistema, tras la oclusión de las moléculas ADE neutras en los microporos de la zeolita, es definida como:

$$\Delta E_{\text{zeo-ADE}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = \frac{E_{\text{zeo}'} - E_{\text{zeo}}}{N} + \frac{1}{N} \sum_i^n (E_{\text{ade}'_i} - E_{\text{ade}_0}) + \frac{1}{N} \sum_i^n E_{\text{zeo}'-\text{ade}'_i} \quad (8.1.1)$$

En esta ecuación (8.1.1), la notación zeo' y ade' se refieren a la geometría del sistema final donde ambos, la zeolita y el ADE, no están en la configuración de energía mínima, pero sí en la geometría optimizada geoméricamente del sistema final zeo+ADE. La notación ade<sub>0</sub> se refiere al ADE en la solución, implicando cierta interacción ade<sub>0</sub>-ade<sub>0</sub> que desaparece cuando las moléculas del ADE entran en el microporo de la zeolita o cuando las moléculas ADE llegan a ser disueltas con los oligómeros de sílice. Por ello, las moléculas ADE experimentan un cambio de energía desde el comienzo. Por lo tanto, las moléculas ADE experimentan un cambio energético desde la disolución en la solución, estado inicial, hasta estar ubicada en la zeolita. Usualmente,  $E_{\text{ade}_0}$  puede aproximarse a partir de la geometría de una molécula en fase gaseosa, es fácil calcular  $E_{\text{zeo}'-\text{ade}'_i}$  siendo la energía de interacción, Van der Waals + electrostática, entre la zeolita y el ADE. Siendo 'n' el número de moléculas ADE ocluidas por celda unidad y 'N' el número de SiO<sub>2</sub> en la celda unidad. Dividiendo por 'N', permite comparar  $\Delta E$  energías a través de diferentes estructuras de zeolitas. Las moléculas ADE cargadas no son consideradas aquí.

Aquí realizamos un tratamiento específico, teniendo en cuenta únicamente la contribución de Van der Waals a  $E_{\text{zeo'-ade'}}$ , indicándolo como  $E^{\text{vdW}}_{\text{zeo'-ade'}}$ . Por ello, la ecuación (8.1.1) sería:

$$\Delta E_{\text{zeo-ADE}} \simeq \frac{1}{N} \sum_i^n E^{\text{vdW}}_{\text{zeo'-ade}'_i} \quad (8.1.2)$$

donde 'n' es el número de moléculas ADE en la celda unidad de la zeolita. Inicialmente  $n=1$ , siendo incluido el efecto de carga en el algoritmo, por lo tanto, el programa zeoTsda repite los mismos ciclos de Monte Carlo + Minimización energética reticular, incrementando la carga de la energía molécula a molécula, hasta que la energía llega a ser positiva, siendo indicativo que la máxima absorción de moléculas fue alcanzada. Dos valores energéticos pueden ser obtenidos con este procedimiento: primero, cuando  $n=1$ , consideramos  $N=1$  y no tenemos en cuenta el número de  $\text{SiO}_2$  en la celda unidad, esto es un indicativo (en eV o kJ) de lo apropiado que es un ADE en términos de coincidir en forma con el microporo, segundo, con carga máxima, usamos la ecuación (8.1.2) con el valor apropiado de  $N$ , por lo tanto, obtenemos la energía por  $\text{SiO}_2$ , eV/ $\text{SiO}_2$  o kJ/ $\text{SiO}_2$ .

Dos estudios de referencia fueron publicados de acuerdo a comprobar la exactitud del programa zeoTsda: uno con respecto a los ADE experimentales usados, intentando sintetizar la zeolita BEC<sup>18</sup> y otro con la síntesis de la zeolita boggosita (BOG), probado en nuestro laboratorio, siempre compitiendo con la zeolita ITQ-45<sup>2</sup>. El objetivo de esto, es testear las limitaciones del método para mejorarlo. Ciertamente hay un número de limitaciones con este enfoque:

- Hasta ahora solamente es válido para zeolitas de puro sílice.
- No tiene en cuenta la presencia de contraaniones en los ADE, es  $\text{OH}^-$  o  $\text{F}^-$ .
- Con relación a lo anterior, considera una carga neutra para las moléculas ADE, en lugar de una carga positiva.
- Realiza la aproximación del término de Van der Waals, para determinar la viabilidad termodinámica.
- No considera los aspectos cinéticos.

Todos estos factores, excepto el último, pueden ser incluidos en futuras versiones del programa. La versión presente, a pesar de lo dicho anteriormente, no es inexacta y proporciona buenas predicciones que pueden ser de utilidad en la elección de los ADE apropiados para la síntesis experimental de zeolitas.

### 8.1.2 Información adicional de la Ilustración 3-4, de la publicación.

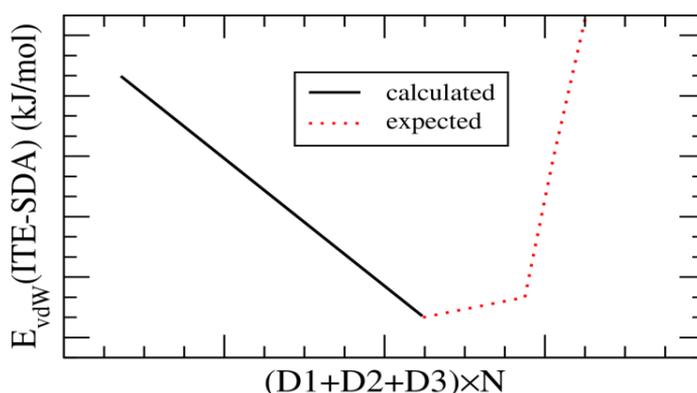
Tabla 8-1-S1. Con la zeolita ITE, datos geométricos y energéticos de los ADE experimentales, filas 1-12, Tabla 3-1, de la publicación y los ADE calculados, filas 13-28 (Tabla 3-2). Mejor ajuste obtenido Ilustración 3-4, usando  $(D1 + D2 + D3) \cdot N$ .

ADE	D1	D2	D3	(D1+D2+D3)*N	# Átomos	D1*D2*D3*N	E(ADE-ITE) (kJ/mol)	E(ADE-ITE)	D1/MxSp	D2/D1	D3/D1	E(ADE-RTH)	ΔE(ITE-RTH)
cas-137246-88-9	7.6	5.6	5.3	684.5	37	8346	-127	-1.31	0.92	0.74	0.70	-1.23	-0.08
cas-146876-90-6	6.8	4.9	4.0	471.0	30	3998	-91	-0.95	0.82	0.72	0.59	-0.93	-0.02
cas-167268-14-6	8.0	5.5	5.2	748.0	40	9152	-132	-1.37	0.96	0.69	0.65	-1.32	-0.05
cas-244048-92-8	7.4	5.7	4.0	513.0	30	5062	-85	-0.88	0.89	0.77	0.54	-0.93	0.05
cas-733728-24-0	6.8	5.9	5.8	684.5	37	8610	-119	-1.23	0.82	0.87	0.85	-1.26	0.03
cas-736916-61-3	7.3	5.5	4.8	651.2	37	7131	-117	-1.21	0.88	0.75	0.66	-1.24	0.03
cas-738540-27-7	6.9	5.6	4.5	510.0	30	5216	-90	-0.93	0.83	0.81	0.65	-0.98	0.05
cas-759445-18-6	6.9	5.7	5.3	662.3	37	7713	-119	-1.23	0.83	0.83	0.77	-1.26	0.03
cas-768347-31-5	7.5	5.9	6.1	838.5	43	11607	-146	-1.51	0.90	0.79	0.81	-1.53	0.02
cas-780025-35-6	8.4	5.5	6.5	877.2	43	12913	-144	-1.50	1.01	0.65	0.77	-1.49	-0.01
cas-783291-77-0	6.9	4.9	5.9	672.6	38	7580	-125	-1.29	0.83	0.71	0.86	-1.25	-0.04
cas-791573-35-8	7.4	5.5	3.9	554.4	33	5238	-101	-1.05	0.89	0.74	0.53	-1.04	-0.01
cas-129024-58-4	7.5	4.7	6.0	618.8	34	7191	-103	-1.07	0.90	0.63	0.80	-1.10	0.03
cas-146876-82-6	7.5	5.6	5.9	779.0	41	10160	-135	-1.40	0.90	0.75	0.79	-1.38	-0.02
cas-166746-03-8	7.3	6.4	6.0	709.2	36	10092	-120	-1.25	0.88	0.88	0.82	-1.21	-0.04
cas-1677677-86-9	7.0	5.8	4.4	567.6	33	5895	-102	-1.06	0.84	0.83	0.63	-1.02	-0.04
cas-1918193-04-0	7.1	5.9	5.4	662.4	36	8143	-121	-1.25	0.86	0.83	0.76	-1.17	-0.08
cas-1918193-05-1	7.3	5.3	5.1	566.4	32	6314	-89	-0.93	0.88	0.73	0.70	-0.94	0.01
cas-2242581-09-3	7.5	5.8	5.4	710.6	38	8926	-128	-1.33	0.90	0.77	0.72	-1.26	-0.07
cas-244048-95-1	6.9	5.9	5.8	576.6	31	7320	-87	-0.90	0.83	0.86	0.84	-0.97	0.07
cas-25728-39-6	7.3	4.2	4.2	471.0	30	3863	-87	-0.91	0.88	0.58	0.58	-0.90	0.00
cas-38018-80-3	6.9	6.1	5.6	762.6	41	9664	-128	-1.33	0.83	0.88	0.81	-1.35	0.02
cas-400825-31-2	7.4	6.2	5.5	706.7	37	9337	-120	-1.25	0.89	0.84	0.74	-1.21	-0.04
cas-51780-27-9	7.4	5.7	6.6	709.2	36	10022	-119	-1.23	0.89	0.77	0.89	-1.17	-0.06
cas-918306-90-8	7.9	5.9	5.9	847.1	43	11825	-139	-1.45	0.95	0.75	0.75	-1.44	0.00
cas-941-14-0a	7.2	4.9	5.2	640.1	37	6788	-118	-1.23	0.87	0.68	0.72	-1.15	-0.08
cas-94267-29-5	6.8	5.9	4.4	564.3	33	5825	-103	-1.07	0.82	0.87	0.65	-1.08	0.01
cas-96900-94-6	8.0	6.2	5.8	800.0	40	11507	-139	-1.44	0.96	0.78	0.73	-1.39	-0.05

El comportamiento observado en la Ilustración 3-4, muestra una relación entre el tamaño del parámetro  $(D1 + D2 + D3) \cdot N$  y la energía intermolecular de Van der Waals, zeo-ADE. Por supuesto, la correlación sugerida es correcta para un estrecho margen de valores del parámetro del tamaño. Parece obvio, que para un tamaño suficientemente grande, los ADE no encajan en la cavidad 'ite' y la repulsión comienza a ser dominante, llevando a un gran incremento de la energía para valores grandes de  $(D1 + D2 + D3) \cdot N$ .

La Ilustración 8-1-S2, muestra cualitativamente y esquemáticamente el comportamiento esperado, donde todos los ADE considerados en esta investigación, según la línea continua, no implica que alcancen la estabilización máxima (mínima energía) posible, teóricamente. Los valores grandes del parámetro tamaño en nuestro estudio es 877, encontrado con cas-780025-35-6 (ver Tabla 8-1-S1).

Es muy común que, usando una gran base de datos de los ADE, se puedan encontrar valores de  $(D1 + D2 + D3) \cdot N$  ligeramente superiores a los de las ecuaciones de (3-1), (3-2) y (3-3) de la publicación, ofreciendo una mejor estabilización y llegando a ser los ADE más apropiados potencialmente para la síntesis de la zeolita ITE.



*Ilustración 8-1-S2. Relación cualitativa entre el tamaño del parámetro ADE,  $(D1+D2+D3) \cdot N$  y la energía intermolecular de Van der Waals. La línea continua corresponde al comportamiento observado en la Ilustración 3-4, considerado para todas las zeolitas de este estudio. A partir de cierto umbral, línea discontinua, la energía se vuelve primero, más repulsiva y a predominio de valores superiores, aumenta la energía abruptamente.*

### 8.1.3 Comparación entre ITE y RTH.

Se sabe que la zeolita ITE compite con la zeolita RTH<sup>19,20</sup>, el crecimiento intercalado de ITE/RTH es descrito como SSZ-36. Las capas de la ITE están relacionadas por planos espejo, mientras aquellas de RTH son relacionadas por centros invertidos. Las correspondientes cavidades, 'ite' y 'rth', ambas  $[4^65^86^48^4]$ , contienen 40 T-átomos, pero con diferente disposición de las 'caras', planos formados por los átomos.

La Tabla 8-1-S1, en la columna llamada E(ADE-RTH), incluye cálculos en los cuales la estabilidad de todos los ADE considerados en este estudio fueron calculados con respecto a la zeolita RTH. En otra columna,  $\Delta E(ITE-RTH)$ , es apreciable la diferencia energética entre cada ADE encajado en las zeolitas ITE y en RTH. Se aprecia que las diferencias son de 0.1 eV, no siendo significativas. Estas sutiles diferencias pueden deberse a los errores de la técnica

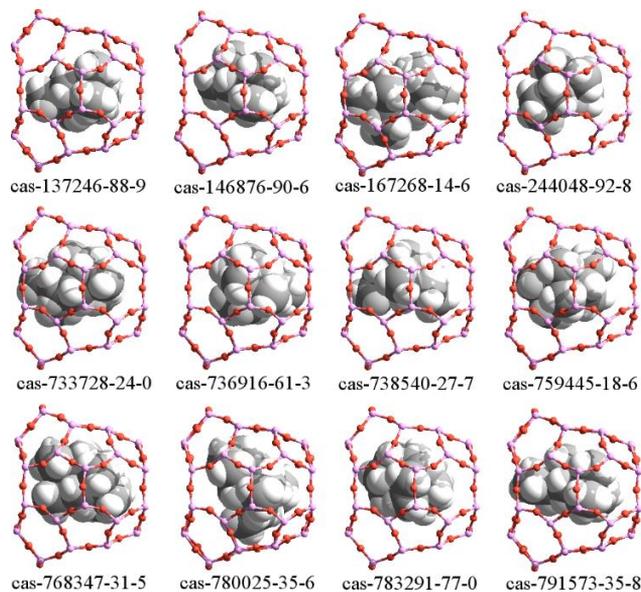
computacional utilizada, debido a la configuración del número de rotaciones del ADE dentro del microporo. De acuerdo a estos resultados, podemos llegar a pensar que encajar el ADE empleado en la primera síntesis de la zeolita ITE (cas-167268-14-6, 1,3,3,6,6-pentamethyl-6- azoniabicyclo[3.2.1]octano), podría ser un ADE válido para sintetizar este nuevo poliformo en puro sílice<sup>22</sup> que parece no ser el caso. Entonces la diferencia, entre ITE y RTH, es solamente de 0.05 eV (Tabla 8-1-S1), otros efectos diferentes del ADE deben ser atribuibles para explicar la selectividad de ITE usando cas-167268-14-6 como ADE. Implicando que todos los ADE utilizados para intentar sintetizar ITE también pueden sintetizar RTH. Una selección adecuada del ADE, no es suficiente para garantizar la síntesis de ITE, debido a la fuerte competición con RTH, siendo necesarias otras condiciones de síntesis además del ADE para sintetizar ITE sin impurezas de RTH.

El punto de vista asumido en este escrito, es el efecto de los aniones de fluoruro que podrían ser junto con el ADE, la razón de la especificidad en obtener ITE cuando es usado el ADE cas-167268-14-6. En un estudio previo<sup>20</sup>, se demostró que el papel de la energía relativa Coulombica ADE-F depende de la distancia ADE-F, llegando a contribuir de una forma importante para determinar la fase de la zeolita obtenida.

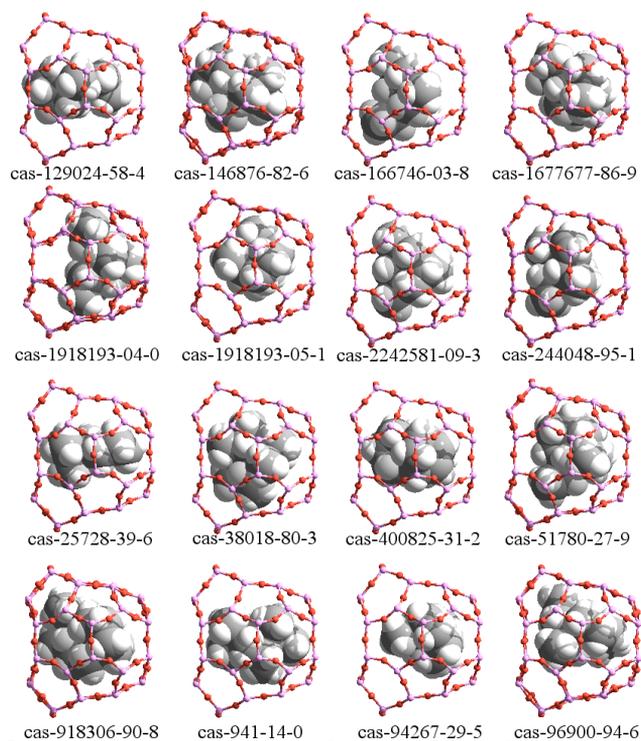
Por lo tanto, dadas las semejanzas entre los microporos de ITE y RTH. En ausencia de un efecto director de estructura, específico, por lo menos con los ADE considerados en esta investigación, se puede concluir que cualquier ADE propuesto de la Tabla 3-2 podría ser un buen candidato para sintetizar ITE, sin excluir la posibilidad que RTH o crecimiento intercalado de ITE/RTH se forme. Siempre es necesario afinar las condiciones de síntesis, siendo en este caso todavía más determinante, ya que, no es suficiente la selección de un buen candidato ADE para garantizar que se forme la fase de la zeolita deseada.

#### 8.1.4 Geometrías optimizadas de ADE en la cavidad 'ite' perteneciente a la zeolita ITE.

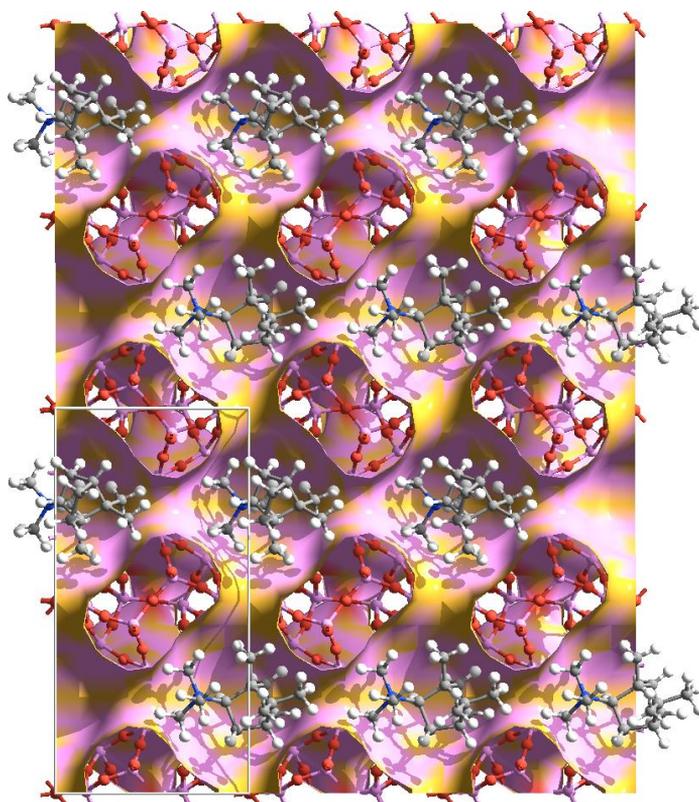
Las geometrías optimizadas de los ADE en la Tabla 3-1 (experimentales) y en la Tabla 3-2 (calculados) para la síntesis de ITE son facilitados en ficheros con formato CIF, en un fichero ZIP a parte de esta información suplementaria. Puede apreciarse como encajan los diferentes ADE en la cavidad 'ite' de la zeolita ITE en la Ilustración 8-1-S3 con los ADE experimentales y la Ilustración 8-1-S4 con los ADE propuestos. Un ejemplo de plena carga puede verse en la Ilustración 8-1-S5.



**Ilustración 8-1-S3. Geometrías optimizadas de los ADE de la Tabla 3-1, experimentales, en la cavidad 'ite' de la zeolita ITE. Las geometrías se obtuvieron de una optimización de la geometría con carga completa de los ADE. Para ver un ejemplo de plena carga ver Ilustración 8-1-S5.**



**Ilustración 8-1-S4. Geometrías optimizadas de los ADE calculados de la Tabla 3-2 en la cavidad 'ite' de la zeolita ITE. Las geometrías fueron obtenidas de una optimización de la geometría con carga completa de los ADE. Para ver un ejemplo de plena carga ver Ilustración 8-1-S5.**



**Ilustración 8-1-S5. Geometría optimizada de cas-167268-14-6 en la zeolita ITE, a plena carga. Corresponde a plena carga en todos los ADE de este estudio, a 4 ADE/celda unidad (4 ADE/64 SiO<sub>2</sub>; 1 ADE/cavidad 'ite'). La supercelda de la imagen corresponde a una celda de 1x3x2 celdas unidad.**

## Bibliografía.

- (1) SciFinder; CAS, P.O. Box 3012, Columbus, Ohio 43210 U.S.A. Copyright © **2020**. American Chemical Society. <https://www.cas.org/products/scifinder>
- (2) Gálvez-Llompарт, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G.; Computational Screening of Structure Directing Agents for the Synthesis of Zeolites. A Simplified Model; *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2019**, 234, 451-460.
- (3) Gale, J. D.; GULP: A Computer Program for the Symmetry-adapted Simulation of Solids; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629-637.
- (4) Gale, J. D.; Rohl, A. L.; The General Utility Lattice Program (GULP); *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291-341.
- (5) Ghysels, A.; Moors, S. L. C.; Hemelsoet, K.; De Wispelaere, K.; Waroquier, M.; Sastre, G.; Van Speybroeck, V.; Shape-selective Diffusion of Olefins in 8-ring Solid Acid Microporous Zeolites; *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 23721-23734.
- (6) Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A.; Molecular Statistical Calculation of Gas Adsorption by Silicalite; *Zeolites* **1985**, 5, 261-267.
- (7) Catlow, C. R. A.; Freeman, C. M.; Vessal, B.; Tomlinson, S. M.; Leslie, M.; Molecular Dynamics Studies of Hydrocarbon Diffusion in Zeolites; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 1947-1950.
- (8) Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D.; Development of a flexible intra- and intermolecular empirical potential function for large molecular systems; *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1.
- (9) Sastre, G.; Molecular dynamics of hydrocarbons in zeolites: historical perspective and current developments; In *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Mesoporous Materials*, (Eds. C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, and R. A. van Santen) Elsevier, Amsterdam, **2018**, Chapter 2, 27-62.

- (10) Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D.; Computer Modelling as a Technique in Materials Chemistry; *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 781-792.
- (11) Maesen, T. L. M.; Beerdsen, E.; Calero, S.; Dubbeldam, D.; Smit, B.; Understanding Cage Effects in the n-alkane Conversion on Zeolites; *J. Catal.* **2006**, 237, 278-290.
- (12) Broyden, C. G.; The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm; *IMA J. Appl. Math. (Institute of Mathematics and its Applications)*, **1970**, 6, 222-231.
- (13) Fletcher, R.; A New Approach to Variable Metric Algorithms; *Comput. J.* **1970**, 13, 317-322.
- (14) Goldfarb, D.; A Family of Variable Metric Methods Derived by Variational Means; *Math. Comput.* **1970**, 24, 23-26.
- (15) Shanno, D. F.; Conditioning Quasi-newton Methods for Function Minimization; *Math. Comput.* **1970**, 24, 647-656.
- (16) Rappe, A. K.; Goddard, W. A.; UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3358.
- (17) Sastre, G.; Leiva, S.; Sabater, M. J.; Gimenez, I.; Rey, F.; Valencia, S.; Corma, A.; Computational and Experimental Approach to the Role of Structure-directing Agents in the Synthesis of Zeolites: The case of Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts in the Synthesis of  $\beta$ , EU-1, ZSM-11, and ZSM-12 Zeolites; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5432.
- (18) Gálvez-Llompert, M.; Gálvez, J.; Rey, F.; Sastre, G.; Identification of New Templates for the Synthesis of BEA, BEC and ISV Zeolites Using Molecular Topology and Monte Carlo Techniques; *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 2819-2829.
- (19) Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I.; Phase selectivity in the syntheses of cage-based zeolite structures: An investigation of thermodynamic interactions between zeolite hosts and structure directing agents by molecular modeling; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 129-144.
- (20) Cambor, M. A.; Corma, A.; Lightfoot, P.; Villaescusa, L. A.; Wright, P. A.; Synthesis and Structure of ITQ-3, the First Pure Silica Polymorph with a Two-Dimensional System of Straight Eight-Ring Channels; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2659-2661.
- (21) Pulido, A.; Corma, A.; Sastre, G.; Computational study of location and role of fluoride in zeolite structures; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23951-23961.

Selectividad de fase de la zeolita usando un mismo ADE en medio hidróxido y fluoruro.

### 8.2.1 Zeolitas puro sílice y zeolitas con germanio.

Tabla 8-2-S1. *Zeolitas puro sílice y zeolitas que contienen germanio (Ge).*

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
<a href="https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80114-9">https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80114-9</a>	AFI	Bialek, R., Meier, W.M., Davis, M. and Annen, M.J.	The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of AIPO4-5	Zeolites, 11, 438-442 (1991)
<a href="https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&amp;idt=19730735">https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&amp;idt=19730735</a>	AST	Caullet, P., Guth, J.L., Hazm, J., Lamblin, J.M. and Gies, H.	Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the New Clathrasil Phase Octadecasil	Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, 345-361 (1991)
<a href="https://doi.org/10.1021/jp012407b">https://doi.org/10.1021/jp012407b</a>	ATS	Wu, M.G., Deem, M.W., Elomari, S.A., Medrud, R.C., Zones, S.I., Maesen, T., Kibby, C., Chen, C.-Y. and Chen, I.Y.	Synthesis and structure determination by ZEFSAII of SSZ-55: a new high-silica large-pore zeolite	J. Phys. Chem. B, 106, 264-270 (2002)
<a href="https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80079-4">https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80079-4</a>	*BEA	Fyfe, C.A., Strobl, H., Kokotailo, G.T., Pasztor, C.T., Barlow, G.E., Bradley, S.	Correlations between lattice structures of zeolites and their <sup>29</sup> Si MAS n.m.r. spectra: zeolites KZ-2, ZSM-12, and Beta	Zeolites, 8, 132-136 (1988)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja0107778">https://doi.org/10.1021/ja0107778</a>	BEC	Liu, Z., Ohsuna, T., Terasaki, O., Cambor, M.A., Díaz-Cabañas, M.-J. and Hiraga, K.	The first zeolite with three dimensional intersecting straight channel system of twelve membered rings	J. Am. Chem. Soc., 123, 5370-5371 (2001)
<a href="https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.047">https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.047</a>	CAS	Marler, B., Cambor, M.A. and Gies, H.	The disordered structure of silica zeolite EU-20b, obtained by topotactic condensation of the piperazinium containing layer silicate EU-19	Microporous Mesoporous Mat., 90, 87-101 (2006)
<a href="https://doi.org/10.1002/anie.200460168">https://doi.org/10.1002/anie.200460168</a>	CDO	Ikeda, T., Akiyama, Y., Oumi, Y., Kawai, A. and Mizukami, F.	The topotactic conversion of a novel layered silicate into a new framework zeolite	Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4892-4896 (2004)
<a href="https://doi.org/10.1039/A704774F">https://doi.org/10.1039/A704774F</a>	CFI	Wagner, P., Yoshikawa, M., Lovallo, M., Tsuji, K., Taspatsis, M. and Davis, M.E.	CIT-5: a high-silica zeolite with 14-ring pores	Chem. Commun., 2179-2180 (1997)
<a href="https://doi.org/10.1039/A804800B">https://doi.org/10.1039/A804800B</a>	CHA	Díaz-Cabañas, M.-J., Barrett, P.A. and Cambor, M.A.	Synthesis and structure of pure SiO <sub>2</sub> chabazite: the SiO <sub>2</sub> polymorph with the lowest framework density	Chem. Commun., 1881-1882 (1998)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm0007961">https://doi.org/10.1021/cm0007961</a>	CON	Jones, C.W., Hwang, S.J., Okubo, T., Davis, M.E.	Synthesis of hydrophobic molecular sieves by hydrothermal treatment with acetic acid	Chem. Mater., 13, 1041-1050 (2001)

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
<a href="https://doi.org/10.1039/C4SC03935A">https://doi.org/10.1039/C4SC03935A</a>	CSV	Schmidt, J.E., Xie, D., Rea, T. and Davis, M.E.	CIT-7, a crystalline, molecular sieve with pores bounded by 8 and 10-membered rings	Chem. Sci., 6, 1728-1734 (2015)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90140-6">https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90140-6</a>	DDR	Fyfe, C., Gies, H., Feng, Y., Grondy, H.	Two-dimensional <sup>29</sup> Si MAS n.m.r. investigation of the three-dimensional structure of zeolite DD3R	Zeolites, 10, 278-282 (1990)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90126-5">https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90126-5</a>	DOH	Groenen, E.J., Alma, N.C., Dorrepaal, J., Hays, G.R., Kortbeek, A.G.	Solid-state <sup>29</sup> Si n.m.r. spectroscopy of clathrasils; the relationship between the chemical shift and the structure of silicates	Zeolites, 5, 361-363 (1985)
<a href="https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.01.025">https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.01.025</a>	EEl	Zanardi, S., Millini, R., Frigerio, F., Belloni, A., Cruciani, G., Bellussi, G., Carati, A., Rizzo, C. and Montanari, E.	ERS-18: a new member of the NON-EUO-NES zeolite family	Microporous Mesoporous Mat., 143, 6-13 (2011)
<a href="https://doi.org/10.1246/cl.1984.163">https://doi.org/10.1246/cl.1984.163</a>	ERI	Fyfe, C., Gobbi, G., Kennedy, G., De Schutter, C., Murphy, W., Ozubko, R., Slack, D.	Chemical shift dispersion due to crystallographic inequivalence and implications regarding the interpretation of the high-resolution <sup>29</sup> Si MAS NMR spectra of zeolites	Chem. Lett., 13, 163-166 (1984)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm050971j">https://doi.org/10.1021/cm050971j</a>	EUO	Arranz, M., Perez-Pariante, J., Wright, P.A., Slawin, A.M.Z., Blasco, T., Gomez-Hortiguera, L. and Cora, F.	Cooperative structure-directing effect of fluorine-containing organic molecules and fluoride anions in the synthesis of zeolites	Chem. Mater., 17, 4374-4385 (2005)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja507615b">https://doi.org/10.1021/ja507615b</a>	*-EWT	Willhammar, T., Burton, A.W., Yun, Y., Sun J., Afeworki, M., Strohmaier, K.H., Vroman, H. and Zou, X.	EMM-23: a stable high-silica multidimensional zeolite with extra-large trilobe-shaped channels	J. Am. Chem. Soc., 136, 13570-13573 (2014)
<a href="https://doi.org/10.1021/ic00143a016">https://doi.org/10.1021/ic00143a016</a>	FAU	Klinowski, J., Thomas, J.M., Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Hartman, J.S.	A Highly Siliceous Structural Analogue of Zeolite Y: High-Resolution Solid-State <sup>29</sup> Si and <sup>27</sup> Al NMR Studies	Inorg. Chem., 22, 63-66 (1983)
<a href="https://doi.org/10.1021/jp9530055">https://doi.org/10.1021/jp9530055</a>	FER	Lewis, J.E., Freyhardt, C.C., Davis, M.E.	Location of pyridine guest molecules in an electroneutral {3?}[SiO <sub>4</sub> /2] Host framework - single-crystal structures of the as-synthesized and calcined forms of high-silica ferrierite	J. Phys. Chem., 100, 5039-5049 (1996)
<a href="https://doi.org/10.1039/B005225F">https://doi.org/10.1039/B005225F</a>	GON	Plévert, J., Kubota, Y., Honda, T., Okubo, T. and Sugi, Y.	GUS-1: a mordenite-like molecular sieve with the 12-ring channel of ZSM-12	GUS-1: a mordenite-like molecular sieve with the 12-ring channel of ZSM-12

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
<a href="https://doi.org/10.1021/cm970173w">https://doi.org/10.1021/cm970173w</a>	IFR	Barrett, P.A., Cambor, M.A., Corma, A., Jones, R.H. and Villaescusa, L.A.	Structure of ITQ-4, a new pure silica polymorph containing large pores and a large void volume	Chem. Mater., 9, 1713-1715 (1997)
<a href="https://doi.org/10.102/anie.201305230">https://doi.org/10.102/anie.201305230</a>	IFY	Jorda, J.L., Rey, F., Sastre, G., Valencia, S., Palomino, M., Corma, A., Segura, A., Errandonea, D., Lacomba, R., Manjon, F.J., Gomis, O., Kleppe, A.K., Jephcoat, A.P., Amboage, M. and Rodriguez-Velamazan, J.A.	Synthesis of a novel zeolite through a pressure-induced reconstructive phase transition process	Angew. Chem. Int. Ed., 52, 10458-10462 (2013)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja053040h">https://doi.org/10.1021/ja053040h</a>	IHW	Cantin, A., Corma, A., Leiva, S., Rey, F., Rius, J. and Valencia, S.	Synthesis and structure of the bideimensional zeolite ITQ-32 with small and large pores	J. Am. Chem. Soc., 127, 11560-11561 (2005)
<a href="https://doi.org/10.1126/science.1137920">https://doi.org/10.1126/science.1137920</a>	IMF	Baerlocher, Ch., Gramm, F., Massüger, L., McCusker, L.B., He, Z., Hovmöller, S. and Zou, X.	Structure of the polycrystalline zeolite catalyst IM-5 solved by enhanced charge flipping	Science, 315, 1113-1116 (2007)
<a href="https://doi.org/10.102/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14&lt;1997::AID-ANIE1997&gt;3.0.CO;2-U">https://doi.org/10.102/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14&lt;1997::AID-ANIE1997&gt;3.0.CO;2-U</a>	ISV	Villaescusa, L.A., Barrett, P.A. and Cambor, M.A.	ITQ-7: A new pure silica polymorph with a three-dimensional system of large pore channels	Angew. Chem. Int. Ed., 38, 1997-2000 (1999)
<a href="https://doi.org/10.102/anie.199726591">https://doi.org/10.102/anie.199726591</a>	ITE	Cambor, M.A., Corma, A., Lightfoot, P., Villaescusa, L.A. and Wright, P.A.	Synthesis and structure of ITQ-3, the first pure silica polymorph with a two-dimensional system of straight eight-ring channels	Angew. Chem. Int. Ed., 36, 2659-2661 (1997)
<a href="https://doi.org/10.102/anie.200390304">https://doi.org/10.102/anie.200390304</a>	ITH	Corma, A., Puche, M., Rey, F., Sankar, G. and Teat, S.J.	A zeolite structure (ITQ-13) with three sets of medium pore crossing channels formed by 9 and 10-rings	Angew. Chem. Int. Ed., 42, 1156-1159 (2003)
<a href="https://doi.org/10.1038/nchem.1253">https://doi.org/10.1038/nchem.1253</a>	*-ITN	Wilhammar, T., Sun, J., Wan, W., Oleynikov, P., Zhang, D., Zou, X., Moliner, M., Gonzalez, J., Martinez, C., Rey, F. and Corma, A.	Structure and catalytic properties of the most complex intergrown zeolite ITQ-39 determined by electron crystallography	Nature Chemistry, 4, 188-194 (2012)
<a href="https://doi.org/10.1039/B306440A">https://doi.org/10.1039/B306440A</a>	ITW	Barrett, P.A., Boix, T., Puche, M., Olson, D.H., Jordan, E., Koller, H. and Cambor, M.A.	ITQ-12: a new microporous silica polymorph and its potential for light hydrocarbon separations	Chem. Commun., , 2114-2115 (2003)
<a href="https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.423">https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.423</a>	LEV	McCusker, L.B.	Zeolite structure analysis using powder diffraction data	Mater. Sci. Forum, 133-136, 423-433 (1993)

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
<a href="https://doi.org/10.1021/cm063019v">https://doi.org/10.1021/cm063019v</a>	LTA	Bouizi, Y., Paillaud, J.L., Simon, L., Valtchev, V.	Seeded synthesis of very high silica zeolite A	Seeded synthesis of very high silica zeolite A
<a href="https://doi.org/10.1039/F19868200569">https://doi.org/10.1039/F19868200569</a>	MAZ	Klinowski, J., Anderson, M.W.	A High-resolution Solid-state Nuclear-magnetic-resonance Study of the Ordering of Silicon and Aluminum In Synthetic Mazzite (zeolite Omega)	J. Chem. Soc., Faraday Trans., 82, 569-584 (1986)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90120-1">https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90120-1</a>	MEI	Schmitt, K.D., Kennedy, G.J.	Toward the rational design of zeolite synthesis: the synthesis of zeolite ZSM-18	Zeolites, 14, 635-642 (1994)
<a href="https://doi.org/10.1038/280664a0">https://doi.org/10.1038/280664a0</a>	MEL	Bibby, D.M., Milestone, N.B. and Aldridge, L.P.	Silicalite-2, a silica analogue of the aluminosilicate zeolite ZSM-11	Nature, 280, 664-665 (1979)
<a href="https://doi.org/10.1038/ncomms1196">https://doi.org/10.1038/ncomms1196</a>	MEP	Gies, H., Gerke, H. and Liebau, F.	Chemical composition and synthesis of melanophlogite, a clathrate compound of silica	N. Jb. Miner. Mh., , 119-124 (1982)
<a href="https://doi.org/10.1038/271512a0">https://doi.org/10.1038/271512a0</a>	MFI	Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M. and Smith, J.V.	Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve	Nature, 271, 512-516 (1978)
<a href="https://doi.org/10.1246/cl.1983.1547">https://doi.org/10.1246/cl.1983.1547</a>	MOR	Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Murphy, W.J., Ozubko, R.S., Slack, D.A.	Investigation of The Factors Affecting The <sup>29</sup> Si MAS NMR Linewidths of Zeolites	Chem. Lett., , 1547-1550 (1983)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90124-1">https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90124-1</a>	*MRE	Schlenker, J.L., Rohrbaugh, W.J., Chu, P., Valyocsik, E.W. and Kokotailo, G.T.	The framewrok topolgy of ZSM-48: a high silica zeolite	Zeolites, 5, 355-358 (1985)
<a href="https://doi.org/10.1002/anie.200704222">https://doi.org/10.1002/anie.200704222</a>	MSE	Koyama, Y, Ikeda, T., Tatsumi, T. and Kubota, Y.	A multi-dimensional microporous silicate that is isomorphous to zeolite MCM-68	Angew. Chem. Int. Ed., 47, 1042-1046 (2008)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm9910660">https://doi.org/10.1021/cm9910660</a>	MTF	Barrett, P.A., Diaz-Cabanas, M.-J. and Cambor, M.A.	Crystal structure of zeolite MCM-35 (MTF)	Chem. Mater., 11, 2919-2927 (1999)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90009-E">https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90009-E</a>	MTT	Fyfe, C.A., Grondy, H., Feng, Y., Kokotailo, G.T., Ernst, S., Weitkamp, J.	Two-dimensional solid-state <sup>29</sup> Si n.m.r. investigation of the three-dimensional bonding connectivities and structure of zeolite ZSM-23	Zeolites, 12, 50-53 (1992)
<a href="https://doi.org/10.1038/303223a0">https://doi.org/10.1038/303223a0</a>	MTN	Smith, J.V. and Blackwell, C.S.	Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs	Nature, 303, 223-225 (1983)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm960322v">https://doi.org/10.1021/cm960322v</a>	MWW	Cambor, M.A., Corell, C., Corma, A., Díaz-Cabañas, M.-J., Nicolopoulos, S.,	A new microporous polymorph of silica isomorphous to zeolite MCM-22	Chem. Mater., 8, 2415-2417 (1996)

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
		Gonzalez-Calbet, J.M. and Vallet-Regi, M.		
<a href="https://doi.org/10.1002/zaac.19956210218">https://doi.org/10.1002/zaac.19956210218</a>	NON	van de Goor, G., Freyhardt, C.C. and Behrens, P.	The Cobalticinium Cation [Co(III)(mu(5)-C5H5)2]+ - A Metal-Organic Complex as a Novel Template for the Synthesis of Clathrasils	Z. anorg. allg. Chemie, 621, 311-322 (1999)
<a href="https://doi.org/10.1002/ange.200460085">https://doi.org/10.1002/ange.200460085</a>	NSI	Zanardi, S., Alberti, A., Cruciani, G., Corma, A., Fornés, V. and Brunelli, M.	Crystal Structure Determination of Zeolite Nu-6(2) and Its Layered Precursor Nu-6(1)	Angew. Chem. Int. Ed., 43, 4933-4937 (2004)
<a href="https://doi.org/10.1246/cl.1983.1547">https://doi.org/10.1246/cl.1983.1547</a>	OFF	Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Murphy, W.J., Ozubko, R.S., Slack, D.A.	Investigation of the factors affecting the 29Si MAS NMR linewidths of zeolites	Chem. Lett., 12, 1547-1550 (1983)
<a href="https://doi.org/10.1038/nmat3455">https://doi.org/10.1038/nmat3455</a>	OKO	Verheyen, E., Joos, L., Van Havebergh, K., Breynaert, E., Kasian, N., Gobechiya, E., Houthoofd, K., Martineau, C., Hinterstein, M., Taulelle, F., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., Bals, S., Van Tendeloo, G., Kirschhock, C.E.A. and Martens, J.A.	Design of zeolite by inverse sigma transformation	Nature Mater., 11, 1059-1064 (2012)
<a href="https://doi.org/10.1038/nchem.1662">https://doi.org/10.1038/nchem.1662</a>	PCR	Roth, W.J., Nachtigall, P., Morris, R.E., Wheatley, P.S., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., Chlubna, P., Grajciar, L., Polozij, M., Zukal, A., Shvets, O. and Cejka, J.	A family of zeolites with controlled pore size prepared through a top-down method	Nature Chemistry, 628-633 (2013)
<a href="https://doi.org/10.1038/nchem.2761">https://doi.org/10.1038/nchem.2761</a>	*PCS	Morris, A.A., Bignami, G.P.M., Tian, Y., Navarro, M., Firth, D.S., Cejka, J., Wheatley, P.S., Dawson, D.M., Slawinski, W.A., Wragg, D.S., Morris, R.E. and Ashbrook, S.E.	In situ solid-state NMR and XRD studies of the ADOR process and the unusual structure of zeolite IPC-6	Nature Chem., 9, 1012-1018 (2017)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm048677z">https://doi.org/10.1021/cm048677z</a>	RRO	Wang, Y., Marler, B., Gies, H. and Müller, U.	Synthesis and crystal structure of zeolite RUB-41 obtained as calcination product of a layered precursor: a systematic approach to a new synthesis route	Chem. Mater., 17, 43-49 (2005)
<a href="https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00213-3">https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00213-3</a>	RTE	Marler, B., Grünewald-Lüke, A. and Gies, H.	Structure refinement of the as-synthesized and the calcined form of zeolite RUB-3 (RTE)	Microporous Mesoporous Mat., 26, 49-59 (1998)

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
<a href="https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00071-2">https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00071-2</a>	RUT	Broach, R.W., McGuire, N.K., Chao, C.C. and Kirchner, R.M.	Direct methods structure determination from synchrotron powder diffraction data of a new clathrasil, TMA silicate	J. Phys. Chem. Solids, 56, 1363-1368 (1995)
<a href="https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.04.007">https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.04.007</a>	RWR	Marler, B., Ströter, N. and Gies, H.	The structure of RUB-24, Si <sub>32</sub> O <sub>64</sub> , a new pure silica zeolite obtained by condensation of an intercalated layer silicate	Recent Research Reports, 14th IZC, Cape Town, South Africa, , 15-16 (2004)
<a href="https://doi.org/10.1039/A907259D">https://doi.org/10.1039/A907259D</a>	SAS	Patinec, V., Wright, P.A., Lightfoot, P., Aitken, R.A. and Cox, P.A.	Synthesis of a novel microporous magnesioaluminophosphate, STA-6, containing an unbound azamacrocycle	J. Chem. Soc., Dalton Trans., , 3909-3911 (1999)
<a href="https://doi.org/10.1021/jp991389j">https://doi.org/10.1021/jp991389j</a>	SFE	Wagner, P., Terasaki, O., Ritsch, S., Nery, J.G., Zones, S.I., Davis, M.E. and Hiraga, K.	Electron diffraction structure solution of a nanocrystalline zeolite at atomic resolution	J. Phys. Chem. B, 103, 8245-8250 (1999)
<a href="https://doi.org/10.1022/(SICI)1521-3773(19990503)38:9&lt;1269::AID-ANIE1269&gt;3.0.CO;2-3">https://doi.org/10.1022/(SICI)1521-3773(19990503)38:9&lt;1269::AID-ANIE1269&gt;3.0.CO;2-3</a>	SFF	Wagner, P., Zones, S.I., Davis, M.E. and Medrud, R.C.	SSZ-35 and SSZ-44: Two related zeolites containing pores circumscribed by ten- and eighteen-membered rings	Angew. Chem. Int. Ed., 38, 1269-1272 (1999)
<a href="https://doi.org/10.1126/science.1207466">https://doi.org/10.1126/science.1207466</a>	*SFV	Baerlocher, Ch., Weber, T., McCusker, L.B., Palatinus, L. and Zones, S.I.	Unraveling the perplexing structure of the zeolite SSZ-57	Science, 333, 1134-1137 (2011)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja043228l">https://doi.org/10.1021/ja043228l</a>	SGT	Brouwer, D.H., Kristiansen, P.E., Fyfe, C.A., Levitt, M.H.	Symmetry-based <sup>29</sup> Si dipolar recoupling magic angle spinning NMR spectroscopy: A new method for investigating three-dimensional structures of zeolite frameworks	J. Am. Chem. Soc., 127, 542-543 (2005)
<a href="https://doi.org/10.1038/317157a0">https://doi.org/10.1038/317157a0</a>	SOD	Bibby, D.M. and Dale, M.P.	Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous solution	Nature, 317, 157-158 (1985)
<a href="https://doi.org/10.1002/anie.201405658">https://doi.org/10.1002/anie.201405658</a>	*-SSO	Smeets, S., Xie, D., Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Wan, W., Zou, X. and Zones, S.I.	High-Silica Zeolite SSZ-61 with Dumbbell-Shaped Extra-Large-Pore Channels	Angew. Chem. Int. Ed., 53, 10398-10402 (2014)
<a href="https://doi.org/10.1039/A806696E">https://doi.org/10.1039/A806696E</a>	STF	Villaescusa, L.A., Barrett, P.A. and Cambor, M.A.	Synthesis and structure of ITQ-9: a new microporous SiO <sub>2</sub> polymorph	Chem. Commun., 21, 2329-2330 (1998)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja963925g">https://doi.org/10.1021/ja963925g</a>	*STO	Lobo, R.F., Tsapatsis, M., Freyhardt, C.C., Chan, I., Chen, C.-Y., Zones, S.I. and Davis, M.E.	A model for the structure of the large-pore zeolite SSZ-31	J. Am. Chem. Soc., 119, 3732-3744 (1997)
<a href="https://doi.org/10.1021/cm991057r">https://doi.org/10.1021/cm991057r</a>	STT	Cambor, M.A., Díaz-Cabañas, M.J., Cox, P.A.,	A synthesis, MAS NMR, synchrotron X-ray powder	Chem. Mater., 11, 2878-2885 (1999)

DOI	Zeo	Autor	Título	Revista
		Shannon, I.J., Wright, P.A., Morris, R.E.	diffraction, and computational study of zeolite SSZ-23	
<a href="https://doi.org/10.1002/anie.201108753">https://doi.org/10.1002/anie.201108753</a>	STW	Rojas, A., Cambor, M.A.	A pure silica chiral polymorph with helical pores	A pure silica chiral polymorph with helical pores
<a href="https://doi.org/10.1038/nmat2228">https://doi.org/10.1038/nmat2228</a>	-SVR	Baerlocher, Ch., Xie, D., McCusker, L.B., Hwang, S.-J., Chan, I.Y., Ong, K., Burton, A.W. and Zones, S.I.	Ordered silicon vacancies in the framework structure of the zeolite catalyst SSZ-74	Nature Mater., 7, 631-635 (2008)
<a href="https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03658">https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03658</a>	*-SVY	Xu, L., Ji, X., Jiang, J.-G., Han, L., Che, S., Wu, P.	Intergrown zeolite MWW polymorphs prepared by the Rapid Dissolution-Recrystallization route	Chem. Mater., 27, 7852-7860 (2015)
<a href="https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90122-8">https://doi.org/10.1016/0144-2449(85)90122-8</a>	TON	Kokotailo, G.T., Schlenker, J.L., Dwyer, F.G. and Valyocsik, E.W.	The framework topology of ZSM-22: A high silica zeolite	Zeolites, 5, 349-351 (1985)
<a href="https://doi.org/10.1021/ja954337q">https://doi.org/10.1021/ja954337q</a>	VET	Freyhardt, C.C., Lobo, R.F., Khodabandeh, S., Lewis, J.E., Tsapatsis, M., Yoshikawa, M., Cambor, M.A., Pan, M., Helmkamp, M.M., Zones, S.I. and Davis, M.E.	VPI-8: A high-silica molecular sieve with a novel "pinwheel" building unit and its implications for the synthesis of extra-large pore molecular sieves	J. Am. Chem. Soc., 118, 7299-7310 (1996)

Tabla 8-2-S2. Zeolitas puro germanio y zeolitas de SiGe, de acuerdo a la base de datos de IZA.

DOI	Zeo	Autor	Titulo	Revista	Comp.
<a href="https://doi.org/10.1016/j.solidstateciences.2003.09.003">https://doi.org/10.1016/j.solidstateciences.2003.09.003</a>	AST	Wang, Y.X., Song, J.Q. and Gies, H.	The substitution of germanium for silicon in AST-type zeolite	Solid State Sci., 5, 1421-1433 (2003)	GeSi, Ge
<a href="https://doi.org/10.1021/ja982384n">https://doi.org/10.1021/ja982384n</a>	ASV	Li, H. and Yaghi, O.M.	Transformation of germanium dioxide to microporous germanate 4-connected nets	J. Am. Chem. Soc., 120, 10569-10570 (1998)	Ge
<a href="https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00288-2">https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00288-2</a>	BEC	Conradsson, T., Dadachov, M.S. and Zou, X.D.	Synthesis and structure of (Me3N)6[Ge32O64](H2O)4.5, a thermally stable novel zeotype with 3D interconnected 12-ring channels	Microporous Mesoporous Mat., 41, 183-191 (2000)	Ge
<a href="https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010618)40:12&lt;2277::AI-D-ANIE2277&gt;3.0.CO;2-O">https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010618)40:12&lt;2277::AI-D-ANIE2277&gt;3.0.CO;2-O</a>	BEC	Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Rius, J. and Valencia, S.	Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism	Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2277-2280 (2001)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1002/chem.201602419">https://doi.org/10.1002/chem.201602419</a>	*CTH	Gao, Z.-H., Chen, F.-J., Xu, L., Sun, L., Xu, Y. and Du, H.-B.	A stable extra-large-pore zeolite with intersecting 14- and 10-membered-ring channels	Chem. Eur. J., 22, 14367-14372 (2016)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1002/chem.201900173">https://doi.org/10.1002/chem.201900173</a>	EWO	Liu, X., Mao, W., Jiang, J., Lu, X., Peng, M., Xu, H., Han, L., Che, S. and Wu, P.	Topotactic Conversion of Alkali-Treated Intergrown Germanosilicate CIT-13 into Single-Crystalline ECNU-21 Zeolite as Shape-Selective Catalyst for Ethylene Oxide Hydration	Chem. Eur. J., 25, 4520-4529 (2019)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1039/C4SC02577F">https://doi.org/10.1039/C4SC02577F</a>	-IFU	Jiang, J., Yun, Y., Zou, X..D., Jorda, J. L. and Corma, A.	ITQ-54: a multi-dimensional extra-large pore zeolite with 20 x 14 x 12-ring channels	Chem. Sci, 6, 480-485 (2015)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1021/ja306013k">https://doi.org/10.1021/ja306013k</a>	IRN	Hernandez-Rodriguez, M., Jorda, J. L., Rey, F. and Corma, A.	Synthesis and Structure Determination of a New Microporous Zeolite with Large Cavities Connected by Small Pores	J. Am. Chem. Soc., 134, 13232-13235 (2012)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1002/anie.201001506">https://doi.org/10.1002/anie.201001506</a>	IRR	Jiang, J., Jorda, J.L., Díaz-Cabañas, M.J., Yu, J. and Corma, A.	The synthesis of an extra-large-pore zeolite with double three-ring building units and a low framework density	Angew. Chem. Int. Ed., 49, 4986-4988 (2010)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1073/pnas.1003009107">https://doi.org/10.1073/pnas.1003009107</a>	-IRY	Corma, A., Díaz-Cabañas, M.J., Rey, F., Afeworki, M., Dorset, D.L., Soled, S.L., Strohmaier, K.G.	A new extra-large pore zeolite (ITQ-40) with the lowest framework density containing double four and double three-rings	Proc. Natl. Acad. Sci., 107, 13997-14002 (2010)	GeSi

DOI	Zeo	Autor	Titulo	Revista	Comp.
<a href="https://doi.org/10.1021/jp013302b">https://doi.org/10.1021/jp013302b</a>	ISV	Blasco, T., Corma, A., Díaz-Cabañas, M.J., Rey, F., VidalMoya, J.A. and ZicovichWilson, C.M.	Preferential location of Ge in the double four-membered ring units of ITQ-7 zeolite	J. Phys. Chem. B, 106, 2634-2642 (2002)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1021/ja301082n">https://doi.org/10.1021/ja301082n</a>	ITG	Moliner, M., Willhammar, T., Wan, W., González, J., Rey, F., Jorda, J.L., Zou, X., Corma, A.	Synthesis design and structure of a new multipore zeolite with interconnected 12- and 10-MR channels	J. Am. Chem. Soc., 134, 6473-6478 (2012)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1021/ja806903c">https://doi.org/10.1021/ja806903c</a>	ITR	Corma, A., Díaz-Cabañas, M.J., Jorda, J.L., Rey, F., Sastre, G., and Strohmaier, K.G	A zeolitic structure (ITQ-34) with connected 9- and 10-Ring channels obtained using phosphonium cations as structure directing agents	J. Am. Chem. Soc., 130, 16482 (2008)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1038/nature05238">https://doi.org/10.1038/nature05238</a>	ITT	Corma, A., Díaz-Cabañas, M.J., Jorda, J.L., Martinez, C. and Moliner, M.	High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings	Nature, 443, 842-845 (2006)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1021/cm801126t">https://doi.org/10.1021/cm801126t</a>	IWS	Dorset, D.L., Strohmaier, K.G., Kliewer, C.E., Corma, A., Díaz-Cabañas, M.J., Rey, F. and Gilmore, C.J.	Crystal structure of ITQ-26, a 3D framework with extra-large pores	Chem. Mater., 20, 5325-5331 (2008)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1038/nmat921">https://doi.org/10.1038/nmat921</a>	IWW	Corma, A., Rey, F., Valencia, S., Jorda, J.L. and Rius, J.	A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity	Nature Mater., 2, 493-497 (2003)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1038/nature02909">https://doi.org/10.1038/nature02909</a>	LTA	Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M.J. and Valencia, S.	Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites	Nature, 431, 287-290 (2004)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1038/nmat2169">https://doi.org/10.1038/nmat2169</a>	SOF	Tang, L., Shi, L., Bonneau, C., Sun, J., Yue, H., Ojuva, A., Lee, B.-L., Kritikos, M., Bell, R.G., Bacsik, Z., Mink, J. and Zou, X.	A zeolite family with chiral and achiral structures built from the same building layer	Nature Mater., 7, 381-385 (2008)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1002/chem.201703361">https://doi.org/10.1002/chem.201703361</a>	SOR	Luo, Y., Smeets, S., Peng, F., Etman, A.S., Wang, Z., Sun, J. and Yang, W.	Synthesis and structure determination of large-pore zeolite SCM-14	Chem. Eur. J., 23, 16829-16834 (2017)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1002/chem.201805187">https://doi.org/10.1002/chem.201805187</a>	SOV	Luo, Y., Smeets, S., Wang, Z., Sun, J. and Yang, W.	Synthesis and structure determination of SCM-15: a 3D large pore zeolite with interconnected straight 12x12x10-ring channels	Chem. Eur. J., 25, 2184-2188 (2019)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1038/nmat2169">https://doi.org/10.1038/nmat2169</a>	STW	Tang, L., Shi, L., Bonneau, C., Sun, J., Yue, H., Ojuva, A., Lee, B.-L., Kritikos,	A zeolite family with chiral and achiral structures built from the same building layer	Nature Mater., 7, 381-385 (2008)	GeSi

DOI	Zeo	Autor	Titulo	Revista	Comp.
		M., Bell, R.G., Bacsik, Z., Mink, J. and Zou, X.			
<a href="https://doi.org/10.1021/jp7116856">https://doi.org/10.1021/jp7116856</a>	SVV	Earl, D.J., Burton, A.W., Rea, T., Ong, K., Deem, M.W., Hwang, S.J. and Zones, S.I.	Synthesis and Monte Carlo structure determination of SSZ-77: a new zeolite topology	J. Phys. Chem. C, 112, 9099-9105 (2008)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00078">https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00078</a>	*UOE	Cichocka, M.O., Lorgouilloux, Y., Smeets, S., Su, J., Wan, W., Caullet, P., Bats, N., McCusker, L.B., Paillaud, J.L. and Zou, X.D.	Multidimensional disorder in zeolite IM-18 revealed by combining transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction analyses	Crystal Growth Des., 18, 2441-2451 (2018)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.002">https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.002</a>	UOS	Lorgouilloux, Y., Dodin, M., Paillaud, J.-L., Caullet, P., Michelin, L., Josien, L., Ersen, O., Bats, N.	IM-16: a new microporous germanosilicate with a novel framework topology containing d4r and mtw composite building units	J. Solid State Chem., 182, 622-629 (2009)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1039/C4RA01383B">https://doi.org/10.1039/C4RA01383B</a>	UOV	Lorgouilloux, Y., Dodin, M., Mugnaioli, E., Marichal, C., Caullet, P., Bats, N., Kolb, U. and Paillaud, J.-L.	IM-17: a new zeolitic material, synthesis and structure elucidation from electron diffraction ADT data and Rietveld analysis	RSC Adv., 4, 19440-19449 (2014)	GeSi
<a href="https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.023">https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.023</a>	UOZ	Mathieu, Y., Paillaud, J.-L., Caullet, P. and Bats, N.	Synthesis and characterization of IM-10: a new microporous silicogermanate with a novel topology	Microporous Mesoporous Mat., 75, 13-22 (2004)	Ge
<a href="https://doi.org/10.1126/science.1098242">https://doi.org/10.1126/science.1098242</a>	UTL	Paillaud, J.-L., Harbuzaru, B., Patarin, J. and Bats, N.	Extra-large-pore zeolites with two-dimensional channels formed by 14- and 12-rings	Science, 304, 990-992 (2004)	GeSi

### 8.2.2 Detalles de métodos y modelos computacionales.

Con el programa zeoTSDa es posible tratar los ADE (en inglés, SDA) de carga no neutra en modelos de puro sílice<sup>1</sup>, se actualizó para esta investigación siendo posible de esta manera utilizar también las estructuras de puro sílice que contienen fluoruro.

Como en versiones anteriores, manteniendo la facilidad de uso, zeoTSDa sólo necesita un fichero en formato CIF para la zeolita de puro sílice y un fichero en formato XYZ para el SDA, siendo el resto de acciones realizadas automáticamente por el programa informático actualizado. El fluoruro y el SDA son introducidos en la celda unidad de la zeolita por el programa, hasta estar completamente ocupadas las cavidades de la celda unidad por ambos, el fluoruro y el SDA. En el sistema zeo-SDA-F, son localizadas las posiciones de mínima carga energética del fluoruro y el SDA. Dos parámetros permiten seleccionar el número de ciclos en el algoritmo Monte Carlo (MC) y la presencia o ausencia de

aniones de fluoruro en el sistema. El fichero de extensión CIF es convertido a formato CAR antes de ser tratado por zeoTsdA.

Para todos los sistemas de puro sílice en medio hidróxido se utilizó una molécula SDA neutra, con cargas atómicas diferentes a cero, pero siendo la carga total cero. Sin duda, la simulación de un SDA cargado positivamente, combinado con una zeolita cargada negativamente y conteniendo grupos silanoles sería una opción más realista, aunque esta posibilidad no ha sido implementada en nuestros cálculos.

Las energías calculadas permiten identificar la fase zeolita-SDA estable en presencia y ausencia de fluoruro. La combinación usada de LEM-MC (Minimización de Energía Reticular y Monte-Carlo) en zeoTsdA más el esquema de descomposición energética permite obtener los resultados en la Tabla 8-2-S3 y la Tabla 8-2-S4. Un resumen de estas dos tablas aparece en la Tabla 4-1.

Los ficheros SDA obtenidos de SciFinder (ficheros SDF 2-D sin átomos de hidrogeno) se transformaron a ficheros en formato XYZ 3-D con átomos de hidrogeno, mediante la herramienta Open Babel<sup>2</sup>. Éste también asigna las cargas atómicas, para la aproximación global neutra del SDA y tipos de átomos como  $sp^3$ ,  $sp^2$  o hibridación (C, N, P). Los tipos de átomos son transformados mediante nuestras ordenes Awk que asigna el correspondiente tipo de átomo (para C, N, P y H) según una versión simplificada de los potenciales interatómicos de Oie<sup>3</sup>, siendo ostensiblemente utilizado en el grupo de trabajo de Sastre<sup>4</sup>. Este campo de fuerza cumple las condiciones de:

- Simplicidad, la descripción de los términos energéticos es mediante un pequeño número de ecuaciones sencillas.
- Genérico, puede ser aplicado a un gran número de moléculas orgánicas.
- Preciso, ofrece geometrías optimizadas con exactitud razonable.

Las cargas atómicas para los SDA neutros y catiónicos fueron considerados usando tres tipos de enfoques diferentes: Gasteiger<sup>5</sup>, PM7<sup>6,7</sup> y AM1-bcc<sup>8</sup>, con el software Open Babel, MOPAC y Antechamber<sup>9</sup>. Finalmente, las cargas de Gasteiger fueron las utilizadas. Toda la conversión de este fichero se realiza utilizando una secuencia de ordenes Awk, encadenando todos los ficheros y cálculos automáticamente.

Se han desarrollado otras herramientas computacionales que crecen dentro de la zeolita objetivo<sup>10,11</sup>. Aunque la versión actual del software no permite diseñar moléculas SDA, es posible usar grandes bases de datos de moléculas SDA.

Una desventaja de zeoTsdA es no considerar los defectos silanoles que contra restan la carga positiva de los SDA en medio hidróxido<sup>12-15</sup> y no tiene en cuenta la distribución de los átomos de aluminio<sup>16-19</sup>, los cuales juegan un papel importante en el resultado final de la zeolita. Sin embargo, para un tratamiento masivo, en inglés 'Big Data', hasta ahora, hemos sacrificado precisión para obtener resultados de la forma más rápida posible, desde un punto de vista computacional.

El principal paso de los cálculos de zeoTsdA consiste en los cálculos sucesivos que realiza Monte Carlo que intentará introducir secuencialmente las moléculas SDA, en ausencia o presencia de fluoruro, ubicando en la estructura de la zeolita primero el fluoruro y posteriormente el SDA, uno a uno, hasta la saturación de

ubicaciones posibles dentro de la celda unidad de la zeolita. Durante este proceso los átomos de la zeolita se mantendrán fijos y las nuevas moléculas entrantes se mantendrán rígidas, permitiendo la traslación y rotación usando los parámetros de Monte Carlo con los valores a: move=0.75, rotate=0.25, maxrotation=180, maxdisplacement=4.0. Los valores anteriormente citados, fueron optimizados para algunos casos particulares, el cociente entre la traslación y la rotación (move/rotate) se optimizó, sin embargo, estos cambios no serían adecuados en el caso general. Igualmente, pasa con la rotación máxima y el desplazamiento permitido en sucesivos movimientos. Además, los parámetros create=0 y swap=0, aseguran que solamente una molécula (SDA) es introducida en cada secuencia en la celda unidad de la zeolita. El número de movimientos, intentos, de Monte Carlo fueron de 60000, aunque en algunos casos fueron necesarios 90000, dependiendo del número de átomos de la molécula SDA. Las moléculas SDA grande conllevan un aumento considerable de la complejidad en el algoritmo y requiere más movimientos de Monte Carlo. Los cálculos de Monte Carlo fueron realizados a 300° K, siendo los resultados válidos guardados en formato ARC, incluyendo la energía y las coordenadas de la celda unidad zeo+SDA. Si la celda unidad es de dimensiones menores a la longitud de alguna molécula SDA, en ese caso, la dimensión de la celda unidad es duplicada en la dirección donde es ubicado el SDA, de esta forma son evitados los posibles fallos del algoritmo de Monte Carlo.

El campo de fuerza usado para la zeolita fue el del equipo de trabajo de Ghysels<sup>20</sup>, ya que, se trata de una nueva parametrización que puede ser usada generalmente para zeolitas y SAPO, sin usar el modelo core-shell, por lo tanto, computacionalmente eficiente. Para las interacciones zeo-SDA el campo de fuerza elegido fue el de Kiselev<sup>21</sup>, cuyos parámetros fueron tomados de Catlow<sup>22</sup>.

El campo de fuerza usado para el fluoruro, fue el utilizado en parametrizaciones previas<sup>23</sup>, con 12 Å de corte y fusionando core-shell en átomos de núcleo, puesto que, Monte Carlo no maneja potenciales interatómicos de núcleo. La carga del fluoruro fue puesta a -1. Los parámetros de Lennard-Jones y Buckingham fueron los siguientes:

$$\text{Lennard-Jones: } E_{LJ} = A/r^{12} - B/r^6.$$

<b>Pareja</b>	<b>A (eV/Å<sup>12</sup>)</b>	<b>B (eV/Å<sup>6</sup>)</b>
H-F	1556.40	5.5717
C-F	11000.0	17.654
N-F	7761.38	18.547

$$\text{Buckingham: } E_{\text{buck}} = A \cdot \exp(-r/\rho) - B/r^6.$$

Pareja	A (eV)	$\rho$ (Å <sup>-1</sup> )	B (eV/Å <sup>6</sup> )
F-F	540.39761	0.262	0.0
Si-F	976.82887	0.282	0.0
O-F	1675.0	0.268	0.0

El campo de fuerza del fluoruro fue comprobado con las celdas unidad de la zeolita IFR<sup>24</sup> y STT<sup>25</sup>, cuyos datos XRD incluyen los aniones fluoruros y el SDA. El programa zeoTsdA pudo encontrar la correcta carga y localización del SDA y el fluoruro. Sin embargo, al no tener una naturaleza core-shell, los enlaces Si-F en pequeñas cavidades no pueden ser formados. A pesar de ello, encontrar la posición correcta del fluoruro en las pequeñas cavidades es suficiente para realizar predicciones apropiadas para la obtención de la fase de la zeolita.

Los cálculos de Monte Carlo producen un conjunto de configuraciones válidas y por lo tanto un segundo grupo de algoritmos comienza la selección de la conformación de la mínima energía, realizando una minimización de la energía reticular<sup>26</sup>, limitado a 60 ciclos, a presión constante, permitiendo de esta forma la optimización de los parámetros de la celda, con el objetivo de mejorar tanto como sea posible la ubicación de la molécula SDA en los microporos de la zeolita. A partir de la geometría optimizada, el componente de Van der Waals de la interacción zeolita-SDA puede ser calculado. Las energías de interacción calculadas deberían ser equivalentes a aquellas calculadas usando dinámica molecular<sup>27</sup>, dado que, nuestro procedimiento de optimización geométrica fue aplicado tras un muestreo con Monte Carlo.

La optimización geométrica se realizó usando Gulp<sup>28,29</sup>, con el método Ewald para la suma de las interacciones Coulombicas de largo alcance, con una distancia de corte de 12 Å. La técnica BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)<sup>30-33</sup> se utilizó en la minimización del esquema de la celda con un criterio de convergencia con un gradiente normalizado por debajo de 0.001 eV/Å. Se realizó una completa optimización de todos los átomos del sistema (zeolita+SDA+F o zeolita+SDA), así como la optimización de los parámetros de la celda unidad.

### 8.2.3 Mayor detalle de los resultados computacionales.

Dos resultados son obtenidos después de utilizar el programa zeoTsdA: las geometrías optimizadas de todos los sistemas, zeo-SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> (la presencia de fluoruro indicado con 'F') en Tabla 4-1 y zeo-SDA (indicando la ausencia de fluoruro como 'noF'), también como la energía zeo-SDA de Van der Waals (columna '9', en Tabla 4-1). Una secuencia de comandos Linux se automatizaron en un fichero para la extracción automática de todos los términos energéticos de los resultados obtenidos por el programa Gulp. Los cuales están en Tabla 8-2-S3 y Tabla 8-2-S4. Un resumen de las tablas anteriormente mencionadas se encuentra en la Tabla 4-1 de la publicación principal.

Carencias. Las estructuras de las zeolitas, como se menciona en la sección 8.2.2, son de puro sílice, parecido a los estudios citados en la Ilustración 4-1 con las excepciones de las zeolitas NES y UFI, las cuales se sintetizaron con alto contenido en sílice, con una composición Al<sub>18.8</sub>Si<sub>117.2</sub>O<sub>272</sub> (NES) y Al<sub>8</sub>Si<sub>56</sub>O<sub>128</sub> (UFI). A pesar de las considerables diferencias entre las muestras experimentales y las estructuras zeolíticas simuladas, hemos optado en

mantener los cálculos correspondientes en el presente estudio, esperando que para contenidos elevados en sílice la diferencia en estabilidad entre los cálculos con flúor y sin flúor no afectarían. Es decir, los cálculos de zeolitas que contengan silicio-aluminio (SiAl) con SDA con fluoruro muestre en el futuro, el papel relativo de cada parámetro en los resultados finales de la síntesis. Es importante, comenzar con unas aproximaciones sencillas para poder analizar menos efectos que actúan simultáneamente e intentan extraer como estos modelos sencillos contribuyen a la selectividad de fase de la zeolita. También mencionamos en la sección previa, 8.2.2, que la presencia de grupos de silanoles en los cálculos sin fluoruro no fueron tomados en cuenta y esta es una de las futuras mejoras.

Localización del SDA y el fluoruro. El cálculo de la localización de los aniones de fluoruro en cada zeolita se recoge en la Tabla 8-2-S5. En muchos casos el fluoruro es localizado en cavidades que contienen anillos de cuatro (4-rings), aunque fueron encontradas excepciones, como en: NON [5<sup>4</sup>6<sup>4</sup>], NES [5<sup>2</sup>6<sup>2</sup>] y [5<sup>12</sup>] DOH. Algunos ejemplos de cavidades que no fueron ocupadas: STO [4<sup>2</sup>6<sup>4</sup>], [5<sup>2</sup>6<sup>2</sup>] STF y MTW, CON [4<sup>3</sup>5<sup>2</sup>6<sup>2</sup>] y DOH [4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>]. En general, los dobles anillos de cuatro (D4R) y las pequeñas cavidades parecen más favorecidas, cuando están presentes, siempre son ocupados. Por supuesto que la localización preferente del fluoruro también está dirigida por la localización del SDA. Las disposiciones que minimizan la energía electrostática del SDAF (SDA<sup>+</sup>-SDA<sup>+</sup>, SDA<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> y F<sup>-</sup>-F<sup>-</sup>) son favorecidas, puesto que los SDA únicamente pueden ocupar los microporos, las diferentes posibilidades surgen de las pequeñas cavidades disponibles para el fluoruro, que a menudo son más que el número de átomos de fluoruro en la celda unidad. Por lo tanto, de las diferentes ubicaciones posibles que puede ocupar el fluoruro, las que minimicen la energía electrostática serán las que tengan más posibilidades de ser ocupadas<sup>34</sup>.

**Tabla 8-2-S3. Resultados completos, de las contribuciones y la energía total de zeolita-SDA en ausencia de fluoruro. 'nSi' es el número de SiO<sub>2</sub> en la celda unidad y 'nSDA' es el número de moléculas SDAs en la celda unidad. En la primera fila, se proporciona el código de las contribuciones energéticas dadas en la sección 8.2.2.**

					(2')	(3')	(4')	(5')	(6')	(7')	(9')	(10)
z-SDA	n Si	n SDA	E (T)	E (z)	E (SDA)	E (z-SDA)	E (SDA) (cou)	E (SDA) (vdw)	E (SDA) (intra)	E (z-SDA) (cou)	E (z-SDA) (vdw)	E (z-SDA) (vdw/SDA)
sda01_AST	40	4	-40.571	-40.525	0.062	-0.108	0.000	-0.005	0.067	0.000	-0.108	-1.085
sda01_NON	88	4	-40.572	-40.556	0.030	-0.046	0.000	-0.001	0.030	0.000	-0.046	-1.011
sda02_MEL	96	4	-40.557	-40.548	0.030	-0.039	0.000	-0.002	0.032	-0.001	-0.038	-0.946
sda02_MT W	56	2	-40.577	-40.562	0.025	-0.040	0.000	0.000	0.025	0.000	-0.040	-1.102
sda03_STF	64	4	-40.491	-40.525	0.107	-0.073	0.000	-0.006	0.113	0.000	-0.073	-1.161
sda03_STO	112	4	-40.543	-40.566	0.062	-0.039	0.000	-0.003	0.064	-0.001	-0.038	-1.084
sda04_STF	64	4	-40.512	-40.516	0.073	-0.069	0.000	-0.005	0.078	0.000	-0.069	-1.106
sda04_STO	224	8	-40.562	-40.567	0.042	-0.037	0.000	-0.003	0.044	0.000	-0.037	-1.027
sda05_CON	56	2	-40.502	-40.515	0.046	-0.033	0.000	0.000	0.046	0.000	-0.033	-0.931
sda05_NES	136	6	-40.522	-40.524	0.055	-0.053	0.000	-0.002	0.057	0.001	-0.054	-1.195
sda05_STF	64	4	-40.513	-40.516	0.074	-0.071	0.000	-0.007	0.081	0.000	-0.071	-1.194
sda05_STO	224	8	-40.563	-40.566	0.043	-0.040	0.000	-0.003	0.046	0.000	-0.040	-1.113
sda06_DOH	34	1	-40.554	-40.547	0.029	-0.036	0.000	0.000	0.029	0.000	-0.036	-1.193
sda06_STO	112	3	-40.567	-40.566	0.025	-0.026	0.000	-0.001	0.026	0.000	-0.026	-0.948
sda07_CHA	36	3	-40.501	-40.516	0.130	-0.115	0.000	-0.009	0.139	-0.001	-0.114	-1.375
sda07_MW W	72	4	-40.445	-40.491	0.095	-0.049	0.000	-0.004	0.099	-0.001	-0.048	-0.887
sda08_LTA	24	2	-40.344	-40.492	0.239	-0.091	0.000	0.001	0.238	-0.004	-0.087	-1.072
sda08_UFI	64	4	-40.407	-40.507	0.173	-0.073	0.000	-0.007	0.180	-0.002	-0.071	-1.131

**Tabla 8-2-S4. Resultados completos, de las contribuciones y la energía total de zeolita-SDA en presencia de fluoruro. 'nSi' es el número de SiO<sub>2</sub> en la celda unidad; 'nSDA' es el número de moléculas SDAs en la celda unidad. En la primera fila, es dado el código de las contribuciones energéticas dadas en la sección 8.2.2.**

					(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
z-SDA	n Si	n SDA	E(T)	E(z)	E (SDAF)	E (z-SDAF)	E (SDAF) (cou)	E (SDAF) (vdw)	E (SDAF) (intra)	E (z-SDAF) (cou)	E (z-F) (vdw)	E (z-SDA) (vdw)	E (z-SDA) (vdw/SDA)
sda01_AST	40	4	-41.116	-40.386	-0.247	-0.483	-0.380	-0.008	0.141	-0.553	0.177	-0.106	-1.061
sda01_NON	88	4	-40.645	-40.371	-0.087	-0.187	-0.151	0	0.064	-0.189	0.047	-0.044	-0.974
sda02_MEL	96	4	-40.754	-40.473	-0.053	-0.228	-0.115	-0.001	0.064	-0.225	0.035	-0.041	-0.979
sda02_MTW	56	2	-40.736	-40.507	-0.055	-0.174	-0.110	0	0.055	-0.152	0.017	-0.039	-1.087
sda03_STF	64	4	-40.736	-40.424	0.039	-0.351	-0.175	-0.006	0.221	-0.314	0.040	-0.076	-1.217
sda03_STO	112	4	-40.651	-40.497	0.057	-0.211	-0.067	-0.004	0.127	-0.204	0.030	-0.037	-1.049
sda04_STF	64	4	-40.782	-40.427	-0.016	-0.339	-0.173	-0.006	0.163	-0.313	0.038	-0.064	-1.029
sda04_STO	224	8	-40.693	-40.503	-0.002	-0.188	-0.094	-0.002	0.094	-0.189	0.033	-0.033	-0.917
sda05_CON	56	2	-40.642	-40.454	0.003	-0.191	-0.090	-0.002	0.095	-0.189	0.033	-0.035	-0.988
sda05_NES	136	6	-40.688	-40.439	-0.010	-0.239	-0.124	-0.004	0.117	-0.262	0.072	-0.049	-1.110
sda05_STF	64	4	-40.775	-40.421	-0.007	-0.347	-0.163	-0.009	0.165	-0.320	0.041	-0.073	-1.168
sda05_STO	224	8	-40.695	-40.501	0.001	-0.195	-0.090	-0.003	0.094	-0.190	0.033	-0.038	-1.059
sda06_DOH	34	1	-40.670	-40.520	-0.025	-0.125	-0.086	0	0.062	-0.107	0.015	-0.035	-1.190
sda06_STO	112	3	-40.668	-40.513	-0.004	-0.151	-0.058	-0.001	0.056	-0.152	0.027	-0.025	-0.946
sda07_CHA	36	3	-40.871	-40.418	-0.052	-0.401	-0.276	-0.011	0.236	-0.325	0.038	-0.114	-1.374
sda07_MWW	72	4	-40.662	-40.401	0.022	-0.283	-0.138	-0.005	0.166	-0.291	0.053	-0.047	-0.839
sda08_LTA	24	2	-40.550	-40.356	0.297	-0.491	-0.265	-0.012	0.575	-0.550	0.142	-0.084	-1.011
sda08_UFI	64	4	-40.515	-40.402	0.244	-0.357	-0.173	-0.010	0.427	-0.365	0.080	-0.073	-1.170

Tabla 8-2-S5. Localización calculada del fluoruro en las zeolitas consideradas en este estudio. En paréntesis el número de aniones fluoruros por celda unidad. Número de SiO<sub>2</sub> por celda unidad puede ser encontrado en la Tabla 4-1 como 'nSi'. D4R (dobles anillos de cuatro) es [4<sup>6</sup>] y D6R (dobles anillos de seis) es [4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>].

Zeolita	Cavidad1	Cavidad2	Cavidad3
AST	D4R (3)		
NON	[5 <sup>4</sup> 6 <sup>4</sup> ] (2)	[45 <sup>8</sup> ] (2)	
MEL	[45 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (2)	[5 <sup>4</sup> ] (1)	[5 <sup>8</sup> ] (1)
STO	[4 <sup>3</sup> 5 <sup>2</sup> 6 <sup>3</sup> ] (2)	[45 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (2)	
STF	[45 <sup>6</sup> ] (4)		
CON	[45 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (2)		
NES	[45 <sup>2</sup> ] (3)	[45 <sup>8</sup> ] (2)	[5 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (1)
DOH	[5 <sup>12</sup> ] (1)	[4 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>3</sup> ]	
MWW	[45 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (3)	D6R (1)	
CHA	D6R (3)		
MTW	[5 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup> ] (4)	[4 <sup>2</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup> ] (1)	
UFI	D4R (2)	[4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> ] (2)	
LTA	D4R (2)		

#### 8.2.4 Comparación con trabajos recientes de la bibliografía.

Tabla 8-2-S6. Comparación entre resultados de este trabajo y de la referencia<sup>35</sup>.

z-SDA	n Si	n SDA	Este trabajo				Referencia <sup>35</sup>		
			(9) F E (z-SDA) (vdw)	(9) noF E (z-SDA) (vdw)	(10) F E (z-SDA) (vdw/SDA)	(10) noF E (z-SDA) (vdw/SDA)	n SDA	E (z-SDA) (vdw)	E (z-SDA) (vdw/SDA)
sda01_AST	40	4	-10.2	-10.5	-102.4	-104.7	4	-12.1	-120.9
sda01_NON	88	4	-4.2	-4.4	-94.0	-97.5	4	-7.0	-155.1
sda02_MEL	96	4	-4.0	-3.8	-94.5	-91.3	4	-6.8	-163.5
sda02_MTW	56	2	-3.8	-3.8	-104.9	-106.3	2	-6.9	-145.8
sda03_STF	64	4	-7.3	-7.0	-117.4	-112.0	4	-12.4	-199.0
sda03_STO	112	4	-3.6	-3.8	-101.2	-104.6	4	-6.3	-175.5
sda04_STF	64	4	-6.2	-6.7	-99.3	-106.7	4	-10.6	-170.2
sda04_STO	224	8	-3.2	-3.6	-88.5	-99.1	no disponible		
sda05_CON	56	2	-3.4	-3.2	-95.3	-89.8	2	-6.0	-168.8
sda05_NES	136	6	-4.7	-5.1	-107.1	-115.3	no disponible		
sda05_STF	64	4	-7.0	-7.2	-112.7	-115.2	4	-10.8	-172.1
sda05_STO	224	8	-3.7	-3.9	-102.2	-107.4	8	-6.5	-182.6
sda06_DOH	34	1	-3.4	-3.4	-114.8	-115.1	no disponible		
sda06_STO	112	3	-2.4	-2.4	-91.3	-91.5	no disponible		
sda07_CHA	36	3	-11.0	-11.1	-132.6	-132.7	3	-18.0	-216.2
sda07_MWW	72	4	-4.5	-4.7	-81.0	-85.6	1	-2.8	-204.7
sda08_LTA	24	2	-8.1	-8.6	-97.5	-103.4	1	-7.5	-180.0
sda08_UFI	64	4	-7.0	-6.9	-112.9	-109.1	2	-5.6	-179.7

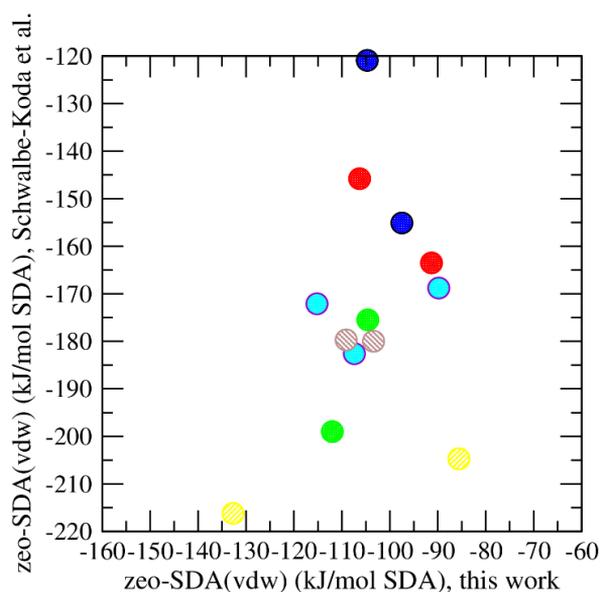


Ilustración 8-2-S1. Comparación entre zeo-SDA (vdw) en esta investigación (Tabla 8-2-S6) y la referencia<sup>35</sup>. Cada color representa los resultados con diferentes SDA. Azul=sda01, rojo=sda02, verde=sda03, cian=sda05, amarillo=sda07 y marrón=sda08.

Tabla 8-2-S7. Código Smiles de los SDAs utilizados en este trabajo según la referencia<sup>35</sup>. (\*) Flúor sustituido por hidrógeno.

SDA	Nombre	Smiles
sda01	N,N-dimetilpiperidinio	<chem>C[N+]1(CCCCC1)C</chem>
sda02	N,N,3,5-tetrametilpiperidinio	<chem>CC1CC(C[N+](C1)(C)C)C</chem>
sda03	6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano	<chem>CC1CCCC([N+]12CCCC2)C</chem>
sda04	1,1-dietil-3-metil-piperidinio	<chem>[H][C@@]1(C)CCC[N+](CC)(CC)C1</chem>
sda05	1,1-dietil-3,3-dimetil-piperidinio	<chem>CC[N+]1(CC)CCCC(C)(C)C1</chem>
sda06	2-etil-1,1-dimetil-piperidinio	<chem>[H][C@@]1(CC)CCCC[N+]1(C)C</chem>
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	<chem>[H][C@]12C[C@]3([H])C[C@]([H])(C1)C[C@]([N+])(C)(C)C)(C2)C3</chem>
sda08	1,2-dimetil-3-(2-fluorobenzil)imidazolio	<chem>C[C@@H]1N(C)C=CN1Cc2ccccc2F, Cc1n(C)cc[n+]1Cc1ccccc1(*)</chem>

Tabla 8-2-S8. Fase de zeolita obtenida usando SDA de esta investigación, en puro sílice, en presencia de flúor (F) y ausencia de flúor (noF), de acuerdo a los resultados de la referencia<sup>36</sup>. <sup>a</sup>Usando dos SDAs; <sup>b</sup>Alto contenido en Si/Al.

SDA	Nombre	Smiles	DOI	F	noF
sda01	N,N-dimetilpiperidinio	C[N+](C)CCCC1	10.1021/ja0709122	AST/NON	NON
sda02	N,N,3,5-tetrametilpiperidinio	C[C@@H]1C[C@H](C)C[N+](C)(C)C1		Nada	Nada
sda03	6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano	C[C@@H]1CCCC[C@H](C)[N+](C)N12CCCC2	10.1016/j.micromeso.2013.03.023	STF	STO
sda03	6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano	C[C@@H]1CCCC[C@H](C)[N+](C)N12CCCC2	10.1021/ja0709122	BEA, STF	STO
sda03	6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano	C[C@@H]1CCCC[C@H](C)[N+](C)N12CCCC2	10.1016/j.micromeso.2020.110047	STF	
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1002/(sici)1521-3773(19980817)37:15<2122::aid-anie2122>3.0.co;2-6	STT	
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1021/cm991057r	STO, STT, CHA	STT
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1021/jp211819p	STT	STT
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1016/j.micromeso.2015.10.011	STT	
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1002/1521-3765(20021004)8:19<4549::aid-chem4549>3.0.co;2-z	AFI	
sda07	N,N,N-trimetil-1-adamantammonio	C[N+](C)(C)C12CC3CC(CC(C3)C)C1C2	10.1021/jp972319k		NON <sup>a</sup> , MTF <sup>a</sup> , STO, STT, MWW
sda08	1,2-dimetil-3-(2-fluorobenzil)imidazolio	Cc1n(Cc2ccccc2F)cc[n+](C)1	10.1021/acscatal.6b000489	LTA	UF <sup>b</sup>

## Bibliografía.

- (1) Gálvez-Llompart, M.; Cantín, A.; Rey, F.; Sastre, G.; Computational screening of structure directing agents for the synthesis of zeolites. A simplified model; *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2019**, 234, 451-460.
- (2) O'Boyle, N. M.; Banck, M.; James, C. A.; Morley, C.; Vandermeersch, T.; Hutchison, G. R.; Open Babel: An Open chemical toolbox; *J. Cheminformatics* **2011**, 3, art. no. 33.
- (3) Oie, T.; Maggiora, T. M.; Christoffersen, R. E.; Duchamp, D.; Development of a Flexible Intra- and Intermolecular Empirical Potential Function for Large Molecular Systems; *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* **1981**, 8, 1-47.
- (4) Sastre, G.; Molecular Dynamics of Hydrocarbons in Zeolites: Historical Perspective and Current Developments, in *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials*; edited by C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, R. A. van Santen; Elsevier, **2018**, Chapter 2, 27-62.
- (5) Gasteiger, J.; Marsili, M.; A new model for calculating atomic charges in molecules; *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 3181-3184.
- (6) Stewart, J. J. P.; Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method; *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209-220.
- (7) Wang, B.; Ford, G.; Atomic Charges Derived from a Fast and Accurate Method for Electrostatic Potential based on Modified AM1 Calculations; *J. Comp. Chem.* **1994**, 15, 200-207.
- (8) Walker, R. C.; Crowley, M. F.; Case, D. A.; The implementation of a fast and accurate QM/MM potential method in Amber; *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 1019-1031.
- (9) Wang, J.; Wang, W.; Kollman, P. A.; Case, D. A.; Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations; *J. Mol. Graph. Model.* **2006**, 25, 247-260.
- (10) Lewis, D. W.; Willock, D. J.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J. M.; Hutchings, G. J.; De novo design of structure-directing agents for the synthesis of microporous solids; *Nature* **1996**, 382, 604-606.
- (11) Pophale, R.; Daeyaert, F.; Deem, M. W.; Computational prediction of chemically synthesizable organic structure directing agents for zeolites; *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6750.
- (12) Sastre, G.; Cantin, A.; Diaz-Cabañas, M. J.; Corma, A.; Searching Organic Structure Directing Agents for the Synthesis of Specific Zeolitic Structures: An Experimentally Tested Computational Study; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 545-552.
- (13) Shayib, R. M.; George, N. C.; Seshadri, R.; Burton, A. W.; Zones, S. I.; Chmelka, B. F.; Structure-directing roles and interactions of fluoride and organocations with siliceous zeolite frameworks; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18728-18741.
- (14) Archer, R. H.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Imidazolium structure directing agents in zeolite synthesis: Exploring guest/host relationships in the synthesis of SSZ-70; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 130, 255-265.
- (15) Dib, E.; Grand, J.; Mintova, S.; Fernandez, C.; Structure-Directing Agent Governs the Location of Silanol Defects in Zeolites; *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7577-7579.
- (16) Sabater, M. J.; Sastre, G.; A computational study on the templating ability of the trispyrrolidinium cation in the synthesis of ZSM-18 zeolite; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4520-4526.
- (17) Schmidt, J. E.; Fu, D.; Deem, M. W.; Weckhuysen, B. M.; Template-Framework Interactions in Tetraethylammonium-Directed Zeolite Synthesis; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2016**, 55, 16044-16048.
- (18) Chawla, A.; Li, R.; Jain, R.; Clark, R. J.; Sutjianto, J. G.; Palmer, J. C.; Rimer, J. D.; Cooperative effects of inorganic and organic structure-directing agents in ZSM-5 crystallization; *Mol. Syst. Des. Eng.* **2018**, 3, 159-170.
- (19) Muraoka, K.; Chaikittisilp, W.; Yanaba, Y.; Yoshikawa, T.; Okubo, T.; "Directing Aluminum Atoms into Energetically Favorable Tetrahedral Sites in a Zeolite Framework by Using Organic Structure-Directing Agents"; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2018**, 57, 3742-3746.
- (20) Ghysels, A.; Moors, S. L. C.; Hemelsoet, K.; De Wispelaere, K.; Waroquier, M.; Sastre, G.; Van Speybroeck, V.; Shape-selective diffusion of olefins in 8-ring solid acid microporous zeolites, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 23721-23734.

- (21) Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A.; Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite. *Zeolites* **1985**, 5, 261–267.
- (22) Catlow, C. R. A.; Freeman, C. M.; Vessal, B.; Tomlinson, S. M.; Leslie, M.; Molecular dynamics studies of hydrocarbon diffusion in zeolites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 1947-1950.
- (23) Sastre, G.; Gale, J. D.; Derivation of an Interatomic Potential for Fluoride-Containing Microporous Silicates and Germanates; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 730-740.
- (24) Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A.; Synthesis and Structure of As-Prepared ITQ-4, A Large Pore Pure Silica Zeolite: The Role and Location of Fluoride Anions and Organic Cations, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4147-4155.
- (25) Cambor, M. A.; Díaz-Cabanas, M.-J.; Perez-Pariente, J.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Shannon, I. J.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.; Morris, R. E.; SSZ-23: An Odd Zeolite with Pore Openings of Seven and Nine Tetrahedral Atoms; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122-2126.
- (26) Catlow, C. R. A.; Bell, R. G.; Gale, J. D.; Computer modelling as a technique in materials chemistry; *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 781-792.
- (27) Maesen, T. L. M.; Beerdsen, E.; Calero, S.; Dubbeldam, D.; Smit, B.; Understanding cage effects in the n-alkane conversion on zeolites; *J. Catal.* **2006**, 237, 278-290.
- (28) Gale, J. D.; GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629–637.
- (29) Gale, J. D.; Rohl, A. L.; The general utility lattice program (GULP). *Mol. Simul.* **2003**, 29, 291–341.
- (30) Broyden, C. G.; The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms: 2. The New Algorithm; *IMA J. Appl. Math. (Institute of Mathematics and its Applications)*, **1970**, 6, 222-231.
- (31) Fletcher, R.; A New Approach to Variable Metric Algorithms; *Comput. J.* **1970**, 13, 317-322.
- (32) Goldfarb, D.; A Family of Variable Metric Methods Derived by Variational Means; *Math. Comput.* **1970**, 24, 23-26.
- (33) Shanno, D. F.; Conditioning Quasi-newton Methods for Function Minimization; *Math. Comput.* **1970**, 24, 647-656.
- (34) Pulido, A.; Corma, A.; Sastre, G.; Computational study of location and role of fluoride in zeolite structures; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23951-23961.
- (35) Schwalbe-Koda, D., Kwon, S., Paris, C., Bello-Jurado, E., Jensen, Z., Olivetti, E., Willhammar, T., Corma, A., Román-Leshkov, Y., Moliner, M., Gómez-Bombarelli, R.; A priori control of zeolite phase competition and intergrowth with high-throughput simulations; *Science* **2021**, 374, 308-315.
- (36) Jensen, Z.; Kwon, S.; Schwalbe-Koda, D.; Paris, C.; Gómez-Bombarelli, R.; Román-Leshkov, Y.; Corma, A.; Moliner, M.; Olivetti, E. A.; Discovering Relationships between OSDAs and Zeolites through Data Mining and Generative Neural Networks; *ACS Central Sci.* **2021**, 7, 858-867.

# El aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas.

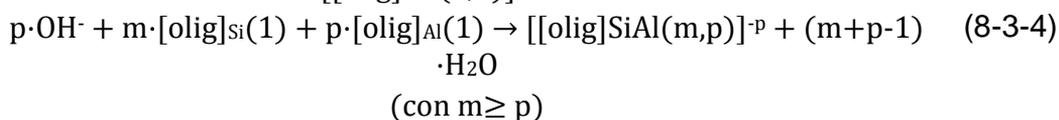
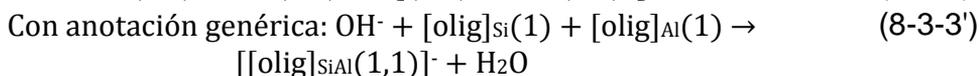
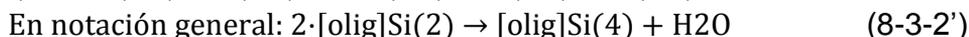
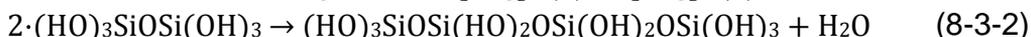
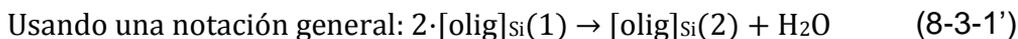
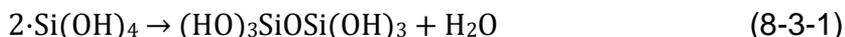
Tabla 8-3-S1. Resultados de la literatura para SDAs que conducen a diferentes fases de zeolita dependiendo de la inclusión de aluminio en la síntesis.

Re f	DOI	ADE	Smiles	Nbr e.	Fórmula	Códi S1n 1	S2n 2	S3n 3	SIAl Síntesi 4	SIAl Teórico	de ADE exp.	de ADE calc.	Comentarios
1	10.1021/a0709122	1-etil-1,2-dimetilpiperidino	CC[N+](C)CCCCC	SDA1	C3H20N	BEA	Si F	-	-	-	-	4	A 160 °C BEA, DOR y DOH son formados a H <sub>2</sub> O/Si = 3.5, 7.0 y 14.0, respectivamente. A 170 °C, SGT sustituye BEA. Los cálculos muestran que SGT es la fase más estable. Los cálculos se hicieron con 1 ADE por microporo.
2	10.1016/s1387-1811(98)00106-1	1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidino	CC[N+](C)CCCCC	SDA2	C11H24N	DOR	Si F	-	-	-	-	4	Sin detalles de SIAl, ADE es G60.
3	3773(19960603)383x(268x-41D-ANIE)285:3.0.CO;2-3	1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidino	CC[N+](C)CCCCC	SDA2	C11H24N	CHA	Si AI	-	15*	11	-	4	Los productos tienen SIAl desde 10 a infinito. No se menciona con exactitud SIAl. Solamente la relación SIAl en el gel.
1	10.1021/a0709122	1,1,3,5-Tetrametilpiperidino	CC(C)C(C)N(C)C(C)C	SDA3	C9H20N	MTV	Si AI	-	35*	27	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 14, 160-170 °C.
4	10.1002/anie.201712885	1,2,3-trimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA4	C6H12N2	RTH	Si AI	-	10	7	4	4	También Ma ó K, 0.3 Na por cada unidad a 423 K; 2 ADEs / microporo H <sub>2</sub> O/Si = 3, 160 °C.
5	10.1021/aess.chemmater.5b01003	1,2,3-trimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA4	C6H12N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 3, 160 °C.
6	10.10394/s0640359g	1,2,3-trimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA4	C6H12N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	todos los rangos de agua/Si; 160 °C.
7	10.1016/j.micromeso.2009.07.023	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	1.9 cationes por cada unidad, H <sub>2</sub> O/Si = 7, 175 °C.
8	10.1021/a0709122	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	STV	Si F	-	-	-	-	6	HF/SDAOH = 10, H <sub>2</sub> O/Si = 4-14; 140-175 °C.
9	10.1021/a0709122	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	RTH	Si AI	F	9.6	7	-	4	HF/SDAOH = 10, H <sub>2</sub> O/Si = 5-175 °C; espectro AIMAS NMR.
10	10.1002/anie.201404076	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	RTH	Si AI	F	10*	7	-	4	HF/SDAOH = 0.5, 1.0 (también PST-21 a 2.0); Sólo SIAl en el gel.
11	10.1002/aess.chemmater.5b01003	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	STV	Si AI	F	190*	9	-	6	Muy bajo contenido de Al en el gel SIAl = 150 en gel.
12	10.1021/aess.chemmater.5b01003	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	RTH	Si AI	F	7.27	7	4	4	HF/SDAOH = 10, H <sub>2</sub> O/Si = 7-14; 160 °C, AIMAS NMR.
13	10.1021/aess.chemmater.5b01003	1,2,3,4,5-pentametil-1H-imidazol-3-ilo	Cc1c(C)[n+](C)c(C)c1	SDA5	C8H16N2	FEER	Si AI	F	8.9	8	-	4	HF/OSDA = 0.5.
14	10.1016/j.micromeso.2004.06.023	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	FEER	Si AI	F	20*	8	-	4	H <sub>2</sub> O/Si = 7, 175 °C.
15	10.1021/a0709122	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	TON	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 4, 175 °C.
16	10.1038/nature05238	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	TON	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 3-14; 160 °C.
17	10.1016/j.jcat.2007.12.003	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	TON	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 15.5; 160 °C.
18	10.1016/j.jcat.2007.12.003	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 6.1; 160 °C.
19	10.1016/j.micromeso.2009.10.005	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	170 °C.
20	10.1021/a0709122	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	
21	10.1002/anie.2003.390304	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	EUD	Si AI	F	20	27	-	4	
22	10.1016/0926-8603(94)95022-4	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	
23	10.1021/cm.9900655	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	EUD	Si AI	F	20	27	-	4	
24	10.1016/j.jcat.2005.11.038	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	H <sub>2</sub> O/Si = 7, 135 °C.
25	10.1166/mex.2015.1209	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	ITV	Si F	-	-	-	-	2	Al contenido en ITV fue sintetizado usando Ge ó B.
26	10.1016/j.fuproc.2016.07.019	1,3-dimetilimidazolio	Cn1cc[n+](C)1c	SDA6	C5H8N2	EUD	Si AI	F	30	27	-	4	H <sub>2</sub> O/Si = 5, 135-160 °C.

El aluminio como director de estructura en la síntesis de zeolitas.

### 8.3.1 Análisis energético de aluminosilicatos.

Las reacciones de condensación del silicio y el aluminio son descritas como sigue:



La Ilustración 8-3-S1 muestra algunos ejemplos de reacciones de oligomerización.

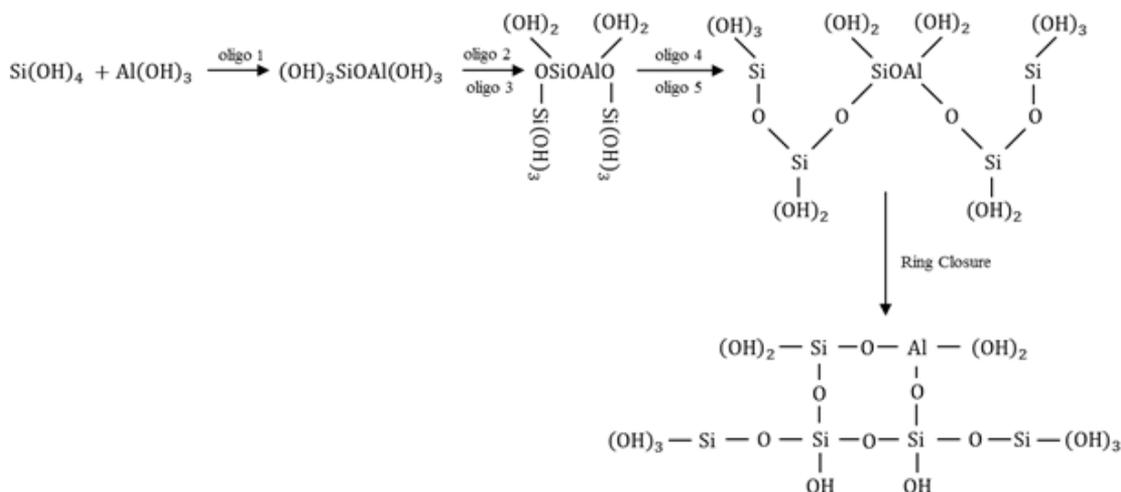


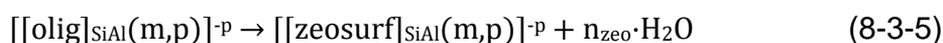
Ilustración 8-3-S1. Reacciones de oligomerización y 'cierre de anillos' en la síntesis de zeolitas.

En función del grado de oligomerización,  $(m+p)$ , es posible calcular el número de grupos terminales OH,  $r$ , como se indica en la Tabla 8-3-S2.

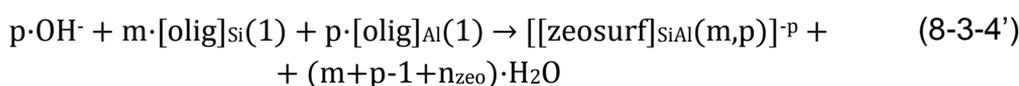
Sin embargo, los cristales de zeolita no sólo se forman por oligomerización, ya que, también entra en juego un segundo tipo de reacción, que podemos denominar 'condensación intramolecular del silanol' o 'cierre de anillo', como se indica en la Ilustración 8-3-S1. Según la reacción de 'cierre de anillo', se forma el cristal de zeolita, quedando los únicos grupos silanol en la superficie externa. Esto ocurre según figura más abajo en la ecuación (8-3-5), en la que el número de moléculas de agua liberadas,  $n$ , depende de la topología de la zeolita, así como, por supuesto, del tamaño del cristal.

Tabla 8-3-S2. Número de grupos silanol cuando se considera únicamente el grado de oligomerización, sin tener en cuenta la 'condensación intramolecular del silanol', también llamada "cierre de anillo", véase a continuación.

Olig. React. (Ilustración. 8-3-S1)	Grado de olig. (m+p)	Número de OH (Ilustración. 8-3-S1)	Número de OH (general)
Oligo-0	1	4	$r(1) = 4$
Oligo-1	2	6	$r(2) = r(1)+4-2$
Oligo-3	4	10	$r(4) = r(3)+2 =$ $r(2)+2+2$
Oligo-5	6	14	$r(6) = r(5)+2$
General	m+p	$2 \cdot (m+p+1)$	$r(m+p) =$ $4+2 \cdot (m+p-1)$



Y con esto, la ecuación (8.3.4) puede ser reescrita como (con  $m \geq p$ ):



Así pues, una pregunta importante es cómo puede estimarse aproximadamente  $n_{\text{zeo}}$ . Para empezar y según la Tabla 8-3-S2 antes de considerar las reacciones de cierre de anillo, el número total de grupos silanol es  $4+2 \cdot (m+p-1)$ . Parte de estos silanoles se condensan formando moléculas de agua mediante reacciones de "cierre de anillo" y por tanto si se producen  $n_{\text{zeo}}$  moléculas de agua, entonces el número de grupos silanol condensados debería ser  $2 \cdot n_{\text{zeo}}$ , dado que, dos silanoles dan una molécula de agua. Entonces, el resto de grupos silanol permanecen en la superficie externa del cristal de la zeolita. Si llamamos 's' al número de silanoles en la superficie externa del cristal de zeolita, tenemos:

$$4+2 \cdot (m+p-1) = 2 \cdot n_{\text{zeo}} + s_{\text{zeo}} \quad (8-3-6)$$

Al igual que 'n', 's' también depende de la topología de la zeolita y del tamaño del cristal. Una estimación del número relativo de silanoles en la superficie externa con respecto al contenido total de Si+Al (tamaño del cristal),  $s/(m+p)$ , ha sido calculada previamente en nuestro grupo para cristales de zeolita LTA<sup>31</sup>.

Para un cristal de tamaño 'x', 'y', 'z', tenemos:  $(m+p) = 24 \cdot x \cdot y \cdot z / a^3$ , siendo 'a' el parámetro de la celda cúbica.

También:  $s_{\text{zeo}} = 16 \cdot (xy+yz+xz) / a^2$  y combinando ambas tenemos:  $s_{\text{zeo}} / (m+p) = 2 \cdot a / x$ , que para un cristal LTA ( $a = 11,9 \text{ \AA}$ ) de una micra da  $2,38 \cdot 10^{-3}$ .

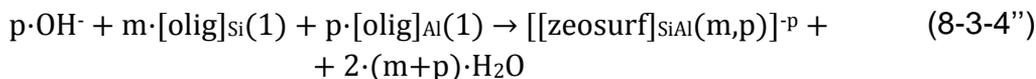
Para el caso particular de cristales LTA de una micra y reordenando la ecuación (8-3-6) tenemos:

$$n_{\text{zeo}} = 1 + (m+p) \cdot (1 - 1/2 \cdot s_{\text{zeo}} / (m+p)) = 1 + (m+p) \cdot (1 - 1/2 \cdot 2,38 \cdot 10^{-3}) \quad (8-3-7)$$

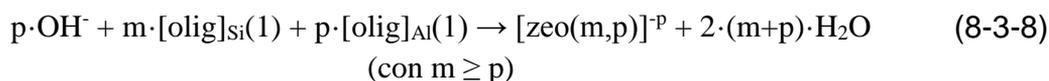
Lo anterior significa que podemos despreciar la fracción de silanoles en la superficie externa ( $s_{zeo}/(m+p) \approx 0$ ):

$$n_{zeo} = 1 + (m+p) \cdot (1 - 1/2 \cdot s_{zeo}/(m+p)) \approx 1 + m + p \quad (8-3-7')$$

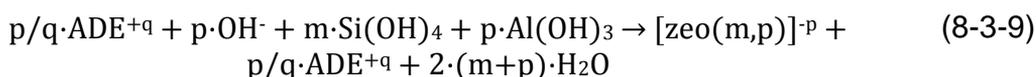
Sustituyendo en la ecuación (8-3-4') tenemos la siguiente aproximación con  $m \geq p$ :



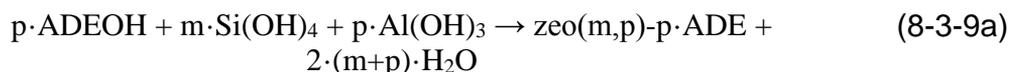
Desde el punto de vista de la química computacional, es muy tedioso trabajar con cristales finitos, no sólo porque la preparación de modelos requiere considerar al menos seis caras para un cristal, sino también porque no es posible tener en cuenta todas las formas de cristales presentes en las muestras reales. Por lo tanto, resulta esencial considerar los sistemas sin superficie externa, en consecuencia, con las celdas unitarias proporcionadas por la difracción de rayos X, sin superficie externa. Así, aproximamos "zeosurf" a "zeo", siendo esta última la etiqueta para los cristales a granel, cuyo cálculo puede abordarse de forma muy eficiente. De este modo, despreciamos los silanoles presentes en la superficie externa. Nuestra ecuación anterior se convierte entonces en la siguiente:



El contra-anión puede ser, como es habitual en las zeolitas, cationes inorgánicos (ya sean protones o metales adicionales de referencia) o cationes orgánicos (ADEO), que deben introducirse en la ecuación. Partimos de la suposición de que el número de moléculas de ADEO está relacionado con el número de Al, de modo que:



Así, una síntesis con el mismo gel y ADE puede dar lugar a diferentes zeolitas dependiendo de las condiciones de síntesis y asumiendo por simplicidad  $q=1$  (la ecuación puede ser fácilmente transformada para  $q > 1$ , dejando esto al lector) escribimos:



Y la energía de reacción correspondiente, que llamamos  $E_{zeo-syn}$ , es la siguiente:

$$E_{zeo-syn} = E[zeo(m,p) \cdot p \cdot ADE] + 2 \cdot (m+p) \cdot E_{H_2O} - p \cdot E_{ADEOH} - m \cdot E_{Si(OH)_4} - p \cdot E_{Al(OH)_3} \quad (8-3-10)$$

Comparando, es útil dividir esta energía por el número de átomos tetraédricos,  $m+p$  y con la notación que utilizamos en la publicación,  $E[\text{zeo}(m,p)\text{-p-ADE}]$  es  $E_{\text{zeo-ADEO}}$  (en unidades eV/T) y la ecuación (8-3-10) puede reescribirse como:

$$E_{\text{zeo-syn}/T} = E_{\text{zeo-ADEO}}^{\text{syn}} = E_{\text{zeo-ADEO}} + 2 \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} - p/(m+p) \cdot (E_{\text{ADEOH}} + E_{\text{Al(OH)}_3}) - m/(m+p) \cdot E_{\text{Si(OH)}_4} \quad (8-3-11)$$

Esta ecuación anterior, ecuación (8-3-11), es la ecuación (5.c) en la publicación, cuando se aplica a diferentes zeolitas, permite comparar las estabildades relativas de las zeolitas con diferentes Si/Al, despreciando los efectos de la superficie cristalina. Esto se ha hecho en la Tabla 8-3-S8 y Tabla 5-3.

La ecuación (8-3-11) también puede entenderse a partir de las ecuaciones (5.a) y (5.b) de la publicación, que muestra la síntesis de dos zeolitas en dos reacciones utilizando los mismos reactivos. Puesto que ambas reacciones utilizan los mismos reactivos, la diferente estabilidad global puede hallarse a partir de la diferencia de estabilidad entre los productos. Por lo tanto, podemos escribir:

$$\Delta E_{(\text{zeo2-zeo1})} = E_{\text{zeo2-ADEO}} - E_{\text{zeo1-ADEO}} + (w_2-w_1) \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} + (m_1-m_2) \cdot E_{\text{Si(OH)}_4} + (p_1-p_2) \cdot (E_{\text{Al(OH)}_3} + E_{\text{ADEOH}}) \quad (8-3-12)$$

Y así se puede ver fácilmente que una expresión equivalente a (8-3-12) sigue utilizando la ecuación (8-3-10) para calcular  $E_{\text{zeo2-syn}} - E_{\text{zeo1-syn}}$ .

### 8.3.2 Detalles de la simulación DFT periódica y análisis energético de las zeolitas de aluminosilicato con fluoruro utilizando DFT.

Las energías necesarias para el análisis de la fase de la zeolita de aluminosilicatos se evaluaron mediante cálculos DFT utilizando CASTEP<sup>32</sup>. Los cálculos se realizaron usando la aproximación de gradiente generalizado de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado para el intercambio en sólidos y superficies, PBEsol<sup>33</sup> sobre las distribuciones de Al más estables de los pares zeo-ADEO calculados mediante el campo de fuerza. Las coordenadas atómicas y los parámetros de celda se han mejoraron con el algoritmo BFGS en una versión optimizada<sup>34</sup> para el código CASTEP. Se han considerado correcciones de dispersión en todo el esquema TS, que fue introducido por Tkatchenko y Scheffler<sup>35</sup> (TS), con un método de corrección de dispersión por pares desarrollado por Al-Saidi<sup>36</sup>, quienes encontraron un valor óptimo de  $s_6$  de 1.06, siendo utilizado en el presente trabajo. Se ha comprobado que PBEsol-TS produce geometrías excelentes en cristales microporosos de silicato no iónico<sup>37</sup>.

Tabla 8-3-S8. *Energías periódicas DFT del Si(OH)<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, obtenidas con CASTEP.*

Energía H <sub>2</sub> O (eV)	Energía Al(OH) <sub>3</sub> (eV)	Energía Si(OH) <sub>4</sub> (eV)
-468.060	-1469.096	-1981.785

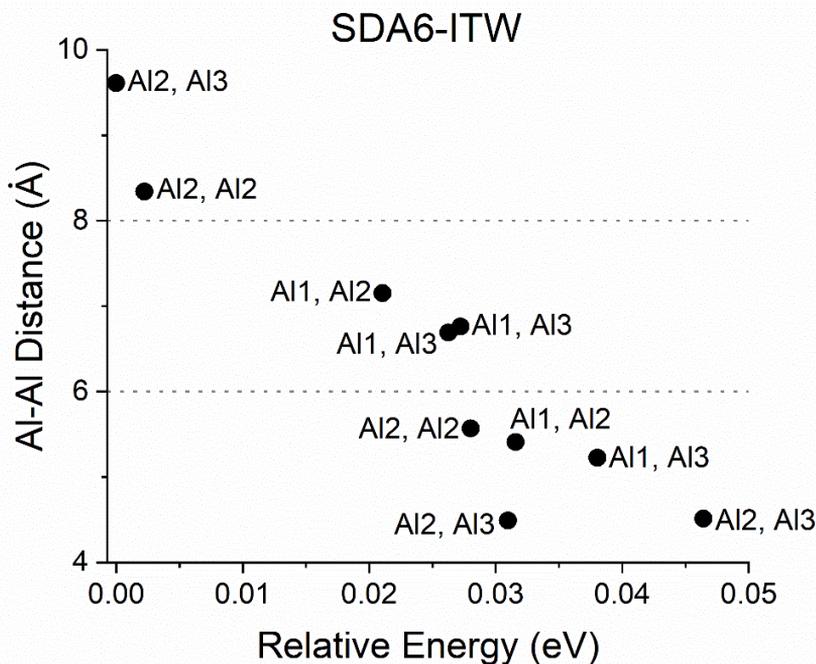
Tabla 8-3-S11. Cálculos realizados con DFT periódico comparando las fases de zeolitas obtenidas en puro sílice (en medio fluorado) y aluminosilicatos, junto con la zeolita obtenida experimentalmente.

ADEO	Puro-Sílice Fluorado		Aluminosilicato	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
ADE1	CHA	BEA, SGT, DDR, DOH	CHA	CHA, MTW
ADE2	AEI	SFF	AEI	AEI, SFF
ADE3	CHA	MTW	CHA	AEI, CHA
ADE4	RTH	ITW	RTH	RTH
ADE5	RTH	STW	RTH	RTH
ADE6	FER	ITW, TON	FER	FER
ADE7	ITH	ITH	EUO	EUO

### 8.3.3 Análisis de la distribución del aluminio.

La distribución del Al en la estructura afecta a la síntesis de las zeolitas de dos maneras diferentes. Por un lado, los átomos de Al quieren situarse preferentemente en sitios cristalográficos T energéticamente favorables, por otro lado, desde el punto de vista electrostático, diferentes átomos de Al quieren estar lejos unos de otros y cerca de la carga positiva del catión ADE. La combinación de estos dos aspectos decide el efecto de dirección de la estructura del Al. Para ilustrarlo, se ha seleccionado un ejemplo concreto (SDA6-ITW) (Ilustración 8-3-S3). Se han representado las energías relativas de las distintas ubicaciones del Al en las diferentes posiciones cristalográficas para 10 distribuciones de Al seleccionadas al azar en el sistema  $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{48}\text{-2SDA6}$  frente a las distancias Al-Al más cortas. Este último es un parámetro que puede calcularse de forma rápida y automática para una gran base de datos de configuraciones y que está vagamente relacionado con la repulsión electrostática de la configuración Al. Los valores pequeños de la distancia Al-Al más corta deberían estar relacionados con una gran repulsión electrostática, dando una gran contribución energética global. Si esta contribución electrostática es dominante, debería observarse una relación monótonicamente decreciente entre la distancia Al-Al más corta y la energía de configuración. Por el contrario, el efecto de la estabilidad energética de las diferentes posiciones cristalográficas del Al es importante, no debería observarse la relación mencionada.

Los resultados de la Ilustración 8-3-S3 indican claramente dicha relación monótonicamente decreciente entre la distancia Al-Al más corta y la energía de configuración, lo que indica que la distribución del Al está gobernada por factores electrostáticos. Esto no pretende ser un resultado general. De hecho, la mayoría de los gráficos para muchos de los otros pares ADE-zeo de este estudio no muestran este tipo de tendencia. El caso ilustrado aquí está controlado por la contribución electrostática debido en parte a las diferencias relativamente pequeñas entre las energías de sustitución del Al en las tres posiciones cristalográficas de la zeolita ITW.



*Ilustración 8-3-S3. La distancia Al-Al más corta y las energías relativas de 10 pares SDA6-ITW ( $Si_{22}Al_2O_{48}-2SDA6$ ) elegidos al azar con diferentes distribuciones de Al. Los sitios T de Al dentro de cada zeolita ITW se indican cerca de ellos.*

### Bibliografía.

- (31) Lemishko, T.; Valencia, S.; Rey, F.; Jiménez-Ruiz, M.; Sastre, G. Inelastic Neutron Scattering Study on the Location of Brønsted Acid Sites in High Silica LTA Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (43), 24904–24909.
- (32) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2005**, *220* (5–6), 567–570.
- (33) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406.
- (34) Pfrommer, B. G.; Côté, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **1997**, *131* (1), 233–240.
- (35) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 073005.
- (36) Al-Saidi, W. A.; Voora, V. K.; Jordan, K. D. An Assessment of the VdW-TS Method for Extended Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (4), 1503–1513.
- (37) Fischer, M.; Angel, R. J. Accurate Structures and Energetics of Neutral-Framework Zeotypes from Dispersion-Corrected DFT Calculations. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146* (17), 174111.



