

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Departamento de Química



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

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Eva M^a Díaz Canales

Dirigida por:

Dra. María José Díaz Cabañas

Valencia, Diciembre 2015

Dña. MARÍA JOSÉ DÍAZ CABAÑAS, Científico Titular en el Instituto Mixto de Tecnología Química de Valencia (ITQ)-UPV-CSIC.

CERTIFICA: Que la presente tesis doctoral, titulada “**Síntesis de Nuevos Materiales Microporosos mediante Técnicas High-Throughput**”, ha sido desarrollada por EVA M^a DÍAZ CANALES, bajo su dirección, en el Instituto Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia.

Dña. María José Díaz Cabañas

A mi familia.

Ya han pasado cinco años desde que comencé esta aventura llamada tesis doctoral, y no me puedo creer que haya llegado el momento de terminarla. Durante todo este tiempo ha sido mucha la gente que me ha acompañado a lo largo del camino y ha llegado el momento de agradecerse.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Avelino Corma y a la dirección y gerencia del Instituto Mixto de Tecnología Química (ITQ) la oportunidad que me han brindado para desarrollar mi faceta investigadora.

A mi directora de tesis María José Díaz Cabañas. Gracias por estar a mi lado y apoyarme durante estos cinco años, por enseñarme tantas cosas y por aconsejarme tanto y tan bien. Sin tu ayuda esta tesis no hubiera sido posible.

A Tomás por haber sido como mi hermano en el ITQ. Gracias por ayudarme en esta aventura, por apoyarme y por los grandes momentos y las grandes conversaciones que hemos tenido durante estos años.

También me gustaría dar las gracias a todos aquellos “compis” que han compartido el día a día conmigo y con los que he vivido muy buenos momentos tanto dentro como fuera del ITQ.

En especial, me gustaría agradecer su apoyo y su amistad a Isa, Alejandro, Chema, Aidé, Marta Puche, Gabriel y Delia. Unos aparecisteis antes y otros más tarde, pero sois igual de especiales para mí. Gracias por tantos y tantos momentos juntos, por las cervezas, las cenas, las quedadas, los viajecillos, ... Siempre vais a estar conmigo.

Gracias también a los “combinatorios” Eva López, Juanjo y Francis (aunque ya no estés por estos dominios) y también a Cris Alonso (“combinatoria” de adopción), por todo lo compartido durante este tiempo en ese laboratorio, que sabéis que ha sido mucho.

Agradecer a la gente de administración, taller y caracterización toda la ayuda que me habéis ofrecido durante esta tesis.

A mis amigas (Ana, Alba, Concha, Encarna, Inma, Isa, Julia y María), por estar en los buenos y malos momentos, por todas las fiestas que hemos compartido, por todos

los “sábados al sol”, por los grandes viajes que hemos hecho y por todo lo que nos queda por vivir y compartir.

Por último, me gustaría dar las gracias a las personas más importantes de mi vida: mis padres, Antolín y Pepa, mi hermano Daniel, mi cuñada Ana y mi sobrina Leire. No hay espacio suficiente para agradecerlos todo lo que habéis hecho por mí durante todos estos años, todo lo que me habéis aguantado y todo lo que me habéis ayudado.

Os quiero a todos!!!!

Eva.

ÍNDICE.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	3
1.1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS.....	3
1.1.2. ZEOLITAS: CLASIFICACIÓN.....	4
1.1.3. PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS.....	5
1.1.3.1. Capacidad de intercambio catiónico.....	5
1.1.3.2. Capacidad de adsorción y elevada área específica.....	6
1.1.3.3. Características ácido-base.....	6
1.1.4. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.....	7
1.1.4.1. Catálisis.....	7
1.1.4.2. Adsorción.....	8
1.1.4.3. Intercambio iónico.....	8
1.1.4.4. Reactores de membrana y microrreactores.....	8
1.1.4.5. Sensores basados en zeolitas.....	9
1.1.4.6. Películas con baja constante dieléctrica k.....	9
1.1.4.7. Aplicaciones fotovoltaicas y sensores holográficos basados en zeolitas.....	9
1.1.4.8. Aplicaciones en Biotecnología.....	10
1.1.4.9. Aplicaciones médicas.....	10
1.1.4.10. Aplicaciones agrícolas y alimentarias.....	10
1.1.4.11. Materiales de almacenamiento.....	11
1.1.4.12. Aplicaciones medioambientales.....	11
1.1.4.13. Procesado de Biomasa.....	12
1.1.5. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE LAS ZEOLITAS.....	12
1.1.5.1. Orígenes y evolución de la síntesis hidrotermal.....	12
1.1.5.2. Etapas de la cristalización.....	12
1.1.5.3. Factores que influyen en la síntesis de zeolitas.....	16
1.1.5.3.1. Naturaleza de los reactivos y composición del gel.....	16
1.1.5.3.2. Agente mineralizante y pH de síntesis.....	16
1.1.5.3.3. Agentes directores de estructura (ADEs).....	17
1.1.5.3.4. Introducción de heteroátomos.....	19
1.1.5.3.5. Siembra.....	23
1.1.5.3.6. Temperatura de cristalización.....	23
1.1.5.3.7. Tiempo de cristalización.....	23
1.1.5.4. Métodos alternativos de síntesis.....	23
1.1.5.4.1. Síntesis de zeolitas con ADEs reciclables, de bajo coste o degradables.....	24

1.1.5.4.2. Síntesis de zeolitas con ADEs derivados del fósforo.	25
1.1.5.4.3. Empleo de ADEs ensamblados.	25
1.1.5.4.4. Síntesis de zeolitas sin ADEs.	25
1.1.5.4.5. Síntesis ionotermales de zeolitas. Uso de líquidos iónicos como disolventes.....	26
1.1.5.4.6. Síntesis de zeolitas sin disolventes.	26
1.1.5.4.7. Síntesis de zeolitas con radiación de microondas.	27
1.2. TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD Y SÍNTESIS DE ZEOLITAS.....	27
1.2.1 ORÍGENES.....	27
1.2.2. CONCEPTOS BÁSICOS.	28
1.2.3. ETAPAS DE LA EXPERIMENTACIÓN DE ALTA CAPACIDAD.	28
1.2.3.1. Objetivo y Diseño.	29
1.2.3.2. Síntesis.	29
1.2.3.3. Caracterización.	34
1.2.3.4. Tratamiento de datos.	35
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.	37
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	45
3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.....	47
3.1.1. BRAZO ROBOTIZADO Y ESTACIONES.	47
3.1.2. MULTIAUTOCLAVE.	53
3.2. SÍNTESIS.....	55
3.2.1. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs).	55
3.2.1.1. Método de síntesis.	55
3.2.1.1.1. Síntesis de la familia derivada de la amina 3,5-dimetilpiperidina.	58
3.2.1.1.2. Síntesis de la familia derivada de la amina cis-2,6- dimetilpiperidina.....	59
3.2.1.1.3. Síntesis de la familia derivada de la amina N,N,N',N'-tetrametil- 1,3-butanodiamina.	60
3.2.1.1.4. Síntesis de la familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo [5- 4-0] undec-7-eno.	61
3.2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS.	62
3.2.2.1. Reactivos empleados.....	62
3.2.2.2. Condiciones de síntesis.	63

3.2.2.3. Diseño de experimentos.....	64
3.2.2.4. Ejemplos de síntesis de los materiales estudiados.....	65
3.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA ITQ-43.....	67
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	67
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	67
3.4.2. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ANÁLISIS TÉRMICO.....	69
3.4.2.1. Análisis Elemental.....	69
3.4.2.2. Análisis Térmico.....	69
3.4.3. ANÁLISIS QUÍMICO.....	70
3.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	70
3.4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	70
3.4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).....	71
3.4.5. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.....	72
3.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	73
CAPÍTULO 4. FAMILIAS DE ADEs Y EXPERIMENTOS INICIALES.....	79
4.1. INTRODUCCIÓN.....	81
4.2. FAMILIA DERIVADA DE 3,5-DIMETILPIPERIDINA.....	82
4.2.1. INTRODUCCIÓN.....	82
4.2.2. PMD COMO ADE.....	83
4.2.3. PED COMO ADE.....	103
4.3. FAMILIA DERIVADA DE CIS-2,6-DIMETILPIPERIDINA.....	115
4.3.1. INTRODUCCIÓN.....	115
4.3.2. DMP COMO ADE.....	116
4.3.3. DEP COMO ADE.....	121
4.4. FAMILIA DERIVADA DE N,N,N',N'-TETRAMETIL-1,3-BUTANODIAMINA.....	131
4.4.1. INTRODUCCIÓN.....	131
4.4.2. TIM COMO ADE.....	133
4.4.3. TIMP COMO ADE.....	134
4.4.4. TIMB COMO ADE.....	137
4.5. FAMILIA DERIVADA DE 1,8-DIAZABICICLO[5.4.0]UNDEC-7-ENO.....	139
4.5.1. INTRODUCCIÓN.....	139
4.5.2. NELO-I COMO ADE.....	140
4.5.3. NELO-II COMO ADE.....	143
4.5.4. NELO-B COMO ADE.....	145
4.6. CONCLUSIONES.....	148

CAPÍTULO 5. SU-32.	151
5.1. INTRODUCCIÓN.	153
5.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA SU-32.	154
5.2.1. INTRODUCCIÓN.	154
5.2.2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE ELEMENTOS TRIVALENTES.	155
5.2.3. SÍNTESIS EN PRESENCIA DE BORO.	160
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA SU-32.	166
CAPÍTULO 6. ITQ-57.	179
6.1. INTRODUCCIÓN.	181
6.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-57.	181
6.2.1. INTRODUCCIÓN.	181
6.2.2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE ELEMENTOS TRIVALENTES.	182
6.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA AI-ITQ-57.	185
6.2.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA B-ITQ-57.	189
6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-57.	193
CAPÍTULO 7. ITQ-60.	203
7.1. INTRODUCCIÓN.	205
7.2.1. INTRODUCCIÓN.	205
7.2.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 CON DMP.	206
7.2.2.1. En ausencia de elementos trivalentes.	206
7.2.2.2. En presencia de Aluminio.	212
7.2.2.3. En presencia de Boro.	218
7.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 CON TIMP.	224
7.2.3.1. En ausencia de elementos trivalentes.	225
7.2.3.2. En presencia de Aluminio.	230
7.2.3.3. En presencia de Boro.	232
7.2.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 COMBINANDO TIMP Y DMP.	235
7.2.4.1. Introducción.	235
7.2.4.2. Síntesis de la zeolita DMP, TIMP-ITQ-60.	236
7.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ITQ-60.	242
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.	257
ANEXOS.	265

<i>ANEXO 1. Tabla de coordenadas y ocupaciones de la estructura refinada de la zeolita ITQ-60.....</i>	<i>267</i>
<i>ANEXO 2. Índice de Figuras.</i>	<i>269</i>
<i>ANEXO 3. Índice de Tablas.....</i>	<i>277</i>
RESÚMENES.....	281
BIBLIOGRAFÍA.....	289

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

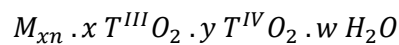
1.1.1. ZEOLITAS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS.

Las zeolitas constituyen la familia más importante de los materiales microporosos, que pertenecen a la familia de los tectosilicatos.

Tradicionalmente, el término zeolita se refiere a un aluminosilicato cristalino o a un polimorfo de sílice basados en el acoplamiento de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) a través de los átomos de oxígeno, formando una red tridimensional con poros de tamaño uniforme y un sistema de canales y cavidades periódicas de dimensiones moleculares.^[1]

En la naturaleza es posible encontrar un gran número de zeolitas. Además existen análogos sintéticos de zeolitas naturales y zeolitas sintéticas sin homólogos naturales. Estas zeolitas sintéticas pueden contener cationes inorgánicos y orgánicos, como Na^+ , amonios cuaternarios y protones;^[2] además, pueden presentar en posiciones tetraédricas otros heteroátomos que no sean ni silicio ni aluminio (cinc, berilio, germanio, titanio, fósforo, boro,...). Otra opción viable consiste en preparar materiales zeolíticos que no contengan silicio, a los cuales se les denomina *zeotipos* (ALPOs, SAPOs, MeALPOs, germanatos, etc.).^[3]

Como consecuencia de esto, denominaremos *zeolita* a cualquier material cristalino microporoso formado por unidades tetraédricas $TO_{4/2}$ unidas por sus vértices, formando una red tridimensional independientemente de su composición, y con la siguiente fórmula empírica:^[4]



siendo M los cationes con carga n^+ que compensan la carga introducida por los elementos T^{III} en la red, localizados en los canales y/o cavidades de la estructura. Los valores x , y , n , w dependen de la estructura del material. Cabe destacar que en las zeolitas no se observan enlaces Al-O-Al, lo que se conoce como regla de Loewenstein,^[5] que define que los “clusters” de carga negativa son menos estables que las cargas negativas aisladas.

Las zeolitas comprenden tetraedros que se unen a través de los átomos de oxígeno dando lugar a la red zeolítica. Estos tetraedros se consideran los núcleos primarios de construcción de los materiales zeolíticos y se agrupan entre sí dando lugar a lo que se conoce como unidades de construcción secundarias (**SBU**, “*Structure Building Units*”) (**Figura 1.1**), las cuales se ensamblan entre ellas dando lugar a estructuras periódicas.^[1,6,7]

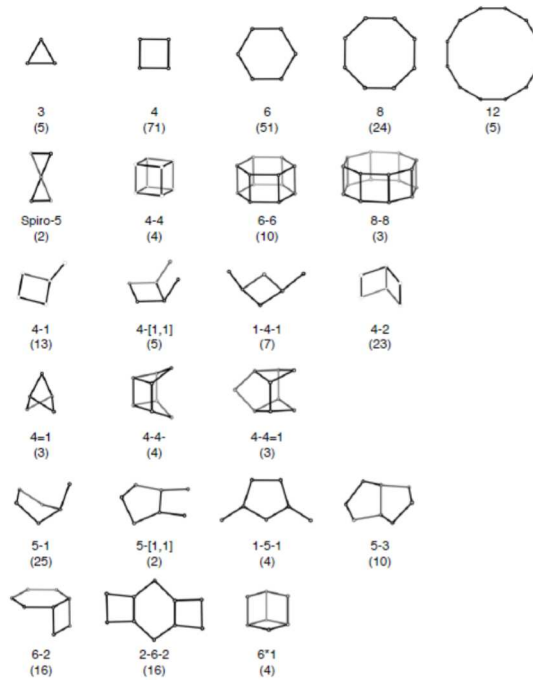


Figura 1.1. Listado de unidades de construcción secundarias (SBUs).^[8]

La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de 3 letras a cada topología de red.^[9] Las designaciones están relacionadas con el nombre del primer material conocido para cada estructura.

1.1.2. ZEOLITAS: CLASIFICACIÓN.

Las estructuras zeolíticas se describen en función del tamaño, la geometría y la conectividad del espacio de poro definido por sus estructuras. El tamaño de los canales o las aperturas de poro, que controlan el acceso de las moléculas a los poros, se da en términos del tamaño del anillo, pudiendo clasificar las zeolitas de la siguiente manera:

- ✓ Zeolitas de poro extra-grande: Tienen un diámetro de poro superior a 7 Å y sus anillos están formados por más de 12 tetraedros. Ejemplos son las zeolitas *ITQ-37*,^[10] *ITQ-54*^[11] y *SSZ-59*.^[12]
- ✓ Zeolitas de poro grande: Con un diámetro de poro de 6.5 Å y anillos de 12 tetraedros. Entre este tipo de zeolitas encontramos *ITQ-24*,^[13] *ITQ-27*^[14] y *SSZ-82*.^[15]
- ✓ Zeolitas de poro mediano: Presentan anillos de 10 tetraedros y un diámetro de poro de 5.5 Å. Ejemplos son las zeolitas *TNU-9*,^[16] *TNU-10*^[17] y *NU-87*.^[18]
- ✓ Zeolitas de poro pequeño: Con anillos de 8 tetraedros y 4 Å de diámetro de poro. Como zeolitas de este tipo están Erionita (ERI)^[19] y *zeolita A*.^[20]

Pueden existir materiales en los que la apertura de poro sea menor de 8 tetraedros, creándose cavidades aisladas con un diámetro de poro menor de 4 Å. En este caso la dimensionalidad es cero debido a la imposibilidad de que los adsorbatos penetren en el interior de las cajas y a la inexistencia de canales. Estos materiales reciben el nombre de *clatrasiles*, siendo un ejemplo de ellos el *nonasil (NON)*.^[21]

Las zeolitas también pueden clasificarse en función de la dimensionalidad de su sistema de canales, que indica el número de direcciones a través de las cuales es posible la difusión de una molécula en el sistema microporoso. De acuerdo con esto, las estructuras zeolíticas pueden presentar sistemas de canales monodireccionales, bidireccionales y tridireccionales. A medida que aumente esta dimensionalidad se mejora la difusión de las moléculas.

1.1.3. PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS.

Gracias a su estructura y composición, las zeolitas se caracterizan por presentar las siguientes propiedades:

1.1.3.1. Capacidad de intercambio catiónico.

Las zeolitas presentan en el interior de sus poros cationes de compensación de carga, con una elevada movilidad y que pueden intercambiarse por otros, lo que confiere una buena capacidad de intercambio catiónico. Esta capacidad es mayor cuanto mayor

sea la cantidad de T^{III} , ya que mayor es la cantidad de cationes. Existe además una dependencia de la relación carga/radio de los cationes y de lo que se pretende intercambiar.

1.1.3.2. Capacidad de adsorción y elevada área específica.

La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas origina una elevada área específica. Gracias a la presencia de poros de dimensiones moleculares, las zeolitas son capaces de discriminar reactivos y productos por tamaño y forma, cuando presentan diferencias significativas en su difusión a través de un determinado sistema de canales.^[22]

Las propiedades de adsorción se pueden ajustar o seleccionar controlando la hidrofobia/hidrofilia del material. Las zeolitas con cargas son normalmente hidrófilas y dependiendo del número de cargas (cationes extrarred y relación Si/Al extrarred), pueden ser más o menos selectivas a la hora de adsorber moléculas polares o apolares. Sin embargo, las zeolitas pura sílice sin cargas positivas son muy hidrófobas, ya que el número de defectos silanoles internos es bajo. La polaridad de una zeolita puede controlarse controlando la relación Si/Al, ya que cuanto menor es el contenido en aluminio más hidrófoba es la zeolita,^[23] y esto junto con un control apropiado del número de grupos silanoles debería permitir preparar zeolitas con un amplio rango de polaridad superficial.

1.1.3.3. Características ácido-base.

Cuando en la superficie de las zeolitas el Si^{4+} es reemplazado isomórficamente por un catión de un metal trivalente, se genera una carga negativa en la red que puede ser compensada por un protón, mediante procesos de intercambio con NH_4^+ y calcinación final o por simple calcinación si es un catión tetraalquilamonio. De esta manera se generan centros ácidos de Brønsted con una acidez equivalente a una solución concentrada de H_2SO_4 .^[24] El número total de centros de Brønsted está relacionado con el número total de átomos T^{III} presentes en la estructura, las características y la relación Si/ T^{III} del material: si tenemos valores bajos el número de centros ácidos es mayor, pero a medida que aumenta esta relación disminuye la acidez total, aumentando la fuerza ácida de cada centro al estar la densidad de carga negativa más localizada en torno al centro ácido.^[25]

También es posible generar centros básicos en los poros de las zeolitas cuando el catión de compensación es de naturaleza inorgánica. Estos cationes se sitúan en los oxígenos de la red generando esos centros básicos, cuya abundancia y fortaleza depende de la relación Si/T^{III}: cuanto mayor es la cantidad de cationes y menor su relación carga/radio, mayor es la fuerza básica de los centros.^[26]

1.1.4. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas son materiales que presentan un elevado número de aplicaciones debido a su alta estabilidad térmica, acidez, hidrofilia/hidrofobia, capacidad de intercambio iónico, baja densidad, capacidad de adsorción, etc.

Los principales campos de aplicación de las zeolitas son: la catálisis, la adsorción y el intercambio iónico.

1.1.4.1. Catálisis.

Es la principal aplicación de las zeolitas al presentar selectividad de tamaño y forma, así como elevadas conversiones de reactivos y selectividades hacia los productos deseados.

Es de gran importancia su papel en la industria del refinado del petróleo y la petroquímica. Los principales procesos catalíticos en el refinado son el craqueo catalítico (**FCC** → Fluid Catalytic Cracking) y el hidrocrqueo (**HDC** → Hydro-cracking), basados en zeolitas tipo Y de la familia *FAU*, aunque otras zeolitas de importancia comercial son también las estructuras *AEL*, *BEA*, *LTL*, *MFI*, *MOR*, *MWW* y *TON*.^[27,28]

También es posible emplear zeolitas en la síntesis de intermedios y productos de química fina.^[29,30] Algunos de los ejemplos de procesos catalizados por zeolitas llevados a cabo incluyen hidroxilación, alquilación, oximación y epoxidación.

Otra opción catalítica implica sustituir isomórficamente la red de estos materiales con metales de transición, como por ejemplo titanio^[31] y estaño,^[32] o anclarlos en la superficie de los poros.

1.1.4.2. Adsorción.

Las zeolitas se emplean en procesos de separación y purificación en muchos campos industriales, como por ejemplo en los procesos de refinado del petróleo (purificación de las corrientes de alimentación y de los productos derivados del petróleo), la industria petroquímica (secado y purificación de la materia prima), la producción y el tratamiento del gas natural (eliminación de H₂O y CO₂ del aire y eliminación de compuestos de azufre del gas natural), la producción y purificación del gas industrial, la separación del oxígeno del aire y de los hidrocarburos lineales de los ramificados, la eliminación de trazas de agua de otros solventes, la purificación del agua y el acondicionamiento de los suelos, así como la eliminación de metales pesados como Cu²⁺, Pb²⁺ y Cd²⁺.^[31,33,34]

1.1.4.3. Intercambio iónico.

La principal aplicación dentro de este campo supone la eliminación y encapsulación de los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺, responsables del endurecimiento del agua; por esta razón, zeolitas como la *zeolita A* se emplean en la formulación de los detergentes, sustituyendo a los fosfatos. Es posible, además, eliminar cationes metálicos pesados de elevada toxicidad como Pb²⁺, Cd²⁺ y Zn²⁺, mediante intercambio catiónico con zeolitas. En el ámbito de la agricultura se puede suministrar K⁺ y NH₄⁺ a las plantas a partir de suelos que han sido enriquecidos con zeolitas específicamente intercambiadas con estos cationes.

Además de estas aplicaciones, las zeolitas pueden presentar otras de gran interés, algunas de las cuales están consolidadas, mientras que otras continúan en estudio. Podemos destacar las siguientes:

1.1.4.4. Reactores de membrana y microrreactores.

Estos reactores pueden aplicarse a un elevado número de reacciones, ya que combinan procesos de reacción y separación, además presentan mejores rendimientos y mayor selectividad, mayor control de la adición y mezcla de los reactivos y de la eliminación selectiva de productos.

Los reactores de este tipo se emplean en la deshidrogenación,^[35] síntesis de metil-tert-butil éter y esterificación con reactores de membrana con zeolitas con estructura tipo *MFI*, *MOR* y *LTA*.^[36] También se están llevando a cabo estudios para fabricar reactores en los que se integren zeolitas como *Sil-1*, *TS-1* y *ZSM-5* mediante distintas tecnologías.^[37,38]

1.1.4.5. Sensores basados en zeolitas.

Debido a su selectividad de forma y tamaño, las zeolitas también pueden ser componentes esenciales de los sensores químicos o emplearse para mejorar su selectividad y sensibilidad, pudiendo tener un papel catalítico, adsorbente o de conductor iónico o actuar como filtro, plantilla o portador.^[39]

Entre los dispositivos más importantes en los que participan las zeolitas se encuentran los acústicos, los electroquímicos y electrónicos y los sensores ópticos.^[40]

1.1.4.6. Películas con baja constante dieléctrica k .

Los microprocesadores requieren materiales dieléctricos con bajas constantes dieléctricas (k), menores de 3.9-4.2, que corresponden a la constante dieléctrica del SiO_2 , material aislante que se ha empleado normalmente.^[41] Las zeolitas presentan una baja constante dieléctrica debido a su composición y a la falta de defectos, por lo que pueden emplearse como alternativa en los microprocesadores: un ejemplo es el uso de zeolitas pura sílice, como la *silicalita*.^[42]

1.1.4.7. Aplicaciones fotovoltaicas y sensores holográficos basados en zeolitas.

Ha surgido un gran interés por el uso de nanopartículas porosas en la fabricación de dispositivos ópticos y específicamente de células solares fotovoltaicas debido a su estructura rígida, alta estabilidad termal y su disponibilidad en diferentes morfologías, además de sus canales y cavidades altamente organizados. La presencia de cationes de compensación de carga que están enlazados de manera no covalente a la superficie de la zeolita o que se encuentran localizados en el interior de los canales, ofrece la posibilidad de sustituirlos con diferentes moléculas fluorescentes o clústeres/nanopartículas metálicas con propiedades ópticas especiales.^[43]

Algunos ejemplos de esta nueva aplicación son la obtención de tintes orgánicos encapsulados en los canales de *zeolita L* nanocrystalina formando compuestos para almacenar luz y transferir energía,^[44] células solares basadas en cristales de *zeolita Y* que encapsulan clústeres de TiO₂ de varios nanómetros de tamaño^[45] y células fotovoltaicas basadas en puntos cuánticos encapsulados en los huecos de *zeolita Y*.^[46]

1.1.4.8. Aplicaciones en Biotecnología.

Se están llevando a cabo estudios para poder emplear zeolitas como nuevos portadores cromatográficos en la separación de biopolímeros bajo condiciones extremas.^[40,47]

1.1.4.9. Aplicaciones médicas.

Una de las más prometedoras es el diagnóstico a través de resonancia (*MRI*), basado en la administración de agentes de contraste a pacientes para mejorar el valor del diagnóstico. Los agentes de contraste contienen metales de spin elevado que unen/combinan moléculas de agua. Uno de los más empleados es el ion Gd³⁺, que a pesar de ser un buen agente de contraste, presenta una elevada toxicidad. Como consecuencia de esto, se está estudiando el uso de las zeolitas que contienen este tipo de ion como agente de contraste para el diagnóstico del tracto gastrointestinal. Las zeolitas son capaces de inmovilizar el Gd³⁺, mitigando su toxicidad y permitiendo a su vez la coordinación dinámica del agua.^[41]

También es importante mencionar el efecto antimicrobiano de las zeolitas que contienen plata, ya que este metal tiene una gran afinidad por las zeolitas y una actividad antimicrobiana de amplio espectro.^[48-50]

1.1.4.10. Aplicaciones agrícolas y alimentarias.

Las zeolitas tienen aplicaciones potenciales en la purificación de las aguas residuales industriales y agrícolas, en la acuicultura, en la alimentación de animales, en la agricultura y horticultura (zeolitas industriales como fertilizantes nitrogenados), así como en la industria alimentaria (estabilización de la cerveza con las zeolitas *NaA* y *LIX*, desalcoholización de la cerveza con *zeolita Y* desaluminizada, eliminación de los ácidos grasos del aceite comestible con *zeolita X*, formulación de dentífricos, etc.).^[51]

1.1.4.11. Materiales de almacenamiento.

- ✓ Almacenamiento de hidrógeno: Las zeolitas son materiales potenciales para el almacenamiento de H₂. El diámetro de sus cajas y sus canales se puede controlar mediante intercambio iónico, modificando el tamaño y la valencia de los cationes intercambiables. Estas modificaciones tienen un efecto directo sobre la facilidad de acceso del H₂ a la estructura de la zeolita.^[52]
Las zeolitas sintéticas como A, X, Y, *mordenita*, *sodalita*, etc. se han empleado para este tipo de almacenamiento.^[53]
- ✓ Almacenamiento de metano: Las zeolitas presentan ventajas sobre el carbón activado para este almacenamiento como son su alta cristalinidad, su gran área superficial accesible con gran volumen libre, una baja densidad de red e interacciones relativamente fuertes entre la red y las moléculas de metano.^[54]
- ✓ Almacenamiento de calor: Las zeolitas se pueden emplear en sistemas de calentamiento y enfriamiento que utilizan energía solar como fuente de calor. Cuando se calientan, las zeolitas liberan vapor de agua y mientras se mantengan secas pueden almacenar grandes cantidades de calor latente; por el contrario, si las zeolitas absorben humedad, liberan el calor almacenado, pudiendo repetirse este ciclo numerosas veces.^[40]

1.1.4.12. Aplicaciones medioambientales.

Las principales áreas de aplicación de las zeolitas en el campo de la catálisis ambiental son:

- ✓ Conversión de óxidos de nitrógeno (NO_x y N₂O), con zeolitas como Cu-FAU, Cu-MFI, Cu-ZSM-5, Cu-ZSM-11 o Cu-ZSM-1.^[55]
- ✓ Conversión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) empleando Ag-Y, zeolitas de Pt y Pd y zeolitas tipo H.^[56]
- ✓ Tratamiento de aguas residuales.^[31]
- ✓ Conversión fotocatalítica de contaminantes, purificación del aire, descontaminación de suelos, etc.

1.1.4.13. Procesado de Biomasa.

En esta campo se ha estudiado el efecto de la zeolita ZSM-5, que se ha convertido en el catalizador más prometedor en la *pirólisis rápida*. También se está llevando a cabo el diseño racional de catalizadores zeolíticos adecuados para mejorar los aceites pirolíticos, el co-procesado en FCC, y la transformación de azúcares por isomerización, su conversión a lactatos, su deshidratación a compuestos furánicos y la deshidratación de etanol y glicerol.^[57]

1.1.5. SÍNTESIS HIDROTERMAL DE LAS ZEOLITAS.

1.1.5.1. Orígenes y evolución de la síntesis hidrotermal.

Las zeolitas normalmente se sintetizan bajo condiciones hidrotermales a partir de geles reactivos en medios alcalinos, a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C.^[58,59]

Barrer^[60-63] y Milton^[64,65] fueron los pioneros en el ámbito de la síntesis hidrotermal de zeolitas. Y en 1961, la introducción, por primera vez, de cationes de amonio cuaternario en la síntesis de zeolitas para que actuaran como templates, permitió la obtención de materiales con alta relación Si/Al.

1.1.5.2. Etapas de la cristalización.

La cristalización de una zeolita es un fenómeno muy complejo, que agrupa procesos de polimerización-despolimerización, disolución-precipitación, nucleación-precipitación y otros fenómenos que tienen lugar en dispersiones coloidales acuosas. Este proceso de cristalización implica al menos una fase líquida y fases amorfas y sólidas cristalinas.

El mecanismo más probable en la cristalización de zeolitas se puede describir mediante la siguiente secuencia cronológica: **período de inducción, nucleación y crecimiento cristalino.**^[7,58,59] La curva de cristalización (**Figura 1.2**), que es la representación del rendimiento de zeolita (g/100 g de gel) frente al tiempo, tiene forma

sigmoidal y se pueden distinguir tres zonas: **período de inducción**, **velocidad de cristalización rápida** y **disminución de velocidad**.

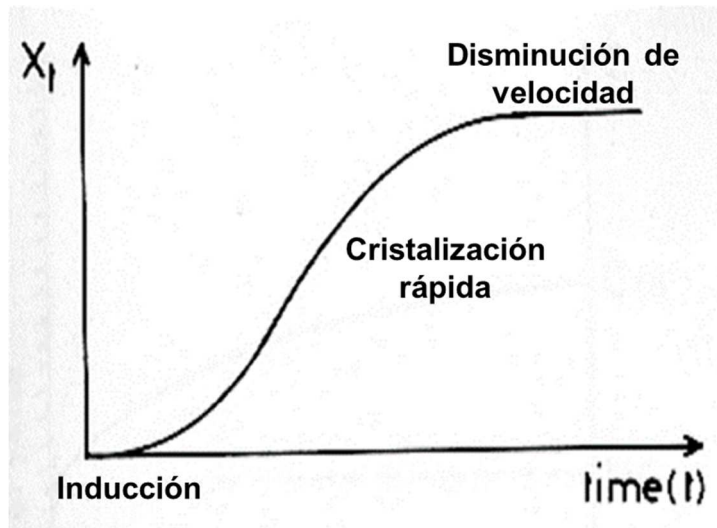


Figura 1.2. Curva de cristalización de una zeolita.

En el último período se ha consumido la mayoría de los reactivos y se cumple la **ley de Ostwald**, que determina que si un sistema está lejos del equilibrio, cristalizarán antes fases metaestables que la fase termodinámicamente más estable. Estas fases metaestables servirán de nutrientes a las más estables, generándose cuarzo u otras fases densas en última instancia.^[66]

Se han propuesto muchos mecanismos para la formación de las zeolitas^[59] y todos se basan en una transformación de fase de los reactivos iniciales en fase amorfa hacia un producto cristalino microporoso, por medio de una cristalización llevada a cabo en disolución o una transformación sólida.

El primer mecanismo fue propuesto por Barrer,^[67] quien determinó que el crecimiento de los aluminosilicatos no era probable que tuviera lugar a través de adiciones de iones tetraédricos TO_4^{n-} silicato y aluminato, y que el proceso más plausible consistía en su formación a partir de unidades de construcción secundarias, como anillos de poliedros (**Figura 1.3**).



Figura 1.3. Mecanismo propuesto por Barrer.^[67]

En 1960, Flanigen y Breck^[68] describieron un mecanismo complementario en el que el crecimiento cristalino tiene lugar predominantemente en la fase sólida. El crecimiento del cristal se produce a través de un proceso de polimerización-despolimerización (ruptura y reconstrucción de enlaces Si, Al-O-Si, Al), catalizado por un exceso de iones hidróxido (**Figura 1.4**).

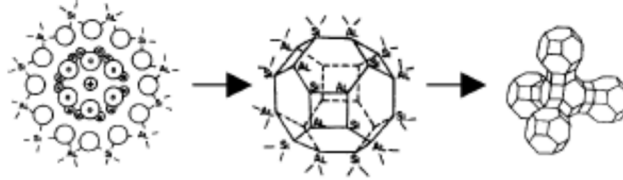


Figura 1.4. Mecanismo propuesto por Flanigen y Breck.^[68]

En 1966, Kerr^[69] introdujo la hipótesis de que una zeolita podría formarse vía disolución del sólido amorfo por NaOH, a especies solubles, conduciendo a la deposición de cristales de zeolita a partir de esas especies en disolución (**Figura 1.5**).

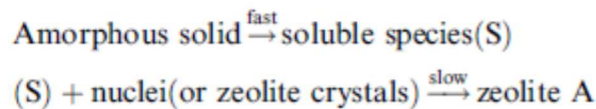


Figura 1.5. Mecanismo propuesto por Kerr.^[69]

Siguiendo esta hipótesis, Zhdanov^[70] propuso que el crecimiento de las zeolitas tiene lugar en disolución, pero existe un equilibrio dinámico entre las fases sólida y líquida. Se producen reacciones de condensación que dan lugar a “bloques primarios aluminosilicato” (anillos de 4 y 6 miembros) y a núcleos de cristales, ocurriendo el crecimiento a partir de la disolución hasta que la fase amorfa se disuelve por completo (**Figura 1.6**).

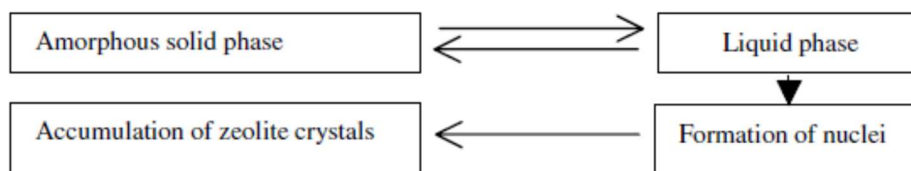


Figura 1.6. Mecanismo propuesto por Zhdanov.^[70]

La introducción de cationes de amonio cuaternario como agentes directores de estructura (ADEs) orgánico permitió la obtención de nuevos materiales, como la zeolita

ZSM-5, y abrió nuevos caminos en el estudio del mecanismo de crecimiento de las zeolitas. Derouane, Gabelica y colaboradores^[71,72] propusieron dos caminos para la formación de la zeolita ZSM-5 (**Figura 1.7**). Si se emplea sílice polimérica y reactivos ricos en aluminio (“*mecanismo A*”), se genera un pequeño número de núcleos que crece a partir de un proceso de transporte de iones en fase líquida, dando lugar a grandes cristales de ZSM-5. Si se emplea silicato de sodio “monomérico” y se trabaja a altas relaciones de Si/Al (“*mecanismo B*”), se genera un gran número de núcleos que dan lugar a pequeños microcristales a partir de una transformación en fase sólida.

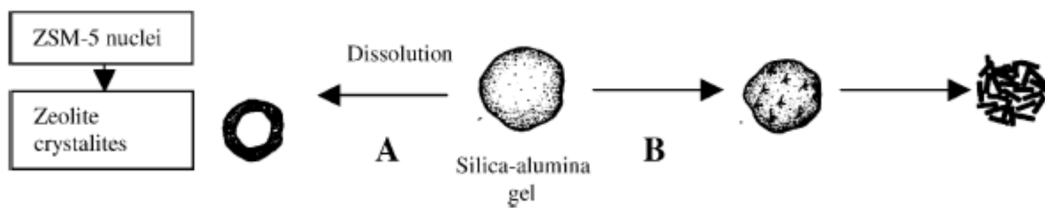


Figura 1.7. Mecanismo propuesto por Derouane, Gabelica y colaboradores.^[71,72]

Chang y Bell^[73] mostraron el efecto que tienen los ADEs orgánicos en la formación de las zeolitas. Describieron que inicialmente se forma un complejo al rodear las moléculas de agua el ADE orgánico, produciéndose a continuación una sustitución isomórfica de ese agua por silicatos. Finalmente, la nucleación tiene lugar por ensamblaje de estas unidades en los cristales finales (**Figura 1.8**).

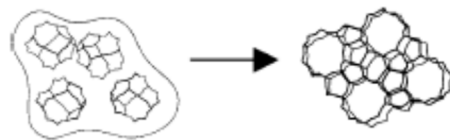


Figura 1.8. Mecanismo propuesto por Chang y Bell.^[73]

Davis y Burkett^[74,75] también demostraron la formación inicial de composites inorgánicos pre-organizados (< 3 nm) que conduce a la agregación de aquellas especies (**Figura 1.9**).

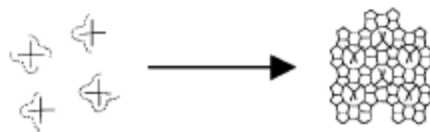


Figura 1.9. Mecanismo propuesto por Davis y Burkett.^[74,75]

A pesar de que todos estos mecanismos de formación de zeolitas proporcionan valiosa información, todos los procesos que tienen lugar en el gel son de gran complejidad, por lo que llegar a comprender por completo el proceso de síntesis sigue siendo un gran desafío.

1.1.5.3. Factores que influyen en la síntesis de zeolitas.

1.1.5.3.1. Naturaleza de los reactivos y composición del gel.

En la síntesis de zeolitas influye un gran número de factores, siendo los más importantes los que se muestran a continuación:

- ✓ Una *fente de sílice* → sílice coloidal (LUDOX), sílice amorfa (Aerosil), fuente mineral (formas alotrópicas de sílice), haluros de sílice (SiCl_4) o alcóxidos de silicio (SiOR_4 , siendo $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$).
- ✓ Una *fente del heteroátomo* que se desea incorporar en la red (aluminio, germanio, boro, zinc, galio, berilio, titanio, estaño, fósforo, etc.).
- ✓ Un *disolvente adecuado*, que normalmente es agua, pero se pueden emplear otros disolventes como alcoholes ($\text{MeOH}, \text{EtOH}, \text{etc.}$).
- ✓ *Agentes directores de estructura* (ADEs), que pueden ser cationes orgánicos o inorgánicos, o moléculas neutras (aminas).
- ✓ Un *agente mineralizante* (OH^- o F^-), que inicia la disolución de las especies reactantes mediante reacciones de solvólisis y cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-Si.

1.1.5.3.2. Agente mineralizante y pH de síntesis.

Un agente mineralizante es una especie que permite el incremento de la solubilidad de las especies silicato o aluminosilicato, entre otras, en el gel de síntesis mediante procesos de disolución y precipitación. Ese agente actúa como un catalizador en esos procesos, siendo consumido durante la disolución de las especies y recuperado después de la cristalización de la zeolita.^[76]

El agente mineralizante más extendido es el OH^- , que incrementa la solubilidad de las fuentes de silicio y aluminio, dirigiendo la formación de aniones silicato y

aluminosilicato solubles. En 1978 Flanigen y Patton^[77] emplearon por primera vez aniones F^- para sintetizar la zeolita ZSM-5, formándose en el gel de síntesis complejos fluorados y oxofluorados. Usando F^- como agente mineralizante, Guth y Kessler^[78,79] también demostraron que las zeolitas pueden cristalizarse a partir de geles con valores de pH entre 6 y 8, presentando cristales extraordinariamente grandes y con menos defectos.

Estudios de Corma y colaboradores^[80-85] demostraron que la síntesis en medio F^- es un método efectivo para preparar zeolitas síliceas con menos defectos internos silanol/siloxi que aquellas preparadas en medio OH^- .

El anión F^- queda ocluido en el interior de la estructura de la zeolita para compensar la carga del catión del ADE. Experimentos de RMN^[86,87] verifican que el F^- se enlaza covalentemente a átomos de silicio para formar especies SiO_4F^- pentacoordinadas. En algunos casos el F^- ejerce un efecto director de estructura al posicionarse en el interior de pequeñas cajas, siendo la mayoría dobles anillos de 4 miembros (DA4), que no se han observado en zeolitas pura sílice sintetizadas en medio OH^- , ya que estos DA4 requieren ángulos de enlace T-O-T más pequeños que los medidos en estructuras SiO_2 .^[88] Sin embargo, la pentacoordinación del silicio altera los ángulos T-O-T de un tetraedro ideal y las longitudes del enlace Si-O-Si aumentan, lo que permite ángulos de enlace T-O-T más pequeños en las unidades DA4.

1.1.5.3.3. Agentes directores de estructura (ADEs).

La introducción de moléculas orgánicas como agentes directores de estructura ha sido uno de los principales avances en la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas. En 1961, Barrer^[62] introdujo por primera vez ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas.

Para utilizar una molécula orgánica como agente director de estructura en la síntesis de zeolitas, deberemos considerar su polaridad, carga, tamaño y forma.

► **Polaridad:**

Los agentes directores de estructura orgánicos deben ser moderadamente hidrófobos mientras sean solubles en agua y tener poca tendencia a formar complejos con el disolvente. De acuerdo con esto, las moléculas orgánicas con amonios cuaternarios son buenas candidatas. Lobo, Zones y Davis^[89] estudiaron el efecto que tiene sobre la cristalización de las zeolitas la relación C/N^+ de las moléculas orgánicas

y concluyeron que la relación óptima para la síntesis de materiales porosos altamente silíceos está entre 11 y 16, siendo los ADEs moderadamente hidrófobos los más adecuados.

Para obtener zeolitas de poro grande parece lógico utilizar ADEs grandes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que a medida que aumenta el tamaño de la molécula orgánica su hidrofobicidad aumenta (disminuye su polaridad), lo cual limita su solubilidad en medios acuosos y su capacidad para formar cationes solvatados. Para ser soluble en agua se necesita una cierta polaridad (relación C/N⁺ adecuada).

Además de los amonios cuaternarios, se puede emplear otras especies como agentes directores de estructura: éteres macrocíclicos,^[90] complejos metálicos y aniones de fosfonio cuaternarios.^[14,91,92]

► **Tamaño y carga:**

El agente director de estructura juega un papel importante en la síntesis de zeolitas tanto al rellenar los poros como al compensar las cargas. El volumen total de la molécula orgánica debe ser menor o, a lo sumo, igual al volumen vacío de la estructura. Además, la carga total positiva aportada por los ADEs debe compensar la carga negativa de la estructura, al menos cuando la síntesis se lleva a cabo en presencia de aniones OH⁻.^[93]

Para una zeolita específica la densidad de carga final viene determinada por un compromiso entre la relación tamaño/carga del ADE y la presencia de aniones fluoruro y átomos T^{III}(T^{II}). Cada ADE tiene una relación tamaño/carga fija, así que el volumen total del ADE viene determinado por el número de moléculas orgánicas presentes que se corresponderá con la densidad de carga en la estructura. Esto fue indicado por Burton y Zones,^[94,95] que mostraron que cuando un mismo ADE se utiliza, la densidad de carga disminuye (o el volumen de poro aumenta) cuando aumenta el nivel de sustitución T^{III} en la red.

► **Tamaño y forma:**

Davis y Lobo^[2] clasificaron a las moléculas orgánicas en tres tipos dependiendo del papel desempeñado en la síntesis de zeolitas:

- i. *Especies rellenas de poros* → Diferentes moléculas orgánicas dan una estructura. Al menos 22 moléculas se pueden emplear para sintetizar ZSM-5 y 13 para ZSM-48.^[96]
- ii. *Agentes directores de estructura* → Dirigen la formación de un producto específico. Existen verdaderos casos de dirección de estructura en la

síntesis de zeolitas, siendo dos ejemplos la síntesis de *ITQ-27*^[14] y *MCM-68*.^[97]

- iii. *Verdadero template* → Actúan como una plantilla y hacen que la estructura adopte unas configuraciones geométricas y electrónicas únicas que sólo aporta la molécula orgánica. El único ejemplo de este caso es la zeolita *ZSM-18*,^[2,98,99] en la que el catión tris-pirrolidinio actúa como plantilla.

Las moléculas orgánicas más efectivas para la cristalización de fases altamente silíceas tienden a presentar una relación C/N⁺ entre 11 y 16. Además, los ADES más selectivos son aquellos que están compuestos por más de 16 átomos, que tienen 2 o 3 cargas por molécula y tienen una flexibilidad muy baja.^[89] Cuando el ADE se incrementa a una cierta dimensión, el producto formado cambia de un clatrasil a un tamiz molecular microporoso.^[100-102]

Para obtener nuevas zeolitas se han sintetizado ADEs más complejos mediante reacciones Diels-Alder,^[100,103] transposición de Beckmann^[104] y otras reacciones de síntesis multietapa entre las que la reducción de alquil nitrilos y la aminación de haluros de acilo ha permitido la síntesis de *SSZ-53* y *SSZ-59*.^[12]

1.1.5.3.4. Introducción de heteroátomos.

Elementos diferentes del silicio se han introducido en las redes zeolíticas, lo que puede generar cargas negativas que deben ser compensadas por cationes.

La introducción de un elemento distinto del silicio requiere que el estado de oxidación sea compatible con los tetraedros TO₄ de la red. La primera regla de Pauling, relacionada con el enlace iónico en coordinación tetraédrica, se debe cumplir y la composición química final debe presentar una carga global entre -1 y 0, reducida a una unidad TO₂.^[4]

La adición de átomos distintos del silicio permite dirigir hacia la formación de diferentes zeolitas, incluso cuando se emplea el mismo agente director de estructura.^[105] Además algunos átomos T específicos pueden presentar un efecto director inorgánico hacia pequeños anillos o cajas de 3 y 4 anillos. Estos anillos afectan a los ángulos y las distancias de los enlaces T-O-T de la red, variando la estabilidad relativa. Petrovic et al.^[106] describieron que la entalpía de formación de las estructuras zeolíticas pura sílice aumenta cuando algunos átomos se localizan en posiciones cristalográficas con ángulos

pequeños ($< 140^\circ$). Por su parte, Piccione et al,^[107-109] demostraron que las estructuras pura sílice con unidades DA4 presentan una menor estabilidad que otras zeolitas que no tienen este tipo de cajas. Por tanto, la estabilización de la estructura de materiales que contienen ángulos T-O-T muy tensionados por la introducción de heteroátomos específicos distintos del silicio es determinante.

Un caso especial en la síntesis de zeolitas es la obtención de materiales con poros extra-grandes. La preparación de estructuras muy abiertas con poros grandes con más de 12 anillos abre nuevas oportunidades en la catálisis de moléculas grandes. A este respecto, Brunner y Meier^[110] demostraron la existencia de una correlación teórica entre la mínima densidad de red y el tamaño del anillo más pequeño en la estructura, concluyendo que las zeolitas de poro extra-grande deberían contener anillos de 3 y 4 miembros en su estructura. Estas estructuras con anillos pequeños deben estar estabilizadas por heteroátomos como Be^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} o Li^+ . Es de destacar también la existencia de germanosilicatos con anillos de 3 miembros y dobles anillos de 3.^[93,111]

1.1.5.3.4.1. Berilio, Zinc, Magnesio y Litio.

La incorporación de estos átomos en la red genera cargas negativas que deben ser compensadas por los cationes inorgánicos y orgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ADE,...) que se encuentran en el gel de síntesis.

El berilio es un catión divalente capaz de presentar una coordinación tetraédrica y su interés radica en que muchos minerales berilosilicatos han mostrado numerosos anillos de 3 miembros, por lo que se ha intentado sintetizar materiales que contengan este elemento, destacando los berilosilicatos *OSB-1* y *OSB-2*.^[112]

Magnesio y zinc pueden dirigir la formación de anillos de 3 miembros. Davis et al.^[113-115] consiguieron preparar una serie de zincosilicatos como *VPI-7*, *VPI-9* y *VPI-10*. En el caso del magnesio se prepararon algunos silicatos cristalinos con anillos de 3 miembros en su estructura, pero son fases densas.

Por su parte, el litio tiene un radio iónico prácticamente igual que el Zn^{2+} , pero su sustitución en un silicato generaría una carga incluso mayor que los átomos divalentes tetraédricos. No obstante, dos litiosilicatos, *RUB-23*^[116] y *RUB-29*^[117] se han sintetizado presentando ambos una estructura de red tetraédrica con anillos de 3 miembros de litio libre de tensiones.

1.1.5.3.4.2. Aluminio y Boro.

Los efectos de la introducción de este elemento en el gel de síntesis no son los mismos. Hay muchos ejemplos en los que la selectividad de fase es diferente bajo las mismas condiciones de síntesis cuando se cambia el elemento trivalente, como en los casos de SSZ-31 y SSZ-33.^[89] Esto puede relacionarse con las modificaciones de las distancias y los ángulos alrededor del centro sustituido. La incorporación de boro en la red implica una mayor deformación de la estructura que con la incorporación de aluminio.^[118]

Desde el punto de vista catalítico es importante la incorporación de elementos trivalentes con coordinación tetraédrica en la red, ya que se genera una carga negativa que debe ser compensada por un H^+ después de la calcinación de la zeolita para eliminar el ADE, o después de un intercambio con NH_4^+ y posterior calcinación de zeolitas con cationes alcalinos.

La incorporación de aluminio genera fuertes centros ácidos de Brønsted, permitiendo el empleo de las zeolitas en procesos catalíticos ácidos, mientras que la incorporación de boro da lugar a una acidez de Brønsted más débil. La síntesis de borosilicatos supone una ruta post-sintética interesante para la obtención de aluminosilicatos que no se pueden preparar de manera directa, ya que como los enlaces Si-O-B son bastante menores que los enlaces Si-O-Al (muy similares a los enlaces Si-O-Si), el boro es capaz de solvatare en posiciones cristalográficas donde la presencia de aluminio no esté favorecida. La ruta de síntesis consiste en sustituir el boro de la red por aluminio sometiendo a la muestra calcinada a un reflujo con una disolución de nitrato de aluminio.^[119,120]

1.1.5.3.4.3. Germanio.

La introducción de germanio en la red zeolítica no produce ningún cambio en las cargas del material, siendo su efecto estabilizador debido a la mayor participación de sus orbitales *d* en los enlaces.

Los germanatos normalmente presentan unidades DA4 en sus estructuras, donde el germanio se encuentra tetraédricamente coordinado.^[13,121] Si todos los átomos T en una unidad DA4 fuesen Si^{4+} , los ángulos T-O-T tendrían un valor próximo a 145° . Estos ángulos se podrían relajar si se introdujese germanio, debido a la mayor distancia Ge-O comparada con la de Si-O, por lo que el ángulo Ge-O-Ge sería menor.^[122] Cálculos

teóricos han demostrado que la estabilidad de las unidades DA4 aumenta cuando el Si⁴⁺ es sustituido por Ge⁴⁺.^[123]

Gracias a la introducción de Ge⁴⁺ en la red zeolítica ha sido posible el descubrimiento de nuevos silicogermanatos que contienen anillos pequeños con sistemas de poros extra-grandes.

Entre los nuevos silicogermanatos descubiertos destacan la zeolita *ITQ-43*^[124] que se caracteriza por presentar un sistema de microporos y mesoporos conectados. Las zeolitas *ITQ-40*^[111] e *ITQ-44*^[93] presentan sistemas de canales grandes, 16 x 15 x 15 y 18 x 12 x 12 respectivamente, conteniendo por primera vez dobles anillos de 3 miembros (DA3) en su estructura. La zeolita *NUD-1*^[125] posee un poro extra-grande de anillos de 18 miembros (18MR) y sus unidades de construcción secundarias se conectan compartiendo anillos de 3 miembros y a través de átomos de oxígeno puente entre 3MRs. Uno de los silicogermanatos más recientes es la zeolita *ITQ-54*^[11] de poro extra-grande con una estructura que contiene un sistema de canales intersectados 20 x 14 x 12 a lo largo de los 3 ejes cristalográficos y además es una de las pocas zeolitas, junto con la zeolita *ITQ-40*, con canales extra-grandes en más de una dirección.

1.1.5.3.4.4. Titanio.

La sustitución isomórfica de titanio en la red zeolítica en coordinación tetraédrica da lugar a catálisis de oxidación selectiva. Entre los primeros titanosilicatos sintetizados se encuentran *TS-1*,^[126] *TS-2*^[127] y *Ti-β*.^[128] Otros titanosilicatos de poro grande sintetizados más recientemente son *Ti-YNU-1*,^[129] *Ti-ITQ-17*^[130] y *Ti-CIT-5*.^[131]

El número de zeolitas que son capaces de incorporar titanio sustituyendo isomórficamente al silicio no es muy elevado, debido a la diferencia entre el radio iónico de estos elementos, y a la mayor distancia del enlace Ti-O ($\approx 180 \text{ \AA}$), a las diferencias en los ángulos de enlace T-O-T. etc. Como consecuencia de esto, el titanio suele disminuir la velocidad de cristalización de las estructuras cristalinas.^[127] Pueden existir problemas a la hora de intentar conseguir una distribución uniforme del titanio en el medio de reacción por las diferentes velocidades de hidrólisis de los precursores y la recristalización de los óxidos de silicio y titanio: se ha descrito que debido a la presencia de metales alcalinos en el medio de síntesis, puede tener lugar una precipitación de titanatos que no incorporarán a la estructura zeolítica.^[132] Es de destacar también que un incremento del contenido en titanio puede crear las condiciones idóneas para la cristalización de nuevas estructuras zeolíticas, que no se formarían a menores concentraciones de este elemento.

1.1.5.3.5. Siembra.

La adición de cristales de siembra a la mezcla de reacción de una zeolita es una práctica que permite aumentar la velocidad de cristalización y reducir el tiempo requerido para que se complete la cristalización.^[133]

El aumento de la velocidad de cristalización a través de la introducción de siembra fue estudiado por Kerr,^[69] quien determinó que el período de inducción se reducía para la *zeolita A (LTA)* al introducir una siembra de los cristales de esa misma fase, ya que éstos se comportaban como centros de nucleación preferencial.^[134-136]

1.1.5.3.6. Temperatura de cristalización.

Es un parámetro muy importante, ya que su variación puede afectar a la reacción de polimerización entre el polisilicato y los aniones aluminosilicato contenidos en la fase líquida del gel; al estado polimérico de los silicatos; a la formación, disolución y transformación del gel, así como la nucleación y el crecimiento cristalino.^[137] Además, la temperatura también puede influir sobre el tipo de producto que ha de cristalizar.^[138]

1.1.5.3.7. Tiempo de cristalización.

Las zeolitas son fases metaestables termodinámicamente inestables con respecto a fases densas de óxidos. Por lo tanto, está claro que la formación de materiales zeolíticos se puede racionalizar sólo en base a la termodinámica, pero la cinética también juega un papel importante en determinar qué fases particulares se forman. El tiempo, por tanto, es un factor importante que gobierna los productos formados: tiempos de síntesis cortos pueden conducir a la transformación parcial del gel en un tipo de zeolita y tiempos demasiado largos pueden dar lugar a la formación de fases termodinámicamente más estables y no deseadas.^[66]

1.1.5.4. Métodos alternativos de síntesis.

La mayoría de las zeolitas se sintetizan mediante procesos hidrotermales. Sin embargo, este tipo de síntesis presenta algunos inconvenientes:

- ✓ La eliminación de los agentes directores de estructura requiere altas temperaturas de combustión, generándose gases nocivos (NO_x y CO₂), y la estructura inorgánica de la zeolita puede verse perjudicada.
- ✓ La síntesis hidrotermal implica calentar la mezcla de reacción (80-200°C) en autoclaves de acero inoxidable a altas presiones autógenas del disolvente durante un período de tiempo.
- ✓ Se necesitan tiempos largos de síntesis (1-20 días), incluso a temperaturas relativamente altas (80-200°), por lo que estamos ante procesos de alto coste energético.

Para vencer estos inconvenientes, se han buscado rutas alternativas a la síntesis hidrotermal convencional de zeolitas.

1.1.5.4.1. Síntesis de zeolitas con ADEs reciclables, de bajo coste o degradables.

Se está buscando sintetizar zeolitas empleando ADEs poco tóxicos, baratos y reciclables.

1. **Síntesis de ADEs orgánicos de bajo coste y baja toxicidad:** Zones y Hwang^[139] desarrollaron un método para preparar zeolitas empleando aminas multiorgánicas. Obtuvieron la zeolita SSZ-25 utilizando una isobutilamina barata, junto con una pequeña cantidad de aminodamantano. Se redujeron los costes asociados a los ADEs y a la limpieza del flujo de residuos, y el tiempo en el reactor.
2. **Síntesis con ADEs reciclables:** Lee, Zones y Davis^[140,141] desarrollaron una metodología para eliminar los ADEs ocluidos en las zeolitas sin utilizar procesos a alta temperatura. Esta metodología supone crear un agente director de estructura que se puede desensamblar en el poro de la zeolita después de la cristalización y se puede emplear de nuevo por re-ensamblaje. Las especies que contienen acetales cumplen estos requisitos, pues son estables a pH alto y cuando éste disminuye se fragmentan en cetonas y dioles. Mediante estas técnicas ha sido posible obtener zeolitas como ZSM-5, ZSM-11 y ZSM-12 y VPI-8.^[141,142]

1.1.5.4.2. Síntesis de zeolitas con ADEs derivados del fósforo.

Una gran variedad de sales de amonio cuaternario se emplean como agentes directores de estructura, pero estas moléculas pueden sufrir una degradación de Hoffman a elevado pH y temperatura. Como consecuencia de esto se ha introducido el uso de cationes de tetraalquilfosfonio en la síntesis de zeolitas. Estos compuestos son más estables térmicamente y a pH elevado (condiciones naturales de la síntesis de zeolitas) que las moléculas de tetraalquilamonio y permiten su utilización en condiciones de preparación más severas. La utilización de cationes de fosfonio ha permitido la síntesis de estructuras como *ITQ-27*,^[14] *ITQ-34*^[91] e *ITQ-40*.^[111]

Otro avance en el diseño de agentes directores de estructura ha sido el uso de derivados del fosfaceno. Estos derivados se pueden sintetizar por bloques con un gran número de sustituyentes, pueden movilizar la sílice y tienen una polaridad y estabilidad adecuadas. Las enormes basicidades de los fosfacenos permiten que éstos reaccionen con el agua formando los correspondientes hidróxidos. La *Bogsita*^[143] ha sido sintetizada por primera vez mediante esta tecnología.

1.1.5.4.3. Empleo de ADEs ensamblados.

La síntesis de zeolitas de poro grande requiere el uso de agentes directores de estructura voluminosos. A veces la cristalización no es favorable energéticamente porque durante la nucleación el ADE requiere el ensamblaje de un gran número de TO₄. En este sentido, el diseño racional de zeolitas empleando una combinación de pequeñas moléculas orgánicas con ADEs voluminosos permitiría la creación de efectos directores de estructura cooperativos, donde cada tipo de molécula orgánica tendría una tarea concreta. El catión pequeño podría dirigir la formación de la caja pequeña y el ADE voluminoso podría ensamblar la estructura final.^[144]

Esta metodología de trabajo ha permitido la síntesis de la zeolitas *FER*,^[145-147] LTA altamente sílicea,^[148] *STA-6*,^[149] *ZSM-39*^[150] e *ITQ-51*.^[151]

1.1.5.4.4. Síntesis de zeolitas sin ADEs.

Es posible sintetizar zeolitas sin emplear ADEs, siguiéndose distintas alternativas: ajustar las relaciones molares de los geles de partida o sembrar con la fase que se desea obtener.

Ajustando las composiciones de los geles de partida ha sido posible la obtención del intercrecimiento de las zeolitas ZSM-5/ZSM-11,^[152] de zeolitas con estructura tipo EMT^[153] y de la zeolita ECR-1.^[154]

Por otro lado, mediante el empleo de cristales de siembra se han conseguido obtener zeolitas como Beta,^[155] ZSM-11,^[156] ZSM-12^[157], RUB-13,^[158] TTZ-1^[158,159] y Levina.^[160]

1.1.5.4.5. Síntesis ionotermales de zeolitas. Uso de líquidos iónicos como disolventes.

Los líquidos iónicos son sales compuestas por iones con puntos de fusión inferiores a 100°C o incluso inferiores a la temperatura ambiente.^[161] Muchos líquidos iónicos a menudo presentan estructuras químicas muy similares a las de los agentes directores de estructura usados, lo que permitió emplearlos tanto como disolvente como fuente de ADE. Por tanto, la principal ventaja del empleo de estos líquidos iónicos es que se elimina la competencia entre el disolvente y el ADE durante el crecimiento cristalino.^[162]

Esta metodología ha permitido la síntesis de una serie de ALPOs denominados SIZ-*n*^[163] y de zeolitas silíceas como *Silicalita-1* (MF) y *Theta-1* (TON).^[164] También se ha publicado recientemente la síntesis de zeolitas de las familias BEA y MFI empleando líquidos iónicos.^[165]

1.1.5.4.6. Síntesis de zeolitas sin disolventes.

En 1990 Xu et al.^[166] desarrollaron una ruta alternativa de síntesis de zeolitas basada en la cristalización de un gel seco de aluminosilicato, mediante un tratamiento con vapor que contiene agua y aminas, dando lugar a su transformación en ZSM-5. Desde entonces, este método (*Conversión de Gel Seco- DGC*^[167]) ha sido muy empleado y modificado:

- ✓ Transporte en fase vapor (VPT).^[167] Se vaporiza una mezcla de agua y ADEs, que se pone en contacto con el gel seco.
- ✓ Conversión asistida por vapor (SAC).^[167] El agua se vaporiza y los ADEs se incluyen en el gel sólido. Todas las especies que formarán la estructura de la zeolita están contenidas en la fase sólida de partida.

Recientemente, en ausencia de disolventes, ha sido posible la formación de varios materiales. Ren et al.^[152] consiguieron obtener zeolitas pura sílice tipo *MFI* (*S-Si-ZSM-5*). Wu et al.^[168] sintetizaron zeolitas tipo *MFI*, *BEA*, *TON* y *EUO*. Jian et al.^[169] fueron capaces de llevar a cabo la síntesis de silicoaluminofosfatos, aluminofosfatos. Mientras que Wu et al.^[168] obtuvieron las zeolitas *Beta* y *ZSM-5* (*S-Beta* y *S-ZSM-5*).

1.1.5.4.7. Síntesis de zeolitas con radiación de microondas.

Este tipo de síntesis reducen el tiempo y el consumo de energía, a la vez que proporcionan estructuras uniformes y una composición versátil de los productos. Esto es debido a que las microondas aceleran la nucleación mediante un calentamiento rápido y homogéneo de las suspensiones y dan lugar a pequeñas partículas con una distribución de tamaño uniforme. Mediante este tipo de síntesis ha sido posible la obtención de cristales de *silicalita-1*,^[170] así como membranas zeolíticas del tipo *LTA*, *MFI*, *AFI*, *SOD*, *FAU* y *ETS-4*.^[171]

1.2. TÉCNICAS DE ALTA CAPACIDAD Y SÍNTESIS DE ZEOLITAS.

1.2.1 ORÍGENES.

La **Química Combinatoria** surgió en la década de los años 1980 en la industria farmacéutica, a partir de la síntesis de péptidos en paralelo. A principios de la década de los 90 del siglo pasado, las técnicas experimentales de *alta capacidad* (*high-throughput* → *HT*) ya eran una realidad en la mejora de las técnicas para el desarrollo de medicamentos, mediante la elaboración de bibliotecas combinatorias de péptidos y el desarrollo de técnicas informáticas que permitieron que los datos obtenidos mediante el *muestreo* (*screening*) de esas bibliotecas heterogéneas fuesen gestionados, almacenados y analizados de una manera rápida y satisfactoria.^[172,173]

A partir de 1990, la experimentación *HT* se extendió a otros campos de investigación, como la ciencia de materiales y la catálisis heterogénea. Hoy en día, estas técnicas se emplean para acelerar la síntesis, la caracterización y el análisis de los catalizadores heterogéneos.

1.2.2. CONCEPTOS BÁSICOS.

La aplicación de las técnicas HT a la ciencia de los materiales puede ayudar a aumentar el número de variables de un determinado proceso, pudiendo ser estudiado en un período de tiempo razonable, así como incrementar el número de muestras producidas y caracterizadas. Estos métodos permiten realizar un estudio simultáneo de numerosas síntesis y variables de procesamiento.

La Química Combinatoria y el Muestreo (Screening) de alta velocidad (*High-Speed Screening, HSE*) son tecnologías complementarias para la preparación simultánea de un gran número de muestras o formulaciones.

La **Química Combinatoria** es la producción de bibliotecas de compuestos que representan permutaciones de un conjunto de variables químicas o físicas.^[174] La **Experimentación de Alta Capacidad (HTE** → High-Throughput Experimentation), por su parte, implica una rápida valoración de una propiedad específica de cada una de las muestras que son analizadas. El formato que se emplea para llevar a cabo el muestreo puede ser en paralelo o secuencial.^[174]

Las técnicas de alta capacidad permiten un considerable ahorro de tiempo en investigación y desarrollo, reduciendo considerablemente el tiempo de lanzamiento al mercado de los nuevos desarrollos industriales. Además de ser técnicas más rápidas y baratas, también son más seguras y tienen un menor impacto medioambiental. Es de destacar también su alta reproducibilidad, ya que al realizarse las operaciones con equipamientos robóticos, los errores experimentales se reducen, incrementándose la reproducibilidad de los experimentos.^[175]

1.2.3. ETAPAS DE LA EXPERIMENTACIÓN DE ALTA CAPACIDAD.

Las técnicas de alta capacidad pueden ser aplicadas a la síntesis de zeolitas, facilitando de esta manera el proceso de investigación. Estas técnicas implican principalmente las siguientes etapas (**Figura 1.10**):

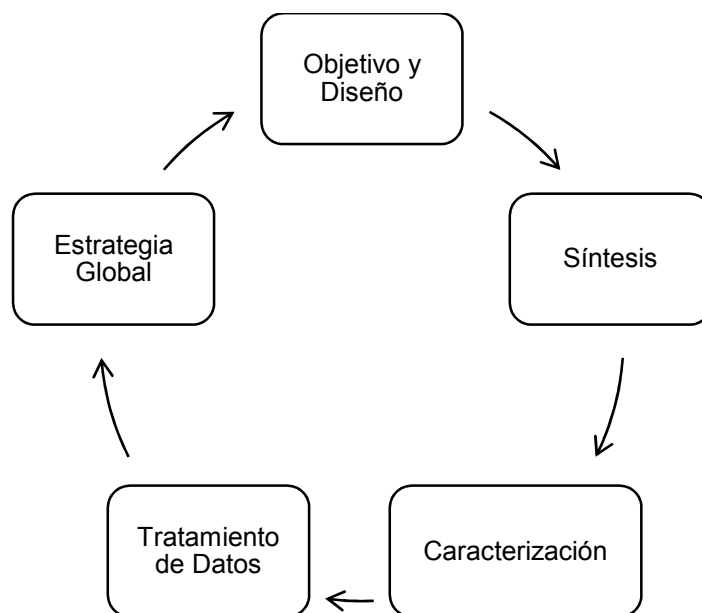


Figura 1.10. Metodología de trabajo de las técnicas high-throughput en la síntesis de zeolitas.

1.2.3.1. Objetivo y Diseño.

El **objetivo** será obtener un nuevo material o la optimización del método de preparación de un material ya existente.

La etapa de **diseño** es aquella en la que se selecciona el número y la disposición de los puntos de muestreo, de manera que se obtenga la mayor información posible o que se maximice la posibilidad de encontrar las mejores configuraciones posibles. En el caso de las zeolitas, esta etapa de diseño implica la generación de estructuras que sean viables y que tengan las propiedades deseadas.

1.2.3.2. Síntesis.

En la etapa de **síntesis** se debe conseguir incrementar el paralelismo en al menos una orden de magnitud para poder realizar un control de los parámetros físicos y los enfoques analíticos, de manera que se obtengan cantidades de productos mucho más pequeñas, y acumular todos los datos correspondientes a la síntesis y la caracterización de manera que puedan ser reutilizados y explotados.

Todos los dispositivos descritos en la literatura, para poder llevar a cabo una síntesis hidrotermal de zeolitas se basan en multiautoclaves constituidos por huecos o canales perforados en un bloque de teflón.

Akporiaye^[176] diseñó un autoclave capaz de llevar a cabo 100 cristalizaciones bajo condiciones hidrotermales a temperaturas de hasta 200°C. El sistema consta de 100 cámaras de reacción (10x10) con un volumen de 1 ml y perforados en un bloque de teflón (**Figura 1.11**). Un robot dispensador introduce alícuotas de seis precursores distintos en los huecos, agitándose las mezclas con un agitador externo. Los multiautoclaves se sellan por arriba y por abajo con una lámina de teflón entre dos placas de acero, lo que permite llevar la síntesis a presión autógena y a temperaturas de hasta 200°C. Se obtienen volúmenes de reacción de hasta 0.5 ml, lo que permite rendimientos de producto de entre 10 y 50 mg, suficientes para poder realizar las medidas analíticas de XRD.

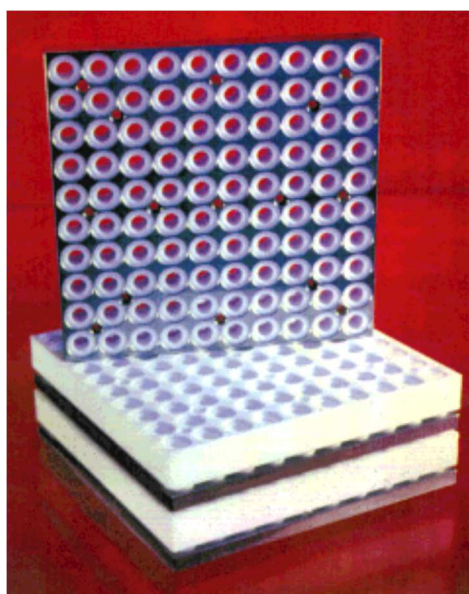


Figura 1.11. Vista del autoclave desarrollado por Akporiaye.^[176]

Choi^[177] y su grupo desarrollaron una nueva metodología basada en la dispensación automática de reactivos en bloques de autoclaves, seguida de la síntesis, el aislamiento y el análisis automatizado de la estructura sin ninguna manipulación de las muestras individuales. Los multiautoclaves (**Figura 1.12**) son bloques de teflón (36 mm de diámetro con 8 agujeros o 19 agujeros, que proporcionan un medio de reacción inerte. Esto permite el empleo de volúmenes de reactivos de 150-300 μ l por hueco. El sellado se realiza con hojas de Teflón, pudiendo alcanzarse temperaturas de hasta 160°C. Los reactivos se dosifican directamente en los multiautoclaves con un robot dispensador de líquidos.

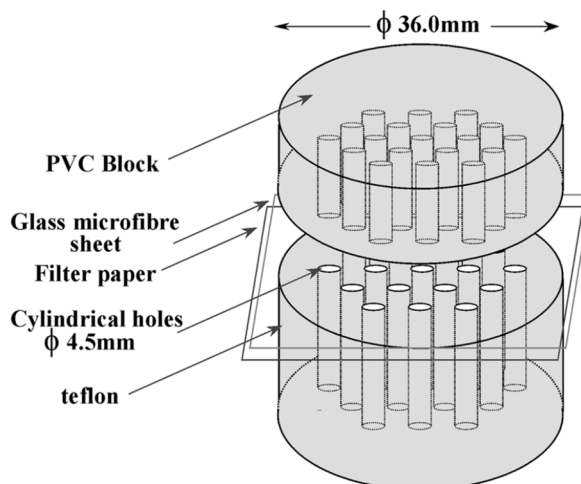


Figura 1.12. Esquema de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales diseñado por Choi.^[177]

Por su parte, Klein^[178] desarrolló un reactor cuya principal ventaja es el volumen de reacción, que es todavía de menor magnitud que en los dispositivos anteriores. El bloque del multiautoclave es de Teflón y consta de canales cilíndricos de 6 μl de volumen (**Figuras 1.13 y 1.14**). Las mezclas de reacción se dosifican en cantidades de hasta 2 μl mediante una pipeta o un robot. Las cantidades teóricas del material se encuentran entre 50 y 150 μg y las concentraciones de las disoluciones de reacción están alrededor de 1 $\mu\text{mol. } \mu\text{l}^{-1}$. El sellado de los huecos se consigue con un bloque superior de teflón, resistiendo temperaturas de hasta 200°C.

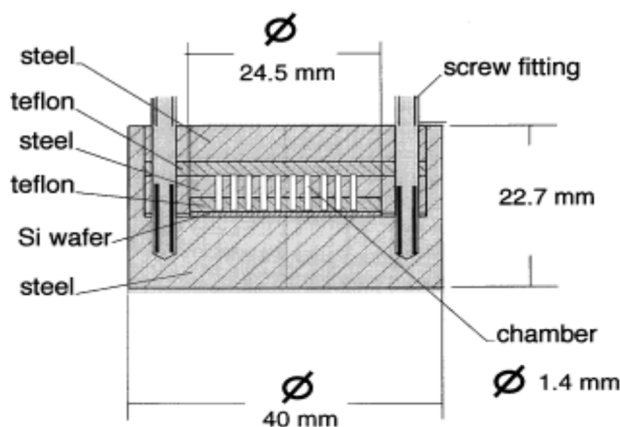


Figura 1.13. Esquema de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales diseñado por Klein.^[178]

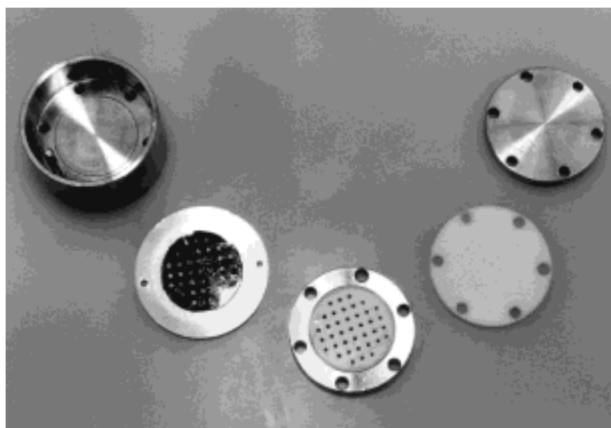


Figura 1.14. Componentes del multiautoclave para 39 síntesis en paralelo diseñado por Klein.^[178]

Otros dispositivos fueron diseñados por los grupos de Pescarmona y Tagliabue. Pescarmona^[179] empleó una estación de trabajo automática para la preparación de 24 mezclas de síntesis en un autoclave multi-cámara de acero inoxidable recubierto de teflón; los sólidos se centrifugan, se secan y se llevan manualmente a un muestreador automático para ser sometidos a un análisis de RX secuencial. Por su parte, Tagliabue^[180] empleó técnicas multivariable para evaluar la influencia de 7 variables de síntesis independientes, llevando a cabo las síntesis en autoclaves individuales montados en un horno con una instalación de agitación (**Figura 1.15**).



Figura 1.15. Dispositivo multiautoclave diseñado por Tagliabue^[180] y utilizado durante la síntesis de zeolitas.

En todos los dispositivos descritos se trabaja con volúmenes de síntesis en el rango de los μl , y como consecuencia de ello se han de afrontar aspectos técnicos

críticos en el desarrollo de los sistemas *high-throughput* para la síntesis de zeolitas, como son:

- ✓ La corrosión del reactor por las mezclas de síntesis alcalinas.
- ✓ Las pérdidas por evaporación del disolvente.
- ✓ La fuga de las cámaras y la contaminación cruzada.
- ✓ Las inhomogeneidades de las mezclas de síntesis.
- ✓ El calentamiento lento e inhomogéneo de las diferentes muestras.

Como consecuencia de esto, se han desarrollado nuevos diseños de multiautoclaves que trabajan con mayores volúmenes, disminuyéndose así los inconvenientes mencionados anteriormente. Por ejemplo, el grupo de Caremans^[181] ha creado un multiautoclave capaz de albergar 15 síntesis individuales, con un volumen máximo de 8 ml con viales de Teflón cónicos en un bloque de aleación de cobre, permitiendo una mejor difusividad térmica. Los geles se preparan con un robot comercial (**Figura 1.16**).



Figura 1.16. Multiautoclave diseñado por Caremans^[181] con capacidad para albergar 15 mezclas de reacción.

Por otro lado, en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), también se ha desarrollado un multiautoclave^[182] que permite preparar 15 síntesis en paralelo, con un volumen máximo de 3 ml. El diseño realizado consta de un brazo robótico para el manejo de viales y el pesado de los sólidos, una estación de agitación del gel y de evaporación del disolvente mediante calentamiento por IR y un flujo de barrido de aire/N₂, y una estación de dosificado de líquidos con bombas de jeringa calibradas y una balanza

analítica (**Figura 1.17**). Este sistema robotizado se describe con detalle en el **Capítulo 3** de esta tesis.



Figura 1.17. Sistema robotizado diseñado en el ITQ^[182] para la síntesis de zeolitas.

1.2.3.3. Caracterización.

Terminada la etapa de síntesis, se debe llevar a cabo una caracterización de los materiales obtenidos. Si se desean evaluar los resultados catalíticos de los materiales pueden emplearse técnicas como la espectroscopia de IR, la cromatografía multicapilar o la espectroscopia de masas. También se ha desarrollado un sistema para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores empleando difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de fotoluminiscencia o espectroscopia de IR con moléculas sonda.

En el caso de las zeolitas, lo que interesa es identificar las fases cristalinas obtenidas y para ello se recurre a la DRX. Para ello se emplea un soporte que pueda introducirse en una plataforma x-y-z en el difractómetro (**Figuras 1.18 y 1.19**). Para un primer estudio, son adecuados tiempos de acumulación pequeños, pudiendo comprobarse rápidamente si existe una o más fases cristalinas en la muestra estudiada. Sin embargo, se necesitarán tiempos de acumulación mayores para realizar un análisis detallado de las fases.

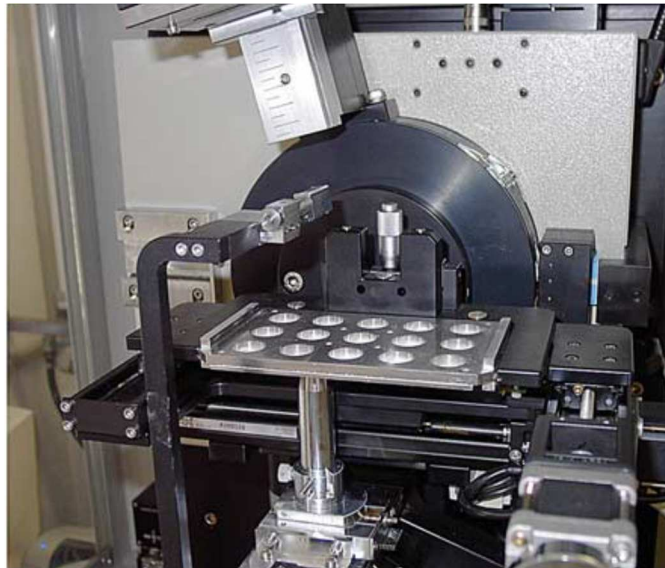


Figura 1.18. Plataforma x-y-z para la caracterización de muestras por DRX empleada por Caremans.^[181]

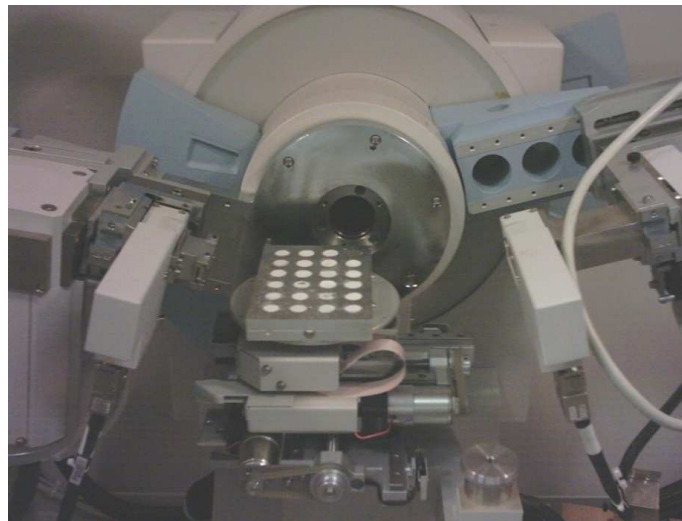


Figura 1.19. Plataforma x-y-z para la caracterización de muestras por DRX empleada en el ITQ.^[182]

1.2.3.4. Tratamiento de datos.

El análisis de datos experimentales juega un papel importante en el descubrimiento y la optimización de materiales sólidos cuando se exploran espacios multidimensionales. El análisis de los datos derivados de la experimentación combinatoria no puede llevarse a cabo con tratamientos estadísticos clásicos debido al

gran número de datos y su complejidad. Las técnicas **data-mining** (minería de datos) son adecuadas para el análisis de estos resultados experimentales, siendo las más empleadas las que se muestran a continuación:

- ✓ **Árboles de decisión:** Son estructuras arbóreas que representan un conjunto de decisiones, las cuales generan reglas para la clasificación de un conjunto de datos.
- ✓ **Algoritmos genéticos:** Son técnicas de automatización que usan un proceso similar a la combinación genética, mutación y selección natural en un diseño basado en la teoría de la evolución de Darwin.
- ✓ **Redes neuronales:** Son herramientas de análisis útiles para modelar los datos derivados de la experimentación combinatoria en catálisis heterogénea. Son sistemas matemáticos complejos capaces de encontrar relaciones no lineales en espacios experimentales multidimensionales, dando como resultado un modelo empírico que puede predecir la representación experimental correspondiente a un vector de entrada de datos.^[182]

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.

El principal objetivo de esta tesis es la obtención de nuevos materiales microporosos (principalmente zeolitas) y ampliar el rango de composición de alguno ya existente con características estructurales interesantes para su aplicación en procesos industriales, haciendo uso de técnicas de síntesis y caracterización de alta capacidad y de tratamiento de datos aplicadas a la síntesis de materiales.

Para obtener materiales microporosos, como las zeolitas, se requieren agentes directores de estructura (ADEs), que son materiales y/o cationes orgánicos que rellenan y forman el sistema de canales y/o cavidades presente en cada estructura.

Para la realización de esta tesis doctoral, se sintetizarán cuatro familias de agentes directores de estructura, formadas por cationes tetraalquilamonio cuaternarios. En cada familia de ADEs se aumentarán el tamaño y el volumen del agente para poder realizar un estudio sobre cómo afecta este aumento sobre el tipo de zeolita que cristaliza.

Obtenidos y caracterizados los agentes directores de estructura, se procederá a la síntesis hidrotérmica de zeolitas. Teniendo en cuenta la importancia de cada una de las variables que influyen sobre este proceso sintético (reactivos, temperatura y tiempo de cristalización) e intentando cubrir el mayor rango posible de composición, se realizará un diseño factorial de experimentos para cada uno de los ADEs.

Finalmente, tras la realización de los experimentos anteriores, se llevará a cabo una caracterización exhaustiva de los materiales de interés obtenidos, así como su determinación estructural en el caso de que nos encontremos ante nuevos materiales.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

Para poder llevar a cabo el procedimiento experimental de esta tesis doctoral, se ha hecho uso del **sistema robotizado CRO**, diseñado en el propio Instituto de Tecnología Química. Consta de un **brazo articulado** que permite la movilidad a lo largo del sistema de los viales de teflón (donde se preparan los geles de síntesis y tiene lugar su cristalización en condiciones hidrotermales); una **estación de agitación y evaporación** y otra **estación de dosificación**. Todo este dispositivo hace posible la realización de un proceso de síntesis de zeolitas de manera automatizada y en paralelo, pudiéndose preparar hasta 15 materiales zeolíticos simultáneamente.

Los componentes de los que consta el sistema CRO son los siguientes:

3.1.1. BRAZO ROBOTIZADO Y ESTACIONES.

El brazo robotizado y las estaciones del equipo presentan las siguientes características:

- ✓ **Brazo robotizado:** Es un brazo articulado comercial, de *Eshed Robotec*, modelo *SCORBOT-ER 4pc*. Permite realizar el transporte de los recipientes de síntesis de una estación a otra del sistema, así como el trasvase de líquidos o sólidos entre recipientes (**Figura 3.1**).

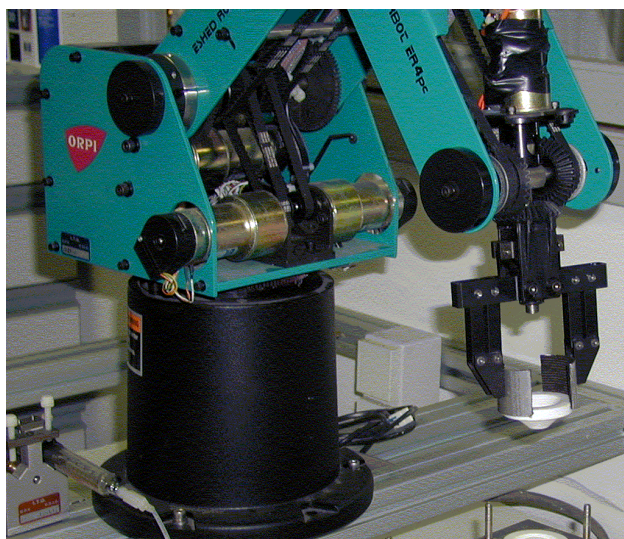


Figura 3.1. Brazo articulado robotizado empleado en el sistema.

Está constituido por una articulación vertical, con cinco articulaciones independientes, y una pinza que proporciona al robot seis grados de libertad. Todo esto permite al brazo orientarse arbitrariamente en un gran espacio de trabajo.

- ✓ **Estación de partida:** Está formada por una gradilla sobre la que inicialmente se sitúan los viales de teflón, y donde se depositan una vez se alcanza la composición de gel deseada. Consta de un bloque de aluminio y constituye el soporte del multiautoclave, que se introducirá en estufa para obtener los materiales. Presenta además quince huecos, donde se colocan los viales, y se cubre con una lámina de teflón, que hace de material sellante de los viales, y con otra lámina de acero (**Figura 3.2**), ajustándose mediante tornillos.



Figura 3.2. Disposición del sistema robotizado.

- ✓ **Estación de agitación/evaporación:** Permite la agitación de los geles en formación mediante agitación magnética, así como el control independiente del movimiento rotatorio de un agitador magnético teflonado en el interior de cada uno de los viales (**Figura 3.3**).



Figura 3.3. Estación de agitación/evaporación.

La estación permite la evaporación de los disolventes (en este caso, agua) de los geles, hasta que se alcanza la composición deseada. Para acelerar la evaporación, se incorpora al sistema una lámpara de infrarrojos que aporta el calor suficiente para que la evaporación sea eficiente y que no afecte al resto de los componentes del gel. También se hace pasar una corriente de aire con flujo paralelo a la superficie de la estación, que se genera con los motores de la parte electrónica de la estación. Para ello se ha colocado un deflector, que permite que la corriente de aire convectivo se dirija sobre los viales en los que se están evaporando.

La estación está formada por varias capas: una primera constituida por quince agitadores magnéticos individuales, a continuación una lámina protectora de plástico, y, por último, una cubierta de aluminio que actúa de soporte para los viales (**Figuras 3.4 y 3.5**).

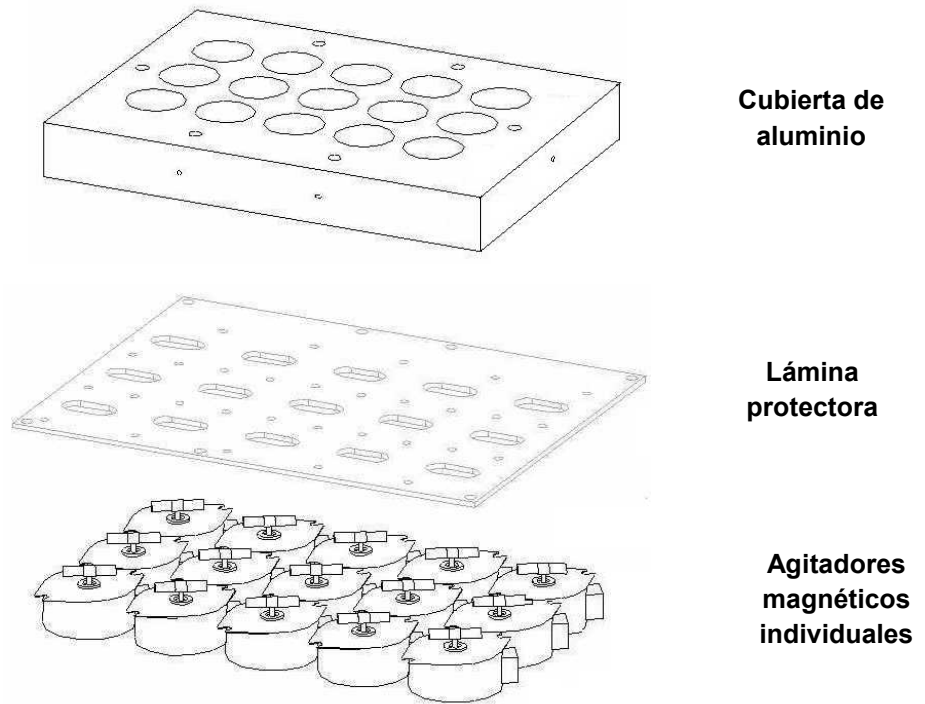


Figura 3.4. Componentes de la estación de agitación/evaporación.

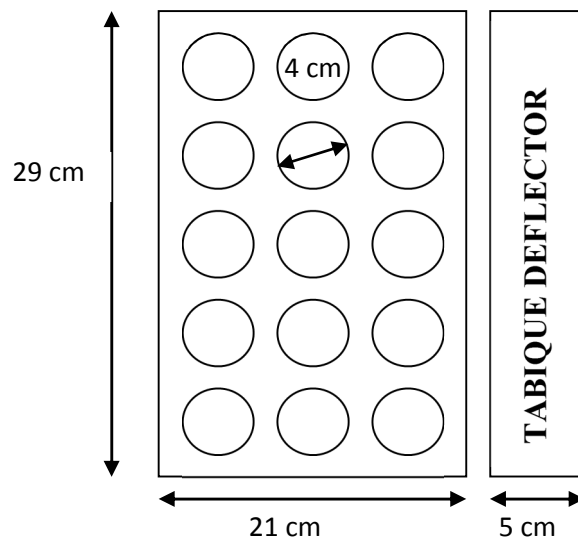


Figura 3.5. Dimensiones de la estación de agitación/evaporación.

- ✓ **Estación de sólidos:** Se sitúa encima del brazo robotizado, y para poder alcanzarla, el brazo se levanta de manera vertical hasta llegar a los recipientes que contienen los sólidos. Los recipientes son de plástico, con

tapas de teflón agujereadas para poder realizar una correcta dosificación. La estación tiene capacidad para cuatro recipientes (**Figura 3.6**).

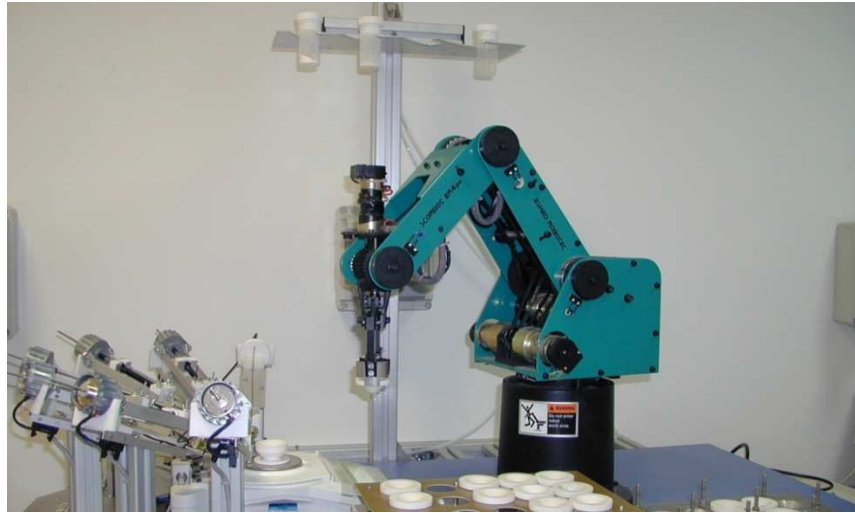


Figura 3.6. Estación de sólidos en la parte superior de la imagen.

En las figuras que aparecen a continuación (**Figuras 3.7 y 3.8**) podemos observar cómo se lleva a cabo la dosificación de los sólidos con el brazo robotizado: el brazo coge el recipiente del sólido que se desea, se acerca a la balanza y gira mientras se va añadiendo el sólido hasta conseguir el peso deseado. La dosificación tiene lugar a través de un movimiento giratorio y otro descendente, realizados lenta y conjuntamente.



Figura 3.7. Dosificación del sólido mediante el brazo robotizado.



Figura 3.8. Dosificación de un sólido en la estación de pesado.

- ✓ **Estación de pesado/dosificación de líquidos:** Consta de una balanza analítica con precisión de miligramo y de bombas perfusoras que contienen jeringas con reactivos líquidos. Se le ha acoplado una pieza de teflón que permite depositar los viales.

Los líquidos se dosifican empleando siete bombas perfusoras que disponen de jeringas, las cuales contienen las disoluciones necesarias para realizar la síntesis de los materiales. Existen dos tamaños de bomba perfusora, para jeringas con capacidad de 5 o 50 ml (**Figura 3.9**). En la parte inferior presentan un motor descompensado, el cual ejerce un efecto vibrador en la punta de las agujas para evitar que queden gotas en las mismas. Para dosificar las disoluciones, las perfusoras se mueven hacia la balanza mediante un pistón de aire comprimido y sólo dosificará la que contenga el líquido deseado.



Figura 3.9. Bombas perfusoras para las jeringas de 5 y 50 ml.

3.1.2. MULTIAUTOCLAVE.

El multiautoclave consta de un conjunto de recipientes, llamados autoclaves, formados por un material inerte capaz de soportar presión y temperaturas de hasta 200°C. Los viales son de teflón (**volumen de 3.5 ml**), se depositan sobre un soporte de aluminio y se sellan con una lámina de teflón. Finalmente, se realiza un sellado con una plancha de acero para conseguir hermeticidad y que el autoclave pueda agitarse en la estufa, sin riesgo de pérdida de los geles presentes en los viales (**Figura 3.10**).

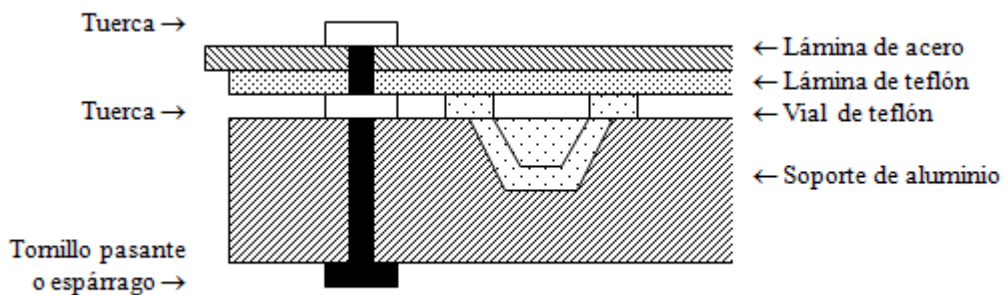


Figura 3.10. Detalle parcial lateral del multiautoclave.

El autoclave está constituido por los siguientes elementos:

- ✓ El **soporte** de los viales, que es la estación de partida y que está construido en aluminio con unas dimensiones de $21 \times 29 \times 3 \text{ cm}$. Consta de quince huecos para poder depositar los viales con un diámetro de 4 cm , distribuidos en 3 filas y 5 columnas. Presenta 12 tornillos pasantes para poder sellar los viales una vez finalizadas la dosificación y la evaporación.
- ✓ Los **viales de teflón**, con forma de plato y un volumen de 3.5 ml (**Figura 3.11**).

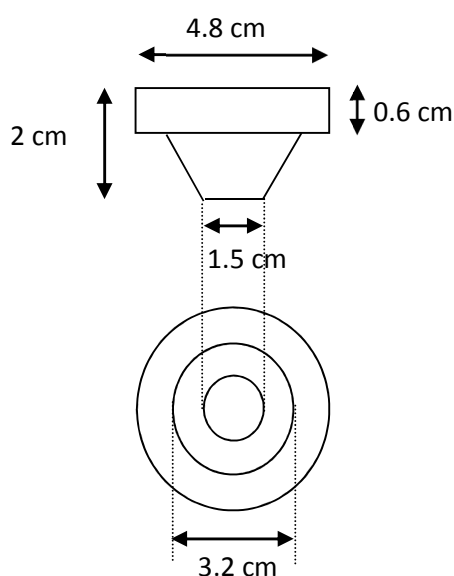


Figura 3.11. Dimensiones de un vial de teflón.

- ✓ Una **lámina de teflón**, que se emplea como material sellante. Acabadas la dosificación de los reactivos y la evaporación, los viales se tapan con esta lámina, que tiene unas dimensiones de $21 \times 29 \times 0.5 \text{ cm}$.
- ✓ Una **lámina de acero**, que se coloca sobre la lámina de teflón, para evitar que los viales fuguen. Tiene las mismas dimensiones que la lámina de teflón, es decir, $21 \times 29 \times 0.5 \text{ cm}$. Colocadas las láminas de teflón y de acero, se colocan unas arandelas de presión en los doce tornillos fijados al soporte, y se enroscan unas tuercas con un par determinado de 12 Nm , para así conseguir que el bloque se mantenga cerrado y a la vez evitar que se produzcan fugas. Si el par de presión fuese mayor se

acabarían deformando los viales, mientras que si fuese menor se producirían fugas en los autoclaves (**Figura 3.12**).

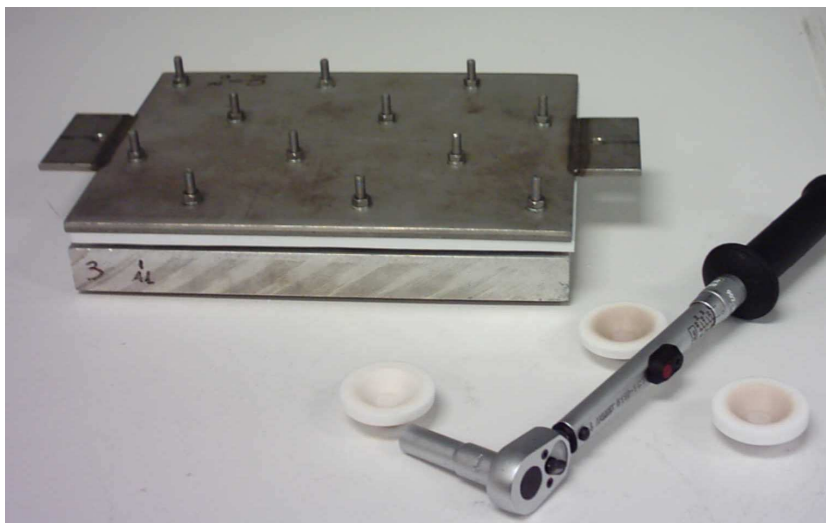


Figura 3.12. Multiautoclave completo.

3.2. SÍNTESIS.

Dividiremos este apartado en los procedimientos seguidos para llevar a cabo la síntesis de los agentes directores de estructura (ADEs) y los procedimientos empleados para la realización de la síntesis hidrotérmal de los materiales zeolíticos.

3.2.1. SÍNTESIS DE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA (ADEs).

Todos los agentes directores de estructura (ADEs) utilizados en esta tesis doctoral son cationes tetraalquilamonio cuaternarios, sintetizados vía alquilación de la amina de partida correspondiente con un haluro orgánico. Se utilizan en forma de hidróxido, intercambiándose el haluro obtenido con una resina de intercambio aniónico.

3.2.1.1. Método de síntesis.

En primer lugar se obtiene el haluro de amonio cuaternario correspondiente, tras lo cual se lleva a cabo una caracterización del mismo por análisis elemental de C, H y N y por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , para comprobar que el producto se

ha obtenido en forma pura. A continuación, intercambiaremos el haluro a forma hidróxida empleando una resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*).

El intercambio se realiza en agua Milli Q y se deja en agitación toda la noche, a continuación, se filtra y se lava la resina y valoramos la disolución obtenida con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador.

A continuación realizamos una descripción de la síntesis de cada uno de los compuestos orgánicos empleados a lo largo de esta tesis. Estos compuestos se dividen en 4 familias (**Figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16**).

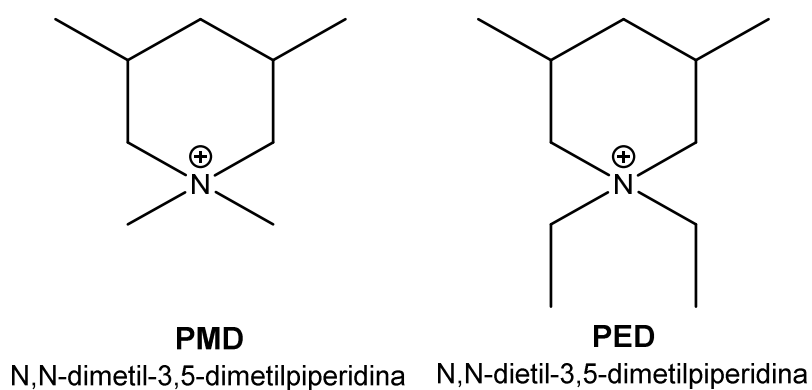


Figura 3.13. Familia derivada de la amina 3,5-dimetilpiperidina.

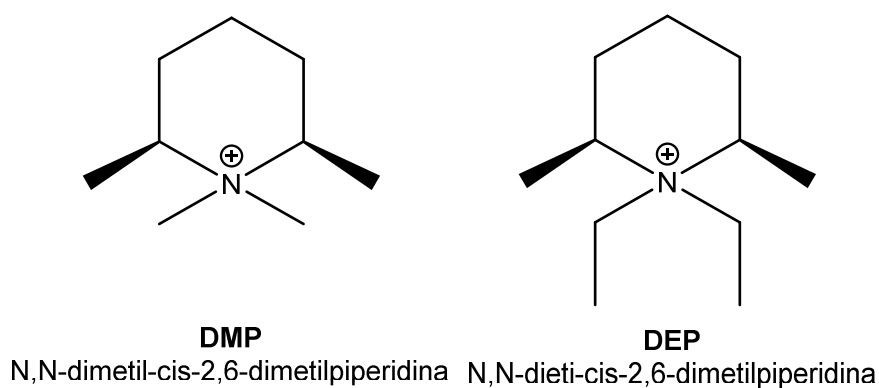
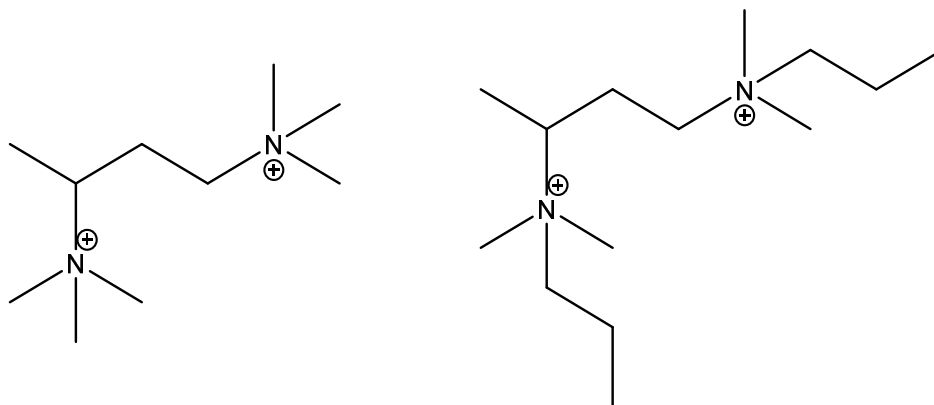
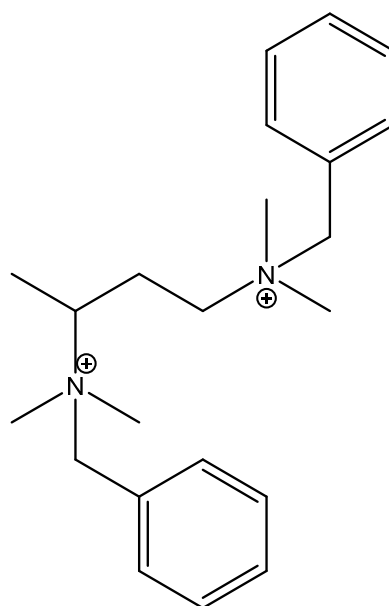


Figura 3.14. Familia derivada de la amina cis-2,6-dimetilpiperidina.



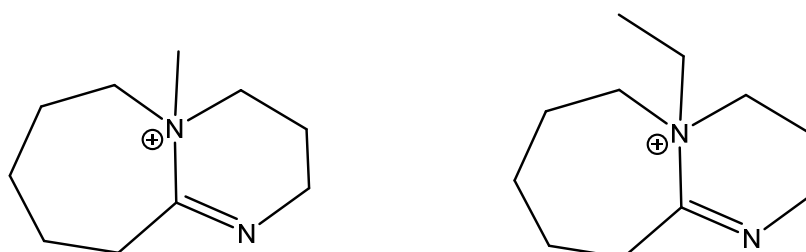
TIM
N,N,N,N',N'-hexametil-1,3-butanodiamina

TIMP
N,N'-dipropil-N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina



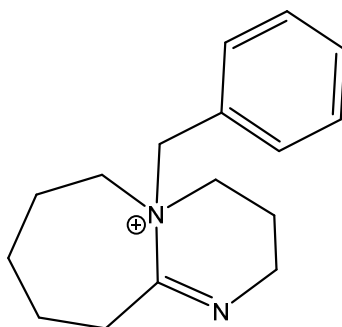
TIMB
N,N'-dibencil-N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina

Figura 3.15. Familia derivada de la amina N, N, N', N'-tetrametil-1,3-butanodiamina.



NELOI 1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno **NELOII**
1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

Figura 3.16. Familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno.



NELOB

1-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

Figura 3.16 (Continuación). Familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno.

3.2.1.1.1. Síntesis de la familia derivada de la amina 3,5-dimetilpiperidina.

✓ **PMD (N,N-dimetil-3,5-piperidina):**

Mezclamos 148.6 mmoles de 3,5-dimetilpiperidina con 150 ml de CHCl_3 , 148.6 mmoles de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y 297.2 mmoles de CH_3I . La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente y se vuelve a metilar a las 48 horas. Se filtra el KI formado así como el exceso de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. La solución que contiene el catión orgánico obtenido se concentra a vacío, precipitándose, por último, el producto con éter dietílico (93%).

138.2 mmoles del producto obtenido (37.20 g) se intercambian con 150 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 10.7% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 92\%$).

✓ **PED (N,N-dietil-3,5-piperidina):**

Se mezclan 134.6 mmoles de la amina de partida con 100 ml de EtOH, 134.6 mmoles de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y 269.2 mmoles de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. Mantenemos a reflujo y volvemos a etilar transcurridas 48 horas. La solución se evapora en un rotavapor para eliminar todo el disolvente, extraemos con 200 ml de CHCl_3 nuestro producto, filtramos el KI formado y el exceso de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, evaporamos de nuevo el disolvente y por último, precipitamos y purificamos el producto final (72%).

97 mmoles del producto obtenido (28.83 g) se intercambian con 100 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 11.2% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 93\%$).

3.2.1.1.2. Síntesis de la familia derivada de la amina cis-2,6-dimetilpiperidina.

✓ **DMP (*N,N*-dimetil-cis-2,6-piperidina):**

148.6 mmoles de cis-2,6-dimetilpiperidina se mezclan con 150 ml de CHCl_3 , 148.6 mmoles de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y 297.2 mmoles de CH_3I . Dejamos en agitación a temperatura ambiente y se vuelve a metilar a las 48 horas. Se filtra el KI formado y el exceso de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, se lava con CHCl_3 y la solución obtenida se concentra a vacío. Por último, el producto se purifica y precipita con éter dietílico (96%).

142.7 mmoles del producto obtenido (38.41 g) se intercambian con 160 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 9.5% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 93\%$).

✓ **DEP (*N,N*-dietil-cis-2,6-dimetilpiperidina):**

Se mezclan 134.6 mmoles de cis-2,6-dimetilpiperidina con 100 ml de EtOH, 134.6 mmoles de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y 269.2 mmoles de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. La mezcla se mantiene a reflujo y se etila de nuevo transcurridas 48 horas. La solución que contiene el catión orgánico se concentra a vacío para eliminar todo el disolvente. El producto se extrae con 200 ml de CHCl_3 , se filtra tanto el KI formado como el exceso de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y el disolvente se evapora de nuevo. Por último, precipitamos nuestro producto con éter dietílico (70%).

94.2 mmoles del producto obtenido (27.99 g) se intercambian con 100 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como

indicador. Se obtiene una disolución al 9.9% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 90\%$).

3.2.1.1.3. Síntesis de la familia derivada de la amina N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina.

✓ **TIM (N,N,N,N',N'-hexametil-1,3-butanodiamina):**

A una disolución de 50 mmoles de la amina N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina en MeOH (100 ml), se le añaden 150 mmoles de CH₃I. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. El dicatión orgánico obtenido se concentra a vacío y se precipita mediante la adición de éter dietílico (96%).

48.0 mmoles del producto obtenido (20.55 g) se intercambian con 110 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 10.9% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 92\%$).

✓ **TIMP (N,N'-dipropil-N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina):**

Una disolución en MeOH (100 ml) de la correspondiente amina (41.3 mmoles) y CH₃CH₂CH₂I (123.9 MMOLES), se mantiene a reflujo durante 7 días. Después de enfriar el sistema, el dicatión orgánico se concentra a vacío y se precipita adicionando éter (90%).

37.2 mmoles del producto obtenido (18.01 g) se intercambian con 85 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 14.1% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 91\%$).

✓ **TIMB (N,N'-dibencil-N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina):**

25 mmoles de la amina de partida en 50 ml de MeOH se mezclan con 55 mmoles de clorometilbenceno. Mantenemos a reflujo durante 7 días, tras lo cual el dicatión orgánico se concentra a vacío y es precipitado mediante la adición de éter (86%).

47.3 mmoles del producto obtenido (18.80 g) se intercambian con 100 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 17.8% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 91\%$).

3.2.1.1.4. Síntesis de la familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno.

✓ **NELO-I (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.]undec-7-eno):**

Partimos de 208 mmoles de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno, que se mezclan con 150 ml de éter dietílico y 416 mmoles de yoduro de metilo. La mezcla se deja en agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. El precipitado obtenido se lava con éter obteniéndose la sal cuaternaria (98%). 203.8 mmoles del producto obtenido (59.95 g) se intercambian con 250 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 14.5% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 92\%$).

✓ **NELO-II (1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.]undec-7-eno):**

159 mmoles de la amina 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno se mezclan con 150 ml de éter dietílico y 318 mmoles de yoduro de etilo, manteniéndose en agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Lavamos el precipitado obtenido con éter obteniendo la sal cuaternaria (96%).

152.6 mmoles del producto obtenido (47.03 g) se intercambian con 180 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 13.4% en peso ($\text{Rendimiento}_{\text{intercambio}} = 90\%$).

✓ **NELO-B (1-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.]undec-7-eno):**

Mezclamos 189.5 mmoles de la amina de partida con 200 ml de éter dietílico y 379 mmoles de cloruro de metilbenceno. Agitamos a temperatura ambiente durante 48 horas y lavamos el precipitado obtenido para conseguir la sal cuaternaria (92%).

174.3 mmoles del producto obtenido (64.55 g) se intercambian con 200 g de resina de intercambio aniónico (*Amberlite IRN-78 Supelco*). El intercambio se realiza en agua Milli Q, dejándose en agitación toda la noche. La resina se filtra y se lava. La disolución obtenida se valora con HCl 0.1 N, empleando fenolftaleína como indicador. Se obtiene una disolución al 14.8% en peso (Rendimiento_{intercambio} = 93%).

3.2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS.

3.2.2.1. Reactivos empleados.

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales zeolíticos de esta tesis, se ha hecho uso de los siguientes reactivos:

- ✓ Disoluciones acuosas de los ADEs intercambiados.
- ✓ SiO₂ coloidal (LUDOX AS-40), *Aldrich*.
- ✓ Tetraetilortosilicato (TEOS) (≥ 98 %), *Merck*.
- ✓ Óxido de Aluminio (Al₂O₃), *Condea*.
- ✓ Óxido de Germanio (GeO₂), *Aldrich*.
- ✓ Ácido Bórico (H₃BO₃) (≥ 99.5 %), *Aldrich* (También se emplea en disolución acuosa al 3.5 % en peso).
- ✓ Ácido Fluorhídrico (HF) (Disolución valorada ≈ 48 % en peso), *Aldrich*.
- ✓ Fluoruro Amónico (NH₄F) (≥ 98 %), *Aldrich* (También se emplea en disolución acuosa al 10% en peso).
- ✓ H₂O MilliQ (Millipore).

3.2.2.2. Condiciones de síntesis.

Seleccionados los reactivos anteriores, se procede a la preparación de los correspondientes geles de síntesis, cuyas composiciones se describirán a continuación. El protocolo que se ha seguido se muestra en la **Figura 3.17**.

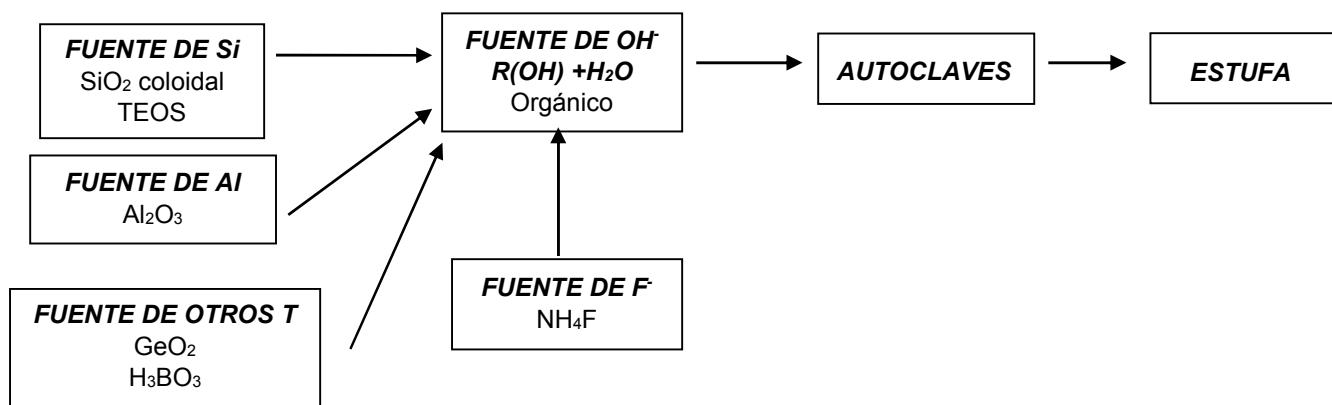


Figura 3.17. Protocolo de síntesis.

Los geles se han preparado en viales de teflón, con un volumen de 3.5 ml cada uno, que se depositan en la estación de agitación/evaporación, hasta alcanzar la composición deseada. A continuación, los viales se depositan sobre el soporte de aluminio del multiautoclave y se sellan con una lámina de teflón y otra plancha de acero para un sellado hermético. El multiautoclave se introduce en una estufa a una temperatura dada y durante un tiempo determinado, para que tenga lugar la cristalización de nuestros productos.

Transcurrido el tiempo necesario, los multiautoclaves se enfrían en un baño de agua; una vez frío, el contenido de los viales de teflón se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C, obteniéndose un producto sólido, que se caracteriza mediante difracción de rayos X (DRX), para determinar si han cristalizado una o varias fases. En algunos casos es necesario realizar una calcinación de la muestra para eliminar el ADE que queda ocluido en su interior y poder continuar con la caracterización; para ello se suelen seguir rampas de calcinación (**Figura 3.18**), en las que los tiempos y temperaturas pueden variar en función de la cantidad y retención del ADE en el interior de la estructura.

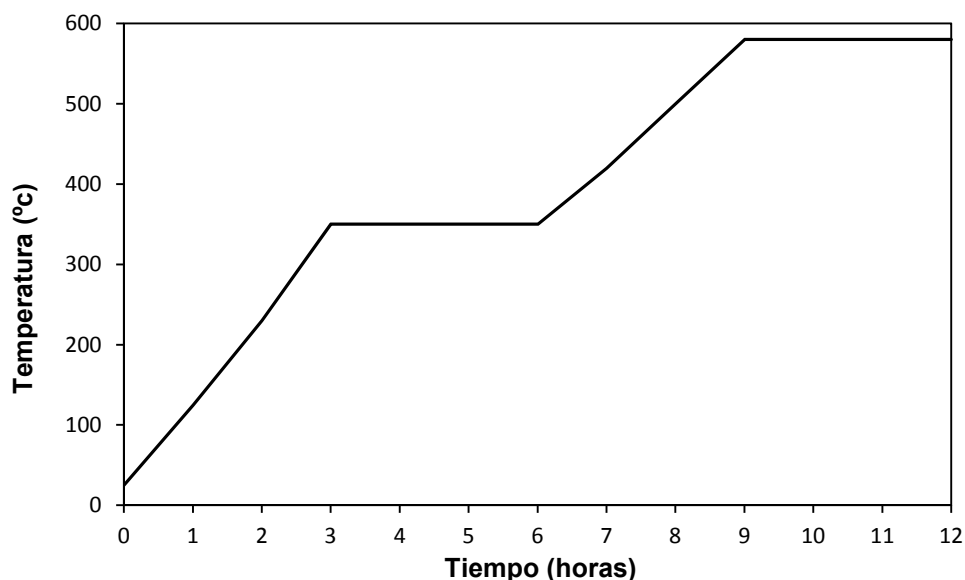


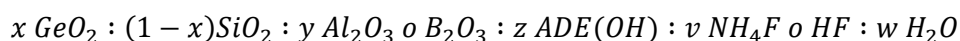
Figura 3.18. Rampa de temperatura de calcinación.

Después de cada experimento realizado, los viales de teflón deben lavarse con agua y jabón; a continuación, se lavan con una disolución acuosa de HF al 10% para eliminar completamente los restos de sílice que pudiesen quedar y que podrían actuar como una posible siembra en síntesis posteriores. Finalmente, los teflones se lavan de nuevo y se enjuagan con agua desionizada.

Una vez determinado el rango de composición en el que es posible la obtención del material de interés, se procede a realizar un escalado de estas síntesis mediante la utilización de autoclaves convencionales, consiguiendo de esta manera material suficiente para llevar a cabo una caracterización exhaustiva del mismo.

3.2.2.3. Diseño de experimentos.

Para llevar a cabo nuestros experimentos se ha fijado la composición del gel inicial mediante la variación de las siguientes relaciones molares: Si/Ge, Al/(Si+Ge), B/(Si+Ge), ADE/(Si+Ge), F/(Si+Ge) y H₂O/(Si+Ge), dando lugar a muestras con la siguiente fórmula molecular:



Teniendo en cuenta la importancia de cada una de las distintas variables e intentando cubrir todo el rango posible de composición, se realiza un diseño factorial de experimentos (**Tabla 3.1**) para cada agente director de estructura. Trabajaremos en medio básico y en medio fluoruro, en ausencia y en presencia de germanio en el medio de síntesis (permite dirigir hacia la formación de nuevas estructuras) e incluyendo la presencia de elementos trivalentes como aluminio y boro, por sus efectos tanto sobre la selectividad de fase como en las posibles propiedades catalíticas del material. Esto nos conduce a un total de 72 experimentos de partida para cada ADE.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Si/Ge	2	∞	2	
H ₂ O/(Si+Ge)	3	1	5	10
T ^{III} /(Si+Ge)	3	0	Al/(Si+Ge) = 0.03	B/(Si+Ge) = 0.03
ADE/(Si+Ge)	2	0.25	0.50	
F ⁻ /(Si+Ge)	3	0	0.25	0.50

Tabla 3.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos.

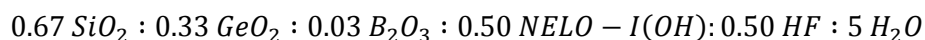
Aunque tanto la temperatura como el tiempo de cristalización son parámetros decisivos, consideramos 175°C y 14 días como condiciones iniciales, intentando asegurar la mayor formación posible de fases cristalinas. Si la aparición de fases densas fuese muy elevada, se variarán los valores de estos parámetros para obtener materiales más abiertos.

3.2.2.4. Ejemplos de síntesis de los materiales estudiados.

➤ *Síntesis de la zeolita SU-32:*

Sobre 10.420 g de TEOS ($\geq 98\%$) se adicionan 36.689 g de una disolución de hidróxido de 1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (17.4% peso). Se añaden 2.642 g de GeO₂ y 0.166 g de H₃BO₃. La mezcla se deja en agitación hasta que se forme una única fase y a continuación se deja evaporar la disolución para eliminar del medio el etanol generado durante el proceso de hidrólisis del TEOS y el agua que sobra.

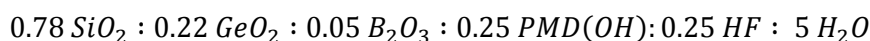
Después se añaden 1.563 g de una disolución de HF al 48% en peso, manteniendo en agitación y dejando evaporar la mezcla de reacción hasta que ésta alcance una composición final:



El gel se calienta a 175°C en estático y en dinámico durante 1 día en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es *SU-32*.

➤ *Síntesis de la zeolita ITQ-57:*

Sobre 15.039 g de LUDOX AS-40 se adicionan 42.741 g de una disolución de hidróxido de N,N-dimetil-3,5-piperidina (12.2% peso). Se añaden 2.990 g de GeO₂ y 0.470 g de H₃BO₃. Finalmente, se añaden 1.238 g de NH₄F (≥98%) y la mezcla se mantiene en agitación dejando evaporar hasta que alcance una composición final:

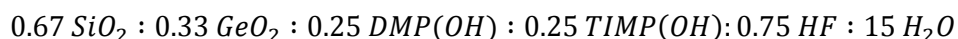


El gel se calienta a 175°C en estático durante 7 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es *ITQ-57*.

➤ *Síntesis de la zeolita ITQ-60:*

17.329 g de TEOS (≥98%) se adicionan a 89.128 g de una disolución de hidróxido de N,N-dimetil-cis-2,6-piperidina (5.6% peso) y 40.172 g de una disolución de hidróxido de N,N,N',N'-tetrapropil-N,N'-dimetil-1,3-butanodiamina (19.4% peso). Se añaden 4.345 g de GeO₂ y la mezcla se deja en agitación hasta que se forma una única fase. A continuación se deja evaporar la disolución para eliminar del medio el etanol generado durante el proceso de hidrólisis del TEOS, así como el agua que sobra.

Una vez que se ha comprobado que todo el etanol generado se ha evaporado, se añaden 4.700 g una disolución de HF al 48% en peso, manteniendo en agitación y dejando evaporar la mezcla de reacción hasta que ésta alcance una composición final:



El gel se calienta a 175°C en dinámico durante 7 días en autoclaves de acero con una funda interna de teflón. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es *ITQ-60*.

3.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA ITQ-43.

En el **Capítulo 4.4.2** se ha llevado a cabo un estudio de la actividad catalítica de la zeolita ITQ-43 sintetizada. La zeolita se ha empleado como catalizador ácido en dos reacciones de gran interés aplicado, la alquilación en fase líquida de benceno con propileno y el craqueo catalítico de hidrocarburos, dos procesos en los que se utilizan zeolitas como componentes activos de catalizadores comerciales. Su actividad catalítica se ha comparado con la de la zeolita Beta.

La alquilación de benceno con propeno para producir isopropilbenceno (cumeno) se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo automatizado, construido en acero inoxidable, a una presión de 35 bar, una temperatura de 125°C, y relación molar benceno/propeno de 3.5. Para obtener distintas conversiones iniciales se ha variado el tiempo de contacto en un intervalo de 0.02 a 0.11 h.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Constituye el mejor método para verificar la estructura de una zeolita, basándose en el hecho de que cada material cristalino tiene su propio patrón de DRX.

Además de identificar la fase que hemos obtenido, esta técnica permite determinar la cristalinidad de la muestra a partir de la intensidad de los picos de difracción, así como el porcentaje de cada fase presente en la mezcla,^[183] los cambios en el tamaño o la forma de la celda unidad a partir de los cambios en la posición de los picos y el tamaño medio del cristal a partir de la anchura de los picos empleando la ecuación de Scherrer:^[184]

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}}$$

donde L_{hkl} es la longitud del cristal en la dirección dada por el índice de Miller hkl , K es una constante que depende del método de medida de la anchura de pico (normalmente establecida en 0.9), λ es la longitud de onda, β_{hkl} es la anchura de pico hkl corregida por la ampliación instrumental y θ_{hkl} es un medio del ángulo de difracción.

Las medidas de DRX llevadas a cabo a lo largo de esta tesis doctoral se han realizado según el **método de polvo** en un difractómetro *Philips modelo X'Pert* de geometría *Bragg-Brentano*, que está equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu. El equipo de difracción consta además de una plataforma con movimiento en los ejes x-y-z, pudiéndose preparar múltiples muestras en paralelo en una placa, la cual se depositará sobre la plataforma móvil (**Figura 3.19**). Para estudios preliminares los tiempos de acumulación serán pequeños para determinar si están presentes una o varias fases cristalinas, mientras que se necesitarán tiempos mayores para poder llevar a cabo un análisis más exhaustivo del material.

Una vez realizados los estudios preliminares y comprobada la obtención de una fase de interés, se realizan nuevas medidas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro *CUBIX* de *PANalytical* equipado con un detector *PANalytical X'celerator*. Se usa radiación de rayos X de Cu $K\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utiliza una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5mm. El rango de medida es de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida además se realiza a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

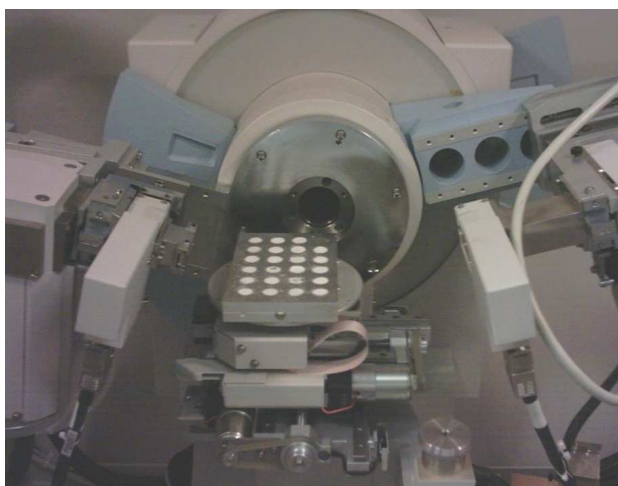


Figura 3.19. Plataforma x-y-z del difractómetro.

3.4.2. ANÁLISIS ELEMENTAL Y ANÁLISIS TÉRMICO.

3.4.2.1. Análisis Elemental.

Ésta es una técnica que permite determinar los porcentajes de C, H y N presentes en una muestra; en nuestro caso tanto en los agentes directores de estructura sintetizados, para así poder confirmar su fórmula molecular, con en los materiales obtenidos para determinar el contenido en ADE y confirmar que la estructura de éste se ha mantenido durante el proceso de síntesis hidrotermal.

Se trata de una técnica destructiva en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida (entre 2 y 4 mg), ésta es sometida a oxidación térmica entre 166 y 1800°C, en ambiente de O₂, consiguiéndose la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (carbono), H₂O (hidrógeno) y N₂ (nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados a un módulo de separación, donde tiene lugar la adsorción selectiva de CO₂ (columna de cobre) y H₂O (columna de plata), para ser separados y medidos a través de un detector de conductividad térmica de uno en uno; el primero en ser medido es el N₂, que no es retenido, produciéndose posteriormente la desorción térmica del CO₂, y por último, el H₂O. El equipo empleado para llevar a cabo este análisis es un analizador *Euro EA 3000 Elemental Analyzer (EuroVector)*.

3.4.2.2. Análisis Térmico.

Para las zeolitas, las estabilidades termal e hidrotermal son parámetros importantes: la eliminación térmica del agente director de estructura puede destruir la estructura de la red, por lo que a la hora de actuar como un catalizador la zeolita debe poder resistir la temperatura de calcinación, y se debe conservar la actividad y selectividad del material durante su regeneración a alta temperatura.^[184]

Para determinar las estabilidades termal e hidrotermal, se llevan a cabo tanto *análisis termogravimétricos (ATG)*, como *análisis térmicos diferenciales (ATD)*. Un ATG nos permite conocer los cambios de masa que experimenta un material al ser sometido a un calentamiento a temperatura programada; mientras que un ATD estudia la naturaleza del proceso asociado a estas pérdidas de masa, indicándonos la magnitud del proceso así como su naturaleza exotérmica o endotérmica.

Para realizar este tipo de análisis se emplea un equipo *Metler Toledo TGA/SDTA851e*. Se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20 y 1000°C, que es la temperatura a la que se ha eliminado por completo la materia orgánica que queda ocluida en el interior del material, y se utilizan de 5 a 10 mg de muestra. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min, realizándose los experimentos en corriente de aire (flujo de 20 ml/min).

3.4.3. ANÁLISIS QUÍMICO.

Este tipo de análisis permite la determinación de la composición química del material, es decir, nos permite conocer los elementos que componen la muestra y en qué concentración se encuentran. Aplicando esta técnica a nuestros materiales hemos determinado el contenido en silicio, germanio, aluminio y boro.

Para realizar las medidas es necesario disgregar las muestras con HF, HCl y HNO₃ concentrado (1 ml de cada uno en 50 ml de disolución) y realizar el análisis de la disolución obtenida. El aluminio y el germanio por espectroscopia de absorción atómica, mientras que el silicio y el boro por espectroscopia de emisión atómica *ICP (Inductively Coupled Plasma)*. Para estas medidas se ha utilizado un equipo *Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometer*.

3.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

3.4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que nos permite determinar tanto la distribución de forma y tamaño de los cristales que componen la muestra, así como la presencia en el material de impurezas o distintas fases.^[185] Este tipo de microscopía presenta muchas ventajas a la hora de caracterizar morfológicamente nuestros materiales, ya que puede aplicarse sin necesidad de una preparación especial de la muestra y las imágenes se pueden interpretar de una manera directa e intuitiva debido a la sensibilidad de la señal detectada.^[184] La preparación de la muestra es sencilla, tan sólo se ha de dispersar ésta sobre una cinta de carbono

adhesiva de doble cara adherida al portamuestras y metalizar la superficie con una fina capa de oro porque no es conductora.

El microscopio electrónico de barrido funciona en base a un haz de electrones que se focaliza a través de un sistema de lentes magnéticas^[186] y que interacciona con la muestra dando lugar a la producción de electrones de Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. A partir de la señal de los electrones secundarios y retrodispersados es posible visualizar, con una resolución de 5-15 nm, una imagen directa de la zona enfocada.

El microscopio empleado para obtener las imágenes de nuestros materiales es un microscopio *JEOL6300* con un sistema de microanálisis por energía dispersiva *OXFORD INSTRUMENTS LINKISIS*

3.4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

El microscopio de barrido de emisión de campo (FESEM), al igual que el SEM, es un instrumento que ofrece una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mayor. Presenta el mismo funcionamiento que un SEM convencional: se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que un monitor permite visualizar la información de interés en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02-5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especies no conductoras y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica a destacar de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente (*in lens*), los cuales se encuentran optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo.

El microscopio empleado es un *modelo ULTRA55* de la marca *ZEISS*, que consta de un detector de electrones secundarios *SE2*, un detector de electrones secundarios

in lens, un detector de electrones retrodispersados *AsB*, un detector de electrones retrodispersados *in lens EsB*, y un detector de energía dispersiva de Rayos X *EDS* (*OXFORD INSTRUMENTS*). La preparación de la muestra es igual que en el caso del SEM, pero con la diferencia de que en este caso la superficie de la muestra se metaliza con una fina capa de platino.

3.4.5. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN.

Uno de los métodos más empleados para la determinación del tamaño de poro y el área superficial es la fisisorción de N₂. A partir de las isothermas de adsorción y desorción de N₂ se pueden calcular el área superficial, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

Aunque existen muchos métodos para analizar los datos de fisisorción de N₂, el más usado es la ecuación del área superficial *BET* (Brunauer-Emmet-Teller),^[187] que se basa en dos hipótesis:

- ✓ La superficie del adsorbente es uniforme, pero no porosa. Esta hipótesis no se cumple en zeolitas, por lo que los valores que se obtengan serán indicativos, pero el tratamiento matemático está adaptado para que los valores sean reales.
- ✓ Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. Por tanto, esta ecuación no se ajusta a los datos experimentales y su uso se restringe a un rango de presiones relativas situado entre 0.05 y 0.35.^[183]

La ecuación *BET* se expresa como sigue:

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

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

Si se representa $P/V(P_0-P)$ frente a P/P_0 es posible obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa V_m , a partir de la cual conoceremos la superficie específica S_{BET} (m^2/g muestra).

También se puede recurrir al método t -plot^[188] para obtener información directa sobre el área específica y el volumen de microporo a partir de la adsorción de N_2 . Este método implica representar el volumen de N_2 adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa (t). El valor de t se obtiene a partir de la presión relativa, y representando el volumen de gas adsorbido frente a t , se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva, i , que nos proporciona el volumen de microporo a partir de esta ecuación:

$$V_{mp} \left(cm^3/g \right) = 0.001547 \times i$$

Para poder determinar el área y volumen de microporo, es necesario que las muestras sean sometidas a un tratamiento previo: se deben pastillar y tamizar para que presenten un tamaño de partícula entre 0.6 y 0.8 nm; a continuación, deben calcinarse, y por último, se tratan a 400°C y a vacío durante una noche, enfriándose a temperatura ambiente, para así poder determinar el peso exacto de muestra sobre el que se produce la adsorción de N_2 . El equipo empleado es un *ASAP 2420 Micromeritics*.

También es posible determinar el volumen, la distribución y el tamaño de microporo a partir de la isoterma de adsorción de Ar, empleando el método desarrollado por Horvarth y Kawazoe.^[189] Para poder aplicar este método las muestras, al igual que en el caso anterior, deben de pretratarse: calcinación y deshidratación a 400°C y vacío. Se emplea un equipo *ASAP 2020 Micromeritics*.

3.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares. Cuando ciertos núcleos atómicos (aquellos con un spin nuclear distinto de cero) se encuentran en presencia de un campo magnético externo, este campo aplicado produce un desdoblamiento de los niveles de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las

interacciones entre ambos. Así, la intensidad, la forma y la posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura, por lo que un análisis detallado proporciona valiosa información acerca de la estructura del compuesto que lo origina.

El parámetro más importante que se mide mediante resonancia magnética nuclear (RMN) es el desplazamiento químico, que es sensible a la coordinación estructural local, a las longitudes de enlace, a los ángulos de enlace, a la hibridación, a los núcleos vecino más próximos, etc.^[184] Otro parámetro de importancia es el acoplamiento J , que proporciona información detallada sobre la conectividad de los átomos en una molécula.

La técnica de RMN se puede aplicar tanto a muestras líquidas como a muestras sólidas. En el caso de los líquidos, el espectro muestra líneas nítidas, que corresponden a cada uno de los entornos del átomo, debido al rápido movimiento térmico de las moléculas, que hace que las distintas interacciones de spin nuclear se promedien; en cambio, para los sólidos la situación es diferente, la falta de movimiento molecular da lugar a amplias resonancias y el patrón espectral consta de líneas superpuestas, dificultando la resolución de los picos. En principio, hay tres mecanismos de ensanchamiento de líneas:^[190,191]

- ✓ **Acoplamiento dipolar:** surge de la interacción directa dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de los núcleos observados y de los núcleos vecinos. Es independiente del campo magnético aplicado. Puede ser homonuclear (interacción entre spines de núcleos iguales) y heteronuclear (interacción entre spines de núcleos diferentes).
- ✓ **Anisotropía de desplazamiento nuclear:** la magnitud del desplazamiento está determinada por las interacciones del núcleo con los electrones de alrededor y puede depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo. La variación en el desplazamiento químico que depende de la orientación se conoce como *anisotropía de desplazamiento químico*, y aumenta linealmente con la fuerza del campo magnético externo.
- ✓ **Interacciones cuadrupolares:** ocurre entre núcleos con un número cuántico de spin nuclear $I > 1/2$. Estos núcleos poseen un momento eléctrico cuadrupolar que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido. La interacción cuadrupolar puede alcanzar hasta

varios MHz y domina completamente el espectro para la mayoría de núcleos cuadrupolares.

Para conseguir espectros RMN de sólidos de alta resolución, es necesario eliminar o al menos reducir los fenómenos de ensanchamiento de línea anteriormente mencionados, y esto se puede conseguir haciendo uso de técnicas como el desacoplamiento dipolar, las secuencias de pulso múltiple, el giro de ángulo dinámico y la rotación de doble orientación, la espectroscopia RMN de campo cero, la espectroscopia RMN de nutación cuadrupolar y la espectroscopia bidimensional, que proporciona una gran cantidad de información sobre las conectividades entre átomos dentro de las estructuras moleculares, como las conectividades Si-O-Si en la red de la zeolita. Pero entre las técnicas más empleadas se encuentran:

- ✓ **Ángulo de giro mágico:** implica hacer rotar rápidamente la muestra en un ángulo de $\theta = 54^{\circ}44'$ en relación al eje del campo magnético externo. Las interacciones dipolares y las cuadrupolares de primer orden se eliminan, mientras que la anisotropía de desplazamiento químico se reduce a su valor isotrópico.^[192-194]
- ✓ **Polarización cruzada:** mejora la sensibilidad del espectro de los núcleos con baja abundancia natural, pero no afecta la resolución del espectro. Permite transferir la magnetización (o polarización) de especies abundantes (normalmente ^1H) a especies diluidas, que se encuentran bajo observación.

Entre las principales aplicaciones de la espectroscopia RMN en nuestro caso se encuentran:

- ✓ Distinción de entornos de silicio Q^n , donde n se refiere al número de átomos de silicio conectados, vía puentes de O, al Si central, Q (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3).^[195]
- ✓ Cálculo de la relación Si/Al en una muestra^[195] y llevar a cabo un estudio de los procesos de desaluminación a los que se puede someter el material.^[196]
- ✓ Determinación del ordenamiento (si lo hay) de silicio y aluminio en zeolitas, más allá de las restricciones de la regla de Loewenstein.^[196]
- ✓ Resolución de las posiciones cristalográficas del material objeto de estudio.^[80,197]

- ✓ Estudio in situ de las transformaciones catalíticas, es decir, investigar los mecanismos de las reacciones catalizadas por zeolitas.^[198]
- ✓ Investigar y caracterizar el grado de sustitución isomórfica de nuestro material.^[199]
- ✓ Estudiar las especies precursoras de las zeolitas (aniones silicato, aniones aluminosilicato) en disolución.^[200]

Los isótopos más importantes empleados para la espectroscopia RMN multinuclear de zeolitas son ^{29}Si , ^{27}Al , ^{19}F , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O , ^1H , ^{23}Na , ^{133}Cs , ^{129}Xe , ^{13}C , ^{15}N , entre otros.^[201] Se ha utilizado la espectroscopia de ^1H y ^{13}C RMN para caracterizar los ADEs; mientras que para caracterizar los materiales principalmente se han empleado RMN ^{29}Si , ^{27}Al y ^{19}F , ya que proporcionan abundante información sobre nuestros materiales:

- ✓ En el caso de **RMN ^{29}Si** se observa una relación entre la sensibilidad del desplazamiento químico de ^{29}Si y el entorno químico (el átomo T del enlace Si-O-T). Este entorno modifica la posición de la banda de resonancia, así como el ángulo de enlace Si-O-T y la longitud del enlace Si-O por lo que núcleos de silicio químicamente equivalentes pero cristalográficamente no equivalentes pueden tener diferentes desplazamientos químicos.
Los datos de desplazamiento químico de ^{29}Si proporcionan información del entorno local del tetraedro SiO_4 que forma la red de la zeolita.^[190]
- ✓ Mediante **RMN ^{27}Al** podemos distinguir entre el aluminio con una coordinación octaédrica, que es un aluminio extrarred, y el aluminio coordinado tetraédricamente, que es un aluminio de red. Los desplazamientos químicos de ^{27}Al del aluminio tetraédrico de la red en zeolitas cubre un rango relativamente pequeño de 55 a 68 ppm, mientras que el aluminio que no forma parte de la red con una coordinación octaédrica da lugar a señales sobre 0 ppm.^[191,202]
- ✓ Empleamos la espectroscopia de **RMN ^{19}F** podemos obtener información sobre el entorno del anión en la red. Normalmente, el F^- queda ocluido en la red, pudiéndose distinguir en el interior del tipo de caja en el que se encuentre, en función del desplazamiento químico.

Las medidas de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al y ^{19}F , llevadas a cabo en esta tesis doctoral, se realizaron utilizando giro de ángulo mágico (MAS/RMN) a temperatura ambiente en un espectrómetro *Bruker 300 Ultrashield™*.

***CAPÍTULO 4. FAMILIAS DE ADEs Y
EXPERIMENTOS INICIALES.***

4.1. INTRODUCCIÓN.

En el proceso de cristalización de las zeolitas, existe un elevado número de variables que ejercen una gran influencia y cuya interrelación dirigirá hacia la formación de una determinada estructura. Uno de los parámetros más importantes es el agente director de estructura (ADE), ya que es el encargado de llenar el volumen vacío que presentan este tipo de materiales.

Cada ADE tiene unas propiedades que pueden definir el tipo de estructura zeolítica que cristaliza en el medio de síntesis:

- ✓ **Geometría:** Es un parámetro decisivo porque las moléculas orgánicas lineales suelen dirigir hacia la formación de zeolitas con canales monodireccionales, mientras que moléculas ramificadas lo suelen hacer hacia zeolitas de canales multiporo o con cajas.
- ✓ **Tamaño:** Limita el tamaño de los poros en los que la molécula orgánica queda ocluida.
- ✓ **Relación carga/volumen (C/N):** Determina la densidad de carga de la red. Zones^[203] y Kubota^[204] realizaron una serie de estudios que permitieron determinar que los mejores ADEs son aquellos que presentan una relación C/N intermedia ($C/N^+ \rightarrow 11-16$), ya que son lo suficientemente solubles en H₂O y pueden interaccionar adecuadamente con la red de sílice más apolar.
- ✓ **Empaquetamiento en cajas y canales:** La disposición de los ADEs en el interior de las zeolitas y la interacción entre ellos son lo que determina la forma y el volumen de los canales y/o cavidades del sistema. También permite la compensación de las cargas, la determinación de la relación T^{IV}/T^{III} de la red y el incremento de la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-red sobre la metaestabilidad de la red vacía.^[205]

En esta tesis se han sintetizado varias familias de agentes directores de estructura (ADEs), de forma que modificando uno de los sustituyentes aumentamos su tamaño y disminuimos su polaridad, incrementando así la relación C/N. En todos los casos, estudiaremos el efecto que tienen estos cambios sobre la selectividad de fase.

El estudio de cada uno de los ADEs preparado comienza siguiéndose el diseño factorial de experimentos (**Tabla 4.1**) descrito en el apartado experimental (**Capítulo 3**)

de esta tesis, para así poder realizar un barrido inicial de condiciones de síntesis cubriendo el mayor rango posible de composición con un número razonable de experimentos.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	1	14		
Si/Ge	2	∞	2	
H ₂ O/(Si+Ge)	3	1	5	10
T ^{III} /(Si+Ge)	3	0	Al/(Si+Ge) = 0.03	B/(Si+Ge) = 0.03
ADE/(Si+Ge)	2	0.25	0.50	
F ^I /(Si+Ge)	3	0	0.25	0.50
T(°C)	1	175		

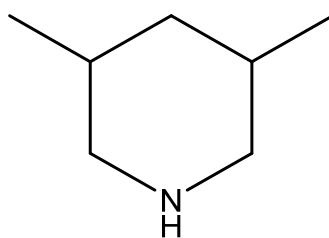
Tabla 4.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos.

4.2. FAMILIA DERIVADA DE 3,5-DIMETILPIPERIDINA.

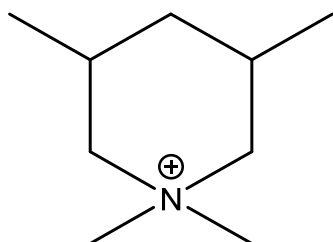
4.2.1. INTRODUCCIÓN.

En esta familia de agentes directores de estructura (ADEs) partimos de la amina 3,5-dimetilpiperidina, a partir de la cual sintetizamos los derivados metilado (**PMD** → *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) y etilado (**PED** → *N,N*-dietil-3,5-dimetilpiperidina) (**Figura 4.1**).

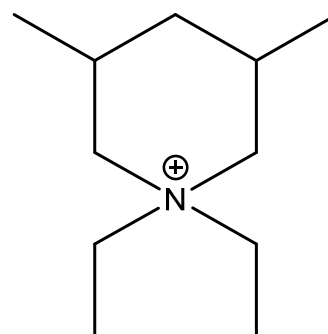
Ambos compuestos son monocatiónicos, con relaciones de C/N 9 para **PMD** y de 11 para **PED**.



3,5-dimetilpiperidina



PMD
(C/N)=9



PED
(C/N)=11

Figura 4.1. Estructuras de PMD y PED (Se mantiene la nomenclatura empleada en la tabla representada en el procedimiento experimental de esta tesis).

Previamente a este estudio, este tipo de moléculas orgánicas se han empleado como ADEs en una serie de trabajos,^[206,207] en los cuales se describe la síntesis de zeolitas con estructura tipo MEL como son ZSM-5 y ZSM-11.

Las moléculas *PMD* y *PED* muestran unas características adecuadas para ejercer como ADEs, por lo que decidimos realizar una serie de experimentos con ellas, intentando cubrir el mayor rango posible de condiciones de síntesis con un número razonable de experimentos.

4.2.2. PMD COMO ADE.

Los experimentos llevados a cabo (**Tabla 4.1**), utilizando *PMD* (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) (**Figura 4.2**), con unas condiciones generales de síntesis de 14 días y 175°C, han dado lugar a los diagramas de fases que se muestran en la **Figura 4.3**, en presencia de aniones hidróxido (OH⁻), y en la **Figura 4.4**, en presencia de aniones fluoruro (F⁻).

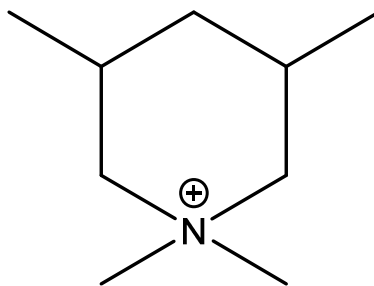


Figura 4.2. Representación de la molécula de PMD.

		PMD/(Si+Ge)=0,25				PMD/(Si+Ge)=0,50		
		F/(Si+Ge)=0				F/(Si+Ge)=0		
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo	
Octadecasil	
ZSM-5+Amorfo	
ZSM-5	

Figura 4.3. Diagrama de fases obtenido en medio OH⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.

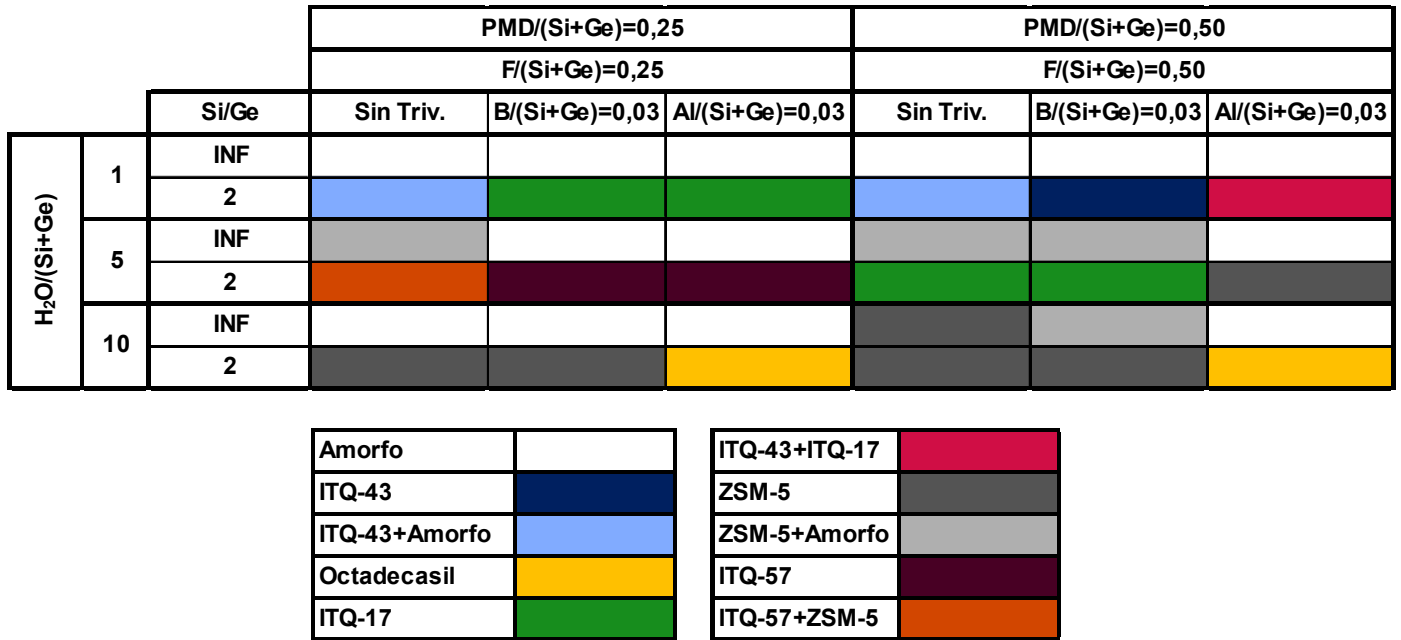


Figura 4.4. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

Destaca la formación de una nueva zeolita a la que se le ha denominado **ITQ-57**. Este material se caracteriza por el patrón de difracción de Rayos X que se muestra en la **Figura 4.5**.

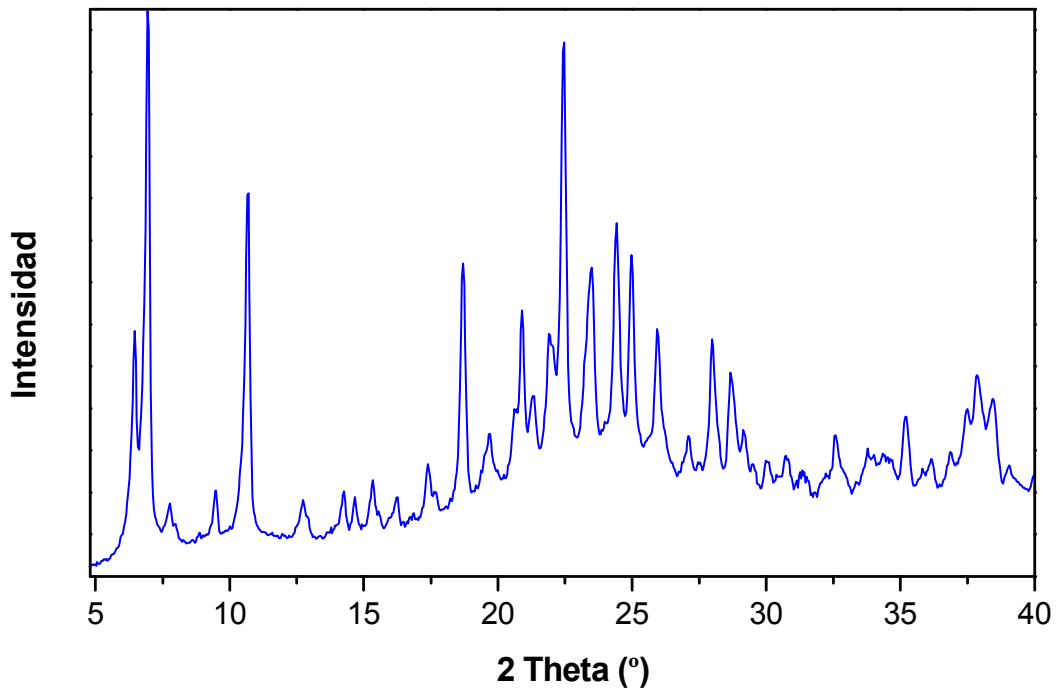


Figura 4.5. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-57.

Existe un rango de composición muy definido en el que se obtiene la zeolita *ITQ-57* empleando *PMD* como ADE. El material cristaliza, como silicogermanato, en medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes (aluminio y boro) y con bajas concentraciones de ADE y flúor ($(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.25$).

La reproducción y caracterización de este nuevo material se describirán en el **Capítulo 6** de esta tesis doctoral.

Además de la zeolita *ITQ-57*, se han obtenido otros materiales con este ADE. En **medio básico** únicamente se obtienen *Octadecasil*^[208] y *ZSM-5*,^[209] materiales ambos ampliamente conocidos y descritos. Sin embargo, en **medio fluoruro** además de estos dos materiales, se obtienen las zeolitas *ITQ-17* (*Polimorfo C de la zeolita Beta*)^[210] e *ITQ-43*.^[124]

La zeolita *ITQ-43*^[124] es un material de estructura muy abierta, con una densidad de red de 11.4 átomos tetraédricos por 1000 \AA^3 . El aspecto más característico de esta zeolita es la presencia de canales con forma de hoja de trébol, formados por anillos de 28 átomos T a lo largo del eje *c*, con un diámetro de poro de $21.9 \text{ \AA} \times 19.6 \text{ \AA}$ en su eje más largo (**Figura 4.6**), encontrándose por tanto en el rango del mesoporo. A su vez, este sistema mesoporos está conectado a través de canales de anillos de 12 miembros de $6.8 \text{ \AA} \times 6.1 \text{ \AA}$ a lo largo del eje *a* y dos conjuntos adicionales de canales de anillos de 12 miembros a lo largo de $(a+b)$ y $(a-b)$, que se encuentran relacionados por simetría y presentan unas aperturas de $7.8 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$.

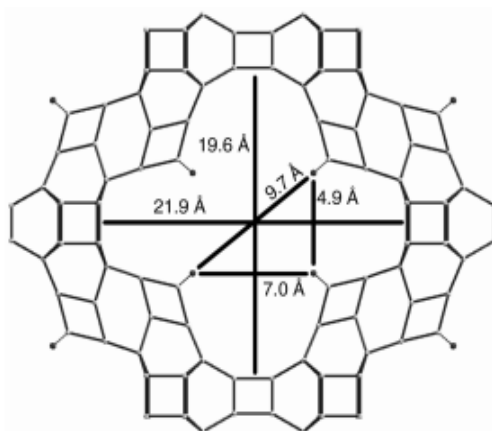


Figura 4.6. Canales con forma de hoja de trébol de la zeolita *ITQ-43*.^[124]

El método de síntesis descrito para este material implica emplear como ADE el hidróxido de (2'R, 6'S)- 2',6'-dimetilespiro[isoindolina-2,1'-piperidin]1'-io ($C_{15}H_{22}NOH$).^[124] En esta tesis se ha desarrollado un nuevo método para la formación del material utilizando una molécula orgánica más simple y de menos tamaño, como es *PMD* (**Figura 4.7**).

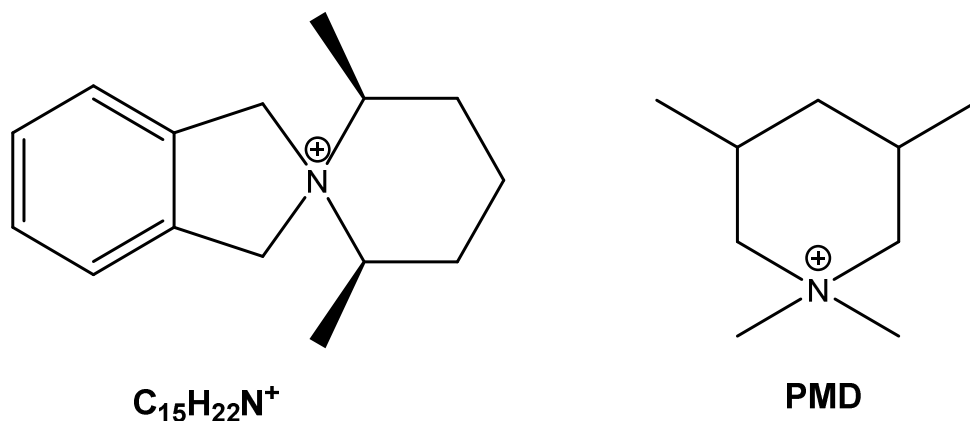


Figura 4.7. Representación de las moléculas $C_{15}H_{22}N^+$ y *PMD*.

Con *PMD* como ADE, hemos podido observar que la zeolita *ITQ-43* cristaliza como silicogermanato a partir de medios de síntesis muy concentrados que contienen aniones fluoruro. Además, el contenido en elementos trivalentes parece jugar un papel determinante en la obtención del material:

- ✓ Sin elementos trivalentes en el medio, la zeolita no se obtiene totalmente cristalina.
- ✓ Con boro y altos contenidos en ADE y flúor, la zeolita cristaliza pura; mientras que en presencia de aluminio se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-17* e *ITQ-43*.

Dada la influencia que parece tener el contenido en elementos trivalentes sobre la formación del material, hemos centrado la reproducción del mismo en ellos.

En ausencia de elementos trivalentes en el medio de síntesis, la zeolita *ITQ-43* obtenida no es totalmente cristalina. Por tanto, con el fin de intentar obtener el material con la mayor pureza y cristalinidad posible, seleccionamos un diseño de experimentos (**Tabla 4.2**) en el que tendremos en cuenta los contenidos en germanio, *PMD* y flúor, así como el tiempo de cristalización.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	1			
PMD/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
T(°C)	1	175			

Tabla 4.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos sin elementos trivalentes.

El diagrama de fases obtenido para este diseño de experimentos se muestra en la **Figura 4.8**.

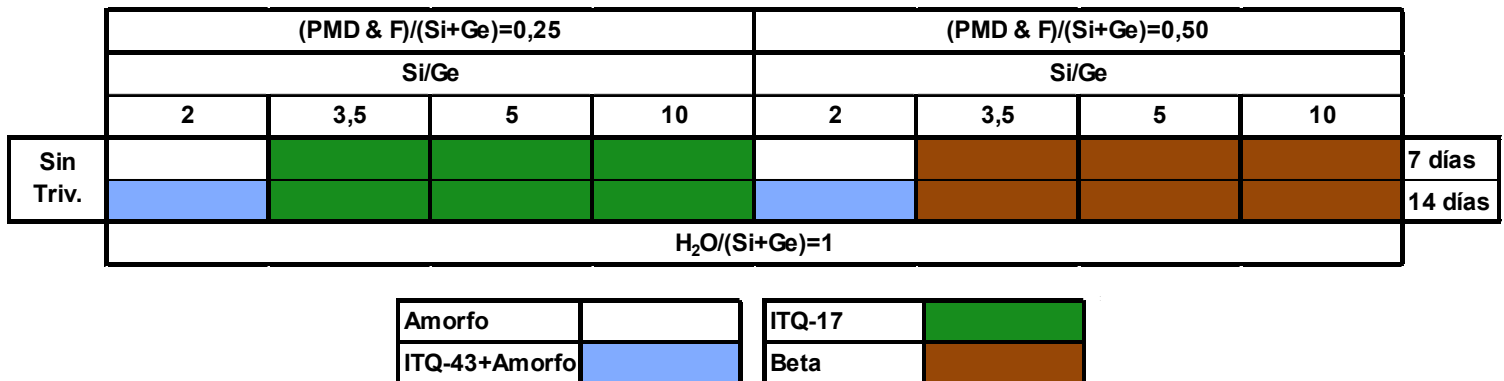


Figura 4.8. Diagrama de fases obtenido en ausencia de elementos trivalentes.

Observamos que, en las condiciones de síntesis seleccionadas, no hemos conseguido cristalizar la zeolita *ITQ-43* pura, ya que para relaciones de Si/Ge = 2 el material sigue sin ser completamente cristalino, y para bajos contenidos en Ge se obtienen mezclas con las zeolitas *ITQ-17* y *Beta*.

Con aluminio en el medio de síntesis (**Figura 4.4**), observamos la formación de mezclas de las zeolitas *ITQ-43* e *ITQ-17* a partir de geles muy concentrados y con altos contenidos en PMD y flúor. Decidimos intentar obtener pura la zeolita *Al-ITQ-43*, para lo cual seleccionamos un diseño factorial de experimentos (**Tabla 4.3**) en el que variamos relación Si/Ge, así como los contenidos en aluminio, ADE y flúor.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	1			
Al/(Si+Ge)	2	0.03	0.05		
PMD/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
T(°C)	1	175			

Tabla 4.3. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de Al.

Los resultados obtenidos tras la realización de los experimentos anteriores aparecen representados en las **Figuras 4.9** y **4.10**.

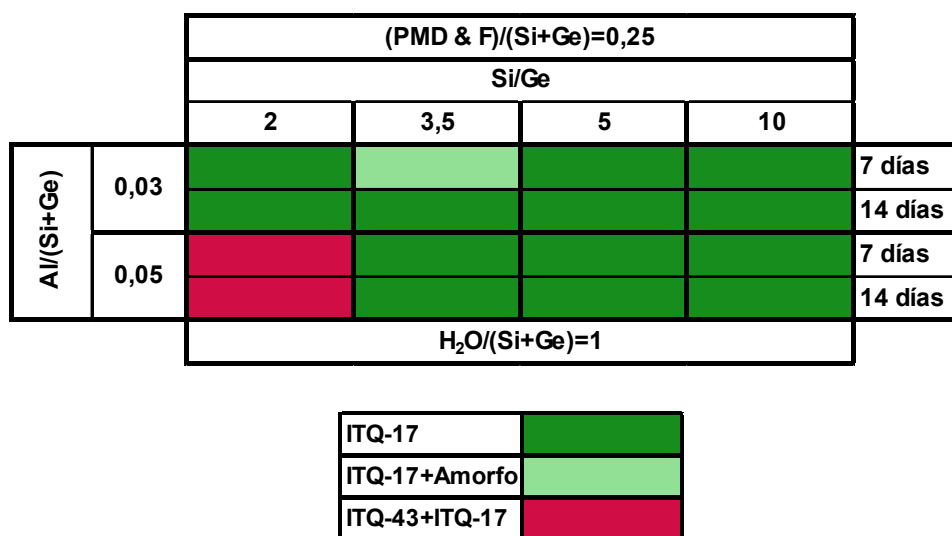


Figura 4.9. Diagrama de fases obtenido para $(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.25$.

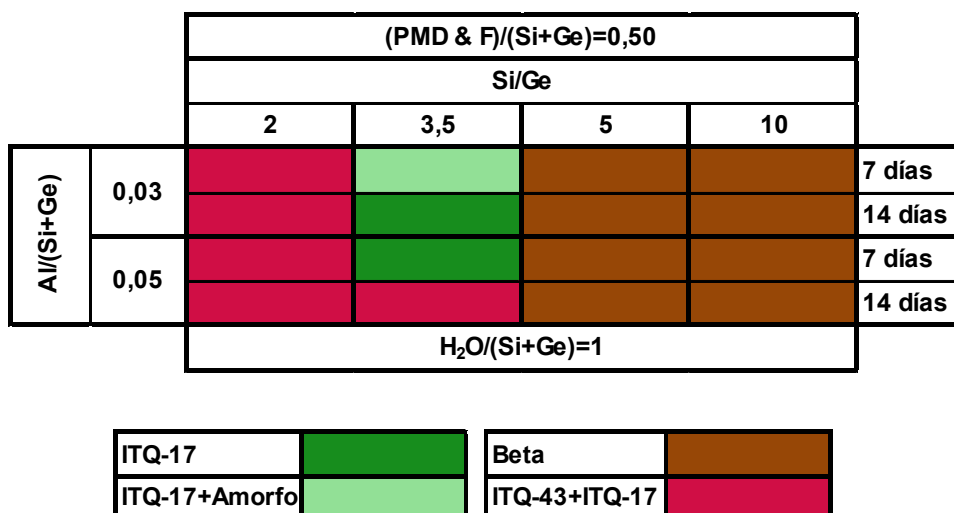


Figura 4.10. Diagrama de fases obtenido para (PMD & F)/(Si+Ge) = 0.50.

En estas condiciones de síntesis no conseguimos la cristalización de la zeolita *Al-ITQ-43* en forma pura. Para bajos contenidos en *PMD* y flúor (**Figura 4.9**), tiene lugar la formación de la zeolita *ITQ-17*. Por otro lado, si estos contenidos aumentan (**Figura 4.10**) y tenemos relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3.5 , obtenemos mezclas de las zeolitas *ITQ-43* e *ITQ-17*; mientras que para los menores contenidos en *Ge* ($Si/Ge = 5$ y 10) cristaliza la zeolita *Beta*.

Dados los resultados obtenidos, realizamos un nuevo intento por conseguir la formación de la zeolita *Al-ITQ-43*, repitiendo los experimentos anteriores en condiciones estáticas y dinámicas con la presencia de cristales de siembra. Sin embargo, sigue predominando en el medio de síntesis la cristalización de las zeolitas *ITQ-17* y *Beta*.

La presencia de boro en el medio de síntesis (**Figura 4.4**) ha permitido la obtención de la zeolita *ITQ-43* en forma pura a partir de geles muy concentrados con relaciones de $(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.50$.

Decidimos estudiar cómo afecta la variación del contenido en *B* presente en el medio sobre la formación del material, así como la de parámetros como germanio, *PMD* y flúor (**Tabla 4.4**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	1			
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05		
PMD/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
T(°C)	1	175			

Tabla 4.4. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de B.

Este diseño factorial de experimentos ha dado lugar a los diagramas de fases representados en las **Figuras 4.11** y **4.12**.

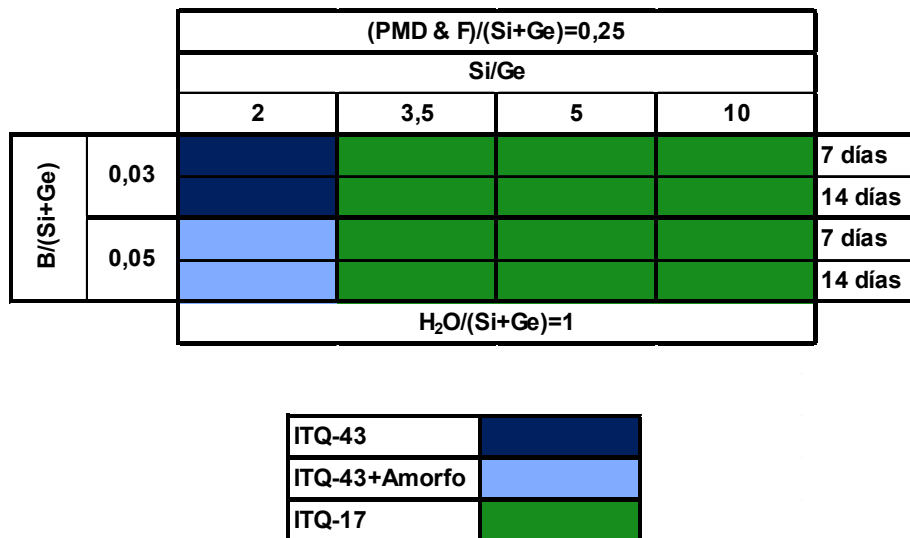


Figura 4.11. Diagrama de fases obtenido para $(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.25$.

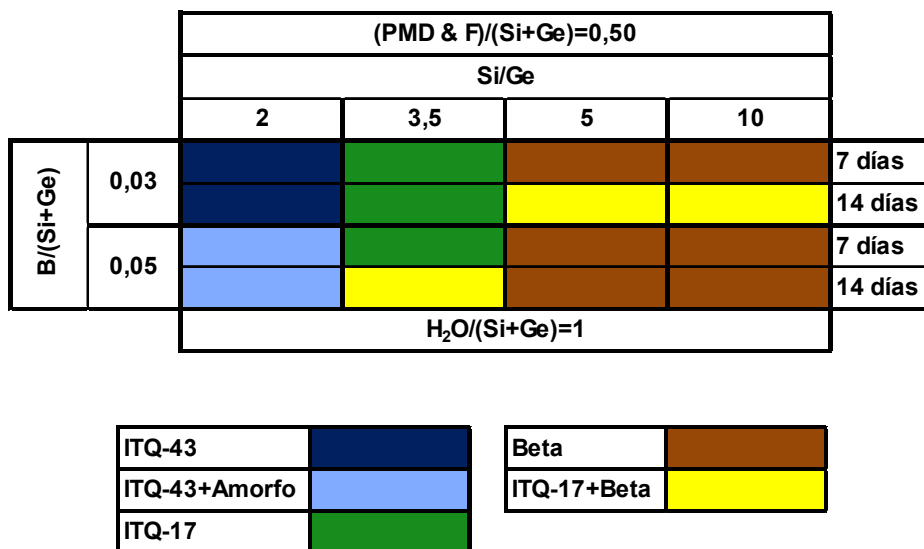


Figura 4.12. Diagrama de fases obtenido para $(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.50$.

Sólo con altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$) se favorece la formación de la zeolita *B-ITQ-43*: para relaciones de $B/(Si+Ge) = 0.03$ se obtiene pura, mientras que para relaciones de $B/(Si+Ge) = 0.05$, el material no es totalmente cristalino.

Para los contenidos más bajos en germanio ($Si/Ge = 3.5, 5$ y 10), tiene lugar la cristalización de la zeolita *Beta* o de la zeolita *ITQ-17*, tanto solas como en forma de mezclas.

Hemos comprobado que es posible la reproducción de la síntesis de la zeolita *B-ITQ-43*. Como a nivel industrial interesa sintetizar materiales zeolíticos con el menor contenido en germanio posible, intentamos aumentar la relación Si/Ge en la zeolita *B-ITQ-43* llevando a cabo los experimentos anteriores (**Tabla 4.4**) en condiciones estáticas y dinámicas; adicionando cristales de siembra, ya que pueden aumentar la velocidad de cristalización y dirigir la formación de la fase deseada, y trabajando a tres temperaturas de cristalización distintas ($175^{\circ}C, 150^{\circ}C, 135^{\circ}C$), pues ejercen una influencia sobre la nucleación y el crecimiento cristalino. A pesar de variar los parámetros anteriormente indicados y en las condiciones de síntesis seleccionadas, no hemos sido capaces de disminuir el contenido en germanio presente en la red del material.

En los experimentos llevados a cabo anteriormente para intentar reproducir la zeolita *ITQ-43*, hemos comprobado que, en las condiciones de síntesis seleccionadas, no se ha conseguido la cristalización de la zeolita *Al-ITQ-43*; por el contrario, en

presencia de boro sí ha sido posible la formación del material, aunque este elemento no se incorpora en gran medida a la red.

Desde el punto de vista catalítico es necesaria la incorporación de elementos como aluminio en la red, que generan centros ácidos de Brönsted en el material permitiendo su utilización en procesos catalíticos ácidos. Dado que el boro favorece la cristalización de *ITQ-43*, diseñamos una serie de experimentos (**Tabla 4.5**) donde, para intentar obtener *Al-ITQ-43*, combinamos aluminio y boro en el medio de síntesis, seleccionamos varios contenidos en germanio y llevamos a cabo la cristalización tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
t (días)	1	14				
Si/Ge	4	2	3.5	5	10	
H ₂ O/(Si+Ge)	1	1				
(Al & B)/(Si+Ge)	5	Al = 0.02 B = 0.02	Al = 0.03 B = 0.03	Al = 0.04 B = 0.03	Al = 0.05 B = 0.03	Al = 0.05 B = 0.05
PMD/(Si+Ge)	1	0.50				
F ⁻ /(Si+Ge)	1	0.50				
T(°C)	1	175				

Tabla 4.5. Variables y niveles seleccionados combinando Al y B.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.13**, para la cristalización llevada a cabo en condiciones estáticas, y en la **Figura 4.14**, para condiciones dinámicas.

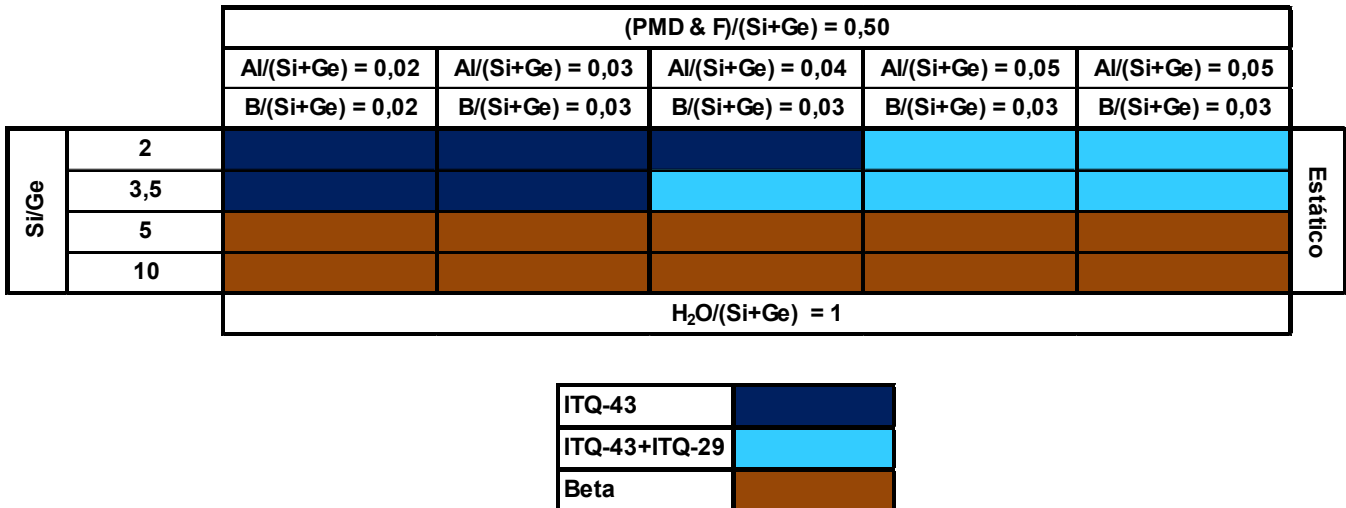


Figura 4.13. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

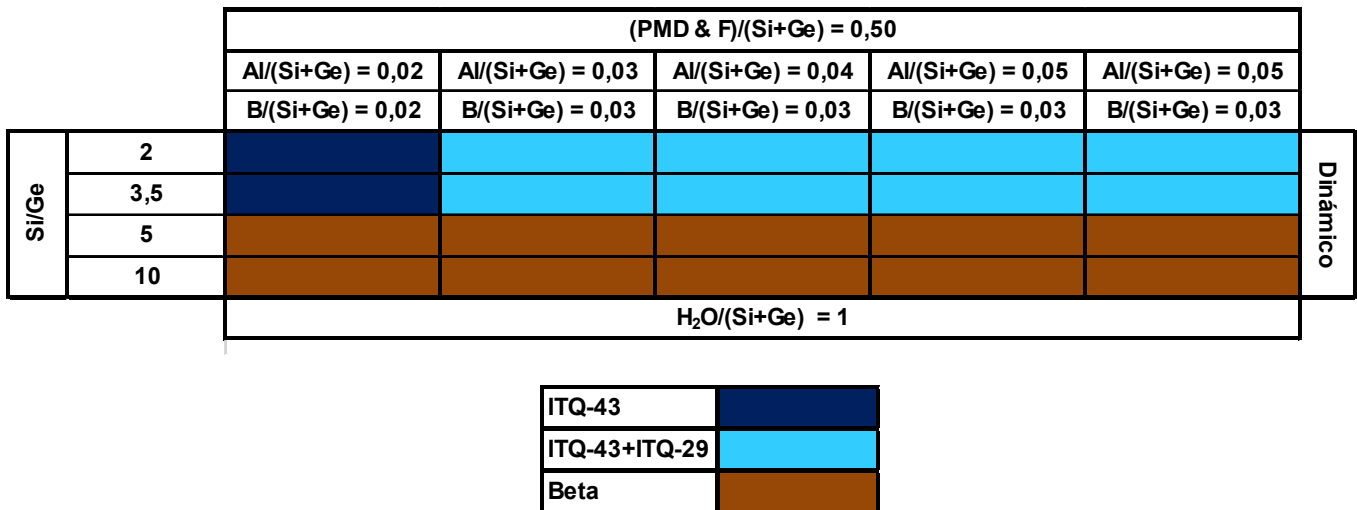


Figura 4.14. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Observamos que los contenidos más bajos en germanio ($Si/Ge = 5$ y 10), sólo dirigen hacia la formación de la zeolita *Beta*. Por otro lado, relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3.5 sí que favorecen la cristalización de *ITQ-43* combinando Al y B, aunque existen diferencias entre llevar a cabo la síntesis en condiciones estáticas y dinámicas:

- ✓ En **estático** es posible obtener el material puro para relaciones de $Al/(Si+Ge)$ y $B/(Si+Ge)$ comprendidas entre 0.02 y 0.04 . Mientras que para mayores contenidos en aluminio, se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-43* e *ITQ-29*.

- ✓ En **dinámico** sólo conseguimos obtener *ITQ-43* pura para bajos contenidos en aluminio y boro, ya que al aumentar estos contenidos comienza a cristalizar en el medio la zeolita *ITQ-29*.

De todos los experimentos llevados a cabo con *PMD* como ADE para intentar reproducir la síntesis de la zeolita *ITQ-43*, podemos determinar que es posible la cristalización del material tanto en presencia de boro como combinando aluminio y boro, a partir de medios de síntesis muy concentrados, con altos contenidos en ADE, flúor y germanio.

El patrón de difracción de Rayos X de la zeolita *ITQ-43* obtenida con *PMD* se muestra en la **Figura 4.15**.

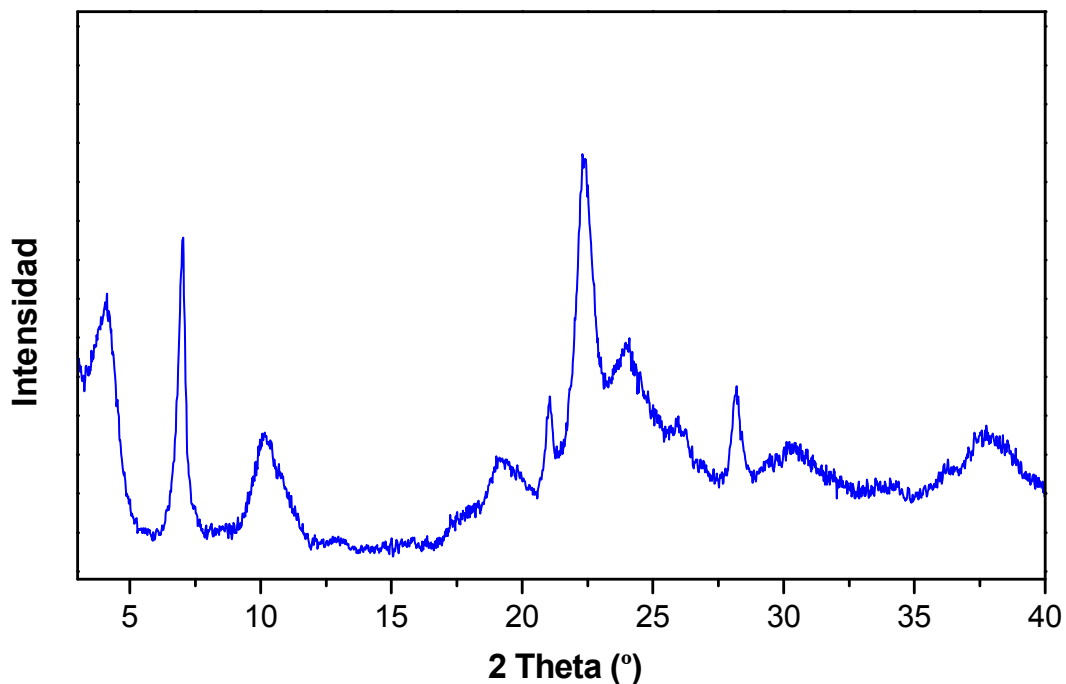


Figura 4.15. Patrón de difracción de RX de la zeolita *ITQ-43*.

Este material se caracteriza por presentar una elevada área *BET* (Brunauer-Emmet-Teller) de 666 m²/g (779 m²/g en el supuesto de que el material fuese pura sílice) y dos tipos de poro, con diámetros de 6.8 y 11 Å respectivamente.

Como se ha descrito anteriormente, con *PMD* como ADE, ha sido posible sintetizar la zeolita *ITQ-43* tanto con boro como combinado aluminio y boro, con varias relaciones de Si/Ge (**Tabla 4.6**).

Si/Ge _{gel}	Si/Ge _{muestra}	(Si+Ge)/B _{gel}	(Si+Ge)/B _{muestra}
2	3.4	33	125

Si/Ge _{gel}	Si/Ge _{muest.}	(Si+Ge)/Al _{gel}	(Si+Ge)/Al _{muest.}	(Si+Ge)/B _{gel}	(Si+Ge)/B _{muest.}
2	2.9	50	56	50	200
3.5	4.3	50	62	50	143
2	3.3	33	42	33	200
3.5	4.6	33	31	33	111
2	3.6	25	27	33	83

Tabla 4.6. Análisis Químicos de las muestras de ITQ-43 obtenidas.

A partir de los resultados obtenidos, podemos comprobar que el boro prácticamente no se incorpora a la red del material. Pero a pesar de esto, en los materiales obtenidos combinando aluminio y boro, si éste último no se encuentra en el medio de síntesis no es posible la formación de la zeolita *Al-ITQ-43*, por lo que parece ejercer un efecto director.

Por su parte, el aluminio sí que se incorpora a la red, tal y como observamos en los valores obtenidos en los análisis de los materiales y en el espectro de RMN de ²⁷Al (**Figura 4.16**) obtenido, donde aparece una banda de resonancia a un desplazamiento químico de $\delta = 50$ ppm, correspondiente a átomos de aluminio incorporados a la red cristalina con una coordinación tetraédrica.

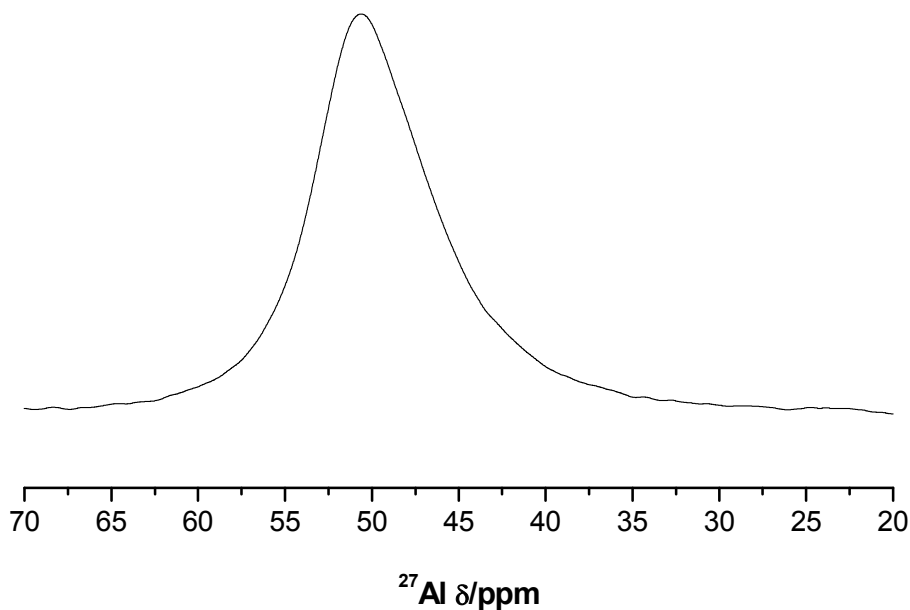


Figura 4.16. RMN de ^{27}Al obtenido para la zeolita ITQ-43.

La incorporación de aluminio coordinado tetraédricamente en la estructura de la zeolita *ITQ-43* genera centros ácidos Brönsted y permite su utilización como catalizador en reacciones catalizadas por este tipo de centros. La presencia de centros ácidos Brönsted se ha estudiado mediante espectroscopia de infrarrojos combinada con adsorción de CO a baja temperatura. El espectro base, obtenido tras calcinar la zeolita “in-situ” muestra dos bandas a 3745 y 3680 cm^{-1} que aparecen debido a la presencia de silanoles e hidroxilos ácidos, respectivamente. Al adsorber CO a bajas dosis aparece una banda única a 2176 cm^{-1} en la zona de vibración del carbonilo que aumenta de forma progresiva al hacerlo la concentración de la base (**Figura 4.17**). Esta banda se asigna a centros ácidos fuertes, que pueden ser Lewis o Brönsted. La presencia de una banda a 3380 cm^{-1} confirma la naturaleza Brönsted de los mismos (**Figura 4.18**). A dosificaciones mayores de CO aparecen otras bandas en la zona de vibración del carbonilo, a frecuencias de 2156 y 2143 cm^{-1} , asignadas a la interacción del CO con los Si-OH y a CO fisisorbido, respectivamente. La ausencia de bandas a frecuencias próximas a 2200 cm^{-1} indica la ausencia de centros Lewis asociados a especies de aluminio extra-red (**Figura 4.17**). Del estudio de acidez se puede concluir, por tanto, que la zeolita *ITQ-43* presenta acidez Brönsted.

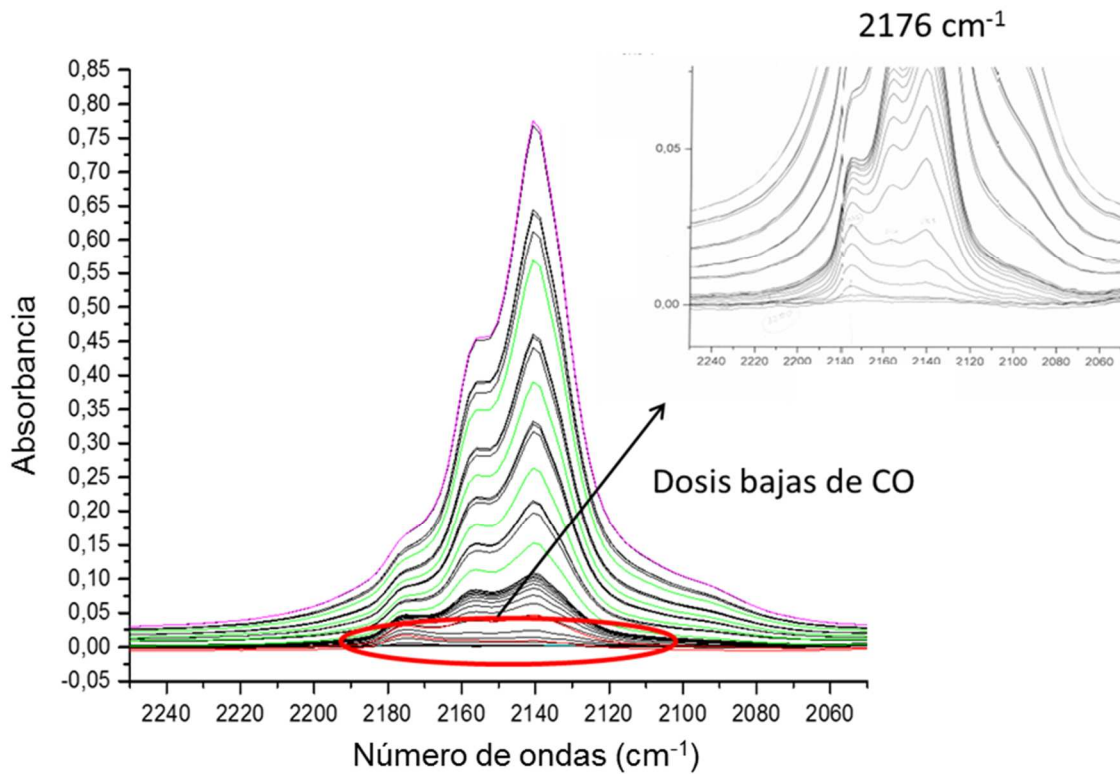


Figura 4.17. Espectro de IR de la zeolita ITQ-43 donde se muestra la zona de vibración C=O.

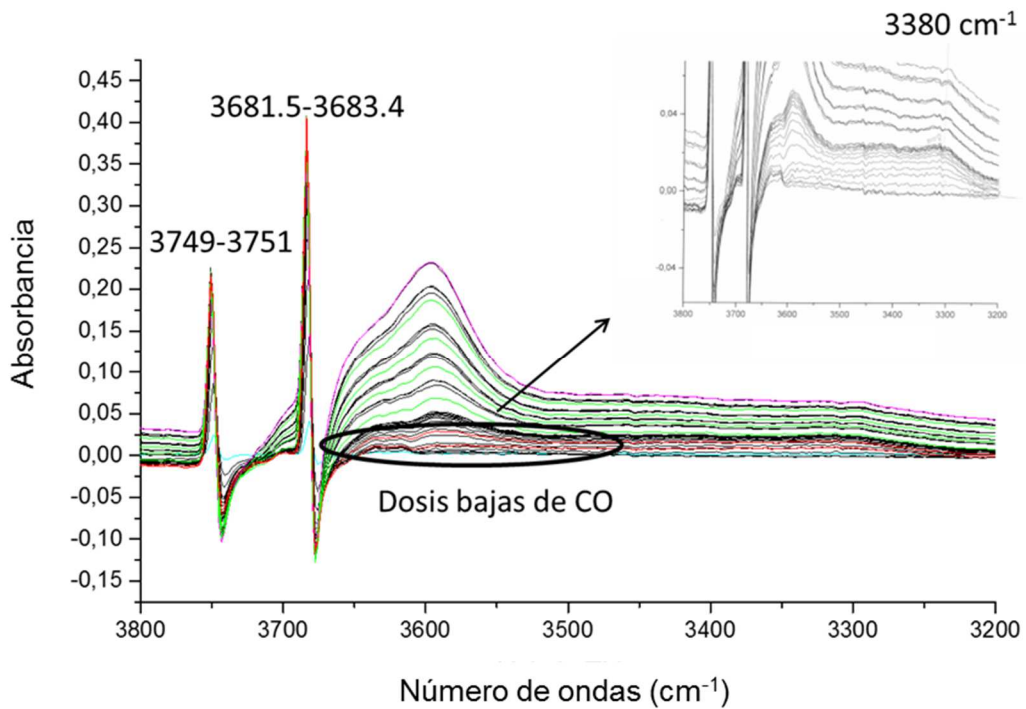


Figura 4.18. Espectro de IR de la zeolita ITQ-43 donde se muestra la zona de vibración O-H.

Realizada la caracterización de la zeolita *ITQ-43*, se procede a realizar un estudio de la misma como catalizador ácido en reacciones de interés industrial.

La zeolita *ITQ-43* (**Tabla 4.7**) se ha empleado como catalizador ácido en dos reacciones de gran interés aplicado, la alquilación en fase líquida de benceno con propileno y el craqueo catalítico de hidrocarburos, dos procesos en los que se utilizan zeolitas como componentes activos de catalizadores comerciales. Su actividad catalítica se ha comparado con la de la zeolita Beta.

	Si/Al	Área _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Área _{micro.} (m ² .g ⁻¹)	Área _{ext.} (m ² .g ⁻¹)	Vol _{micro.} (cm ³ .g ⁻¹)
BETA CP811	13	587	387	200	0.18
ITQ-43 EVDPM250a	42	666	311	354	0.15

Tabla 4.7. Comparativa de las propiedades texturales de las zeolitas Beta e *ITQ-43* utilizadas en el estudio catalítico.

En la alquilación de benceno con propeno para producir isopropilbenceno (cumeno), tal y como se puede ver en las **Figuras 4.19** y **4.20**, los centros ácidos de la zeolita *ITQ-43* son capaces de protonar el propeno, consiguiéndose valores de conversión de la olefina cercanas al 60% con selectividades a cumeno superiores al 80% a una velocidad espacial de 0.11 h. En estas condiciones la selectividad a productos de alquilación (cumeno, di- y tri-isopropilbenceno) es superior al 95%. Si se compara el comportamiento catalítico de la zeolita *ITQ-43* con el de una zeolita Beta comercial desaluminizada (*CP811* + *HNO*₃) hasta una relación Si/Al similar, se observa que la zeolita *ITQ-43* es menos activa y se desactiva a mayor velocidad. Esto puede ser debido a su menor densidad de centros ácidos, a la menor fuerza intrínseca de estos centros o a un menor efecto de confinamiento –pre-activación de los reactivos- en los canales extra-grandes de anillos de 28.

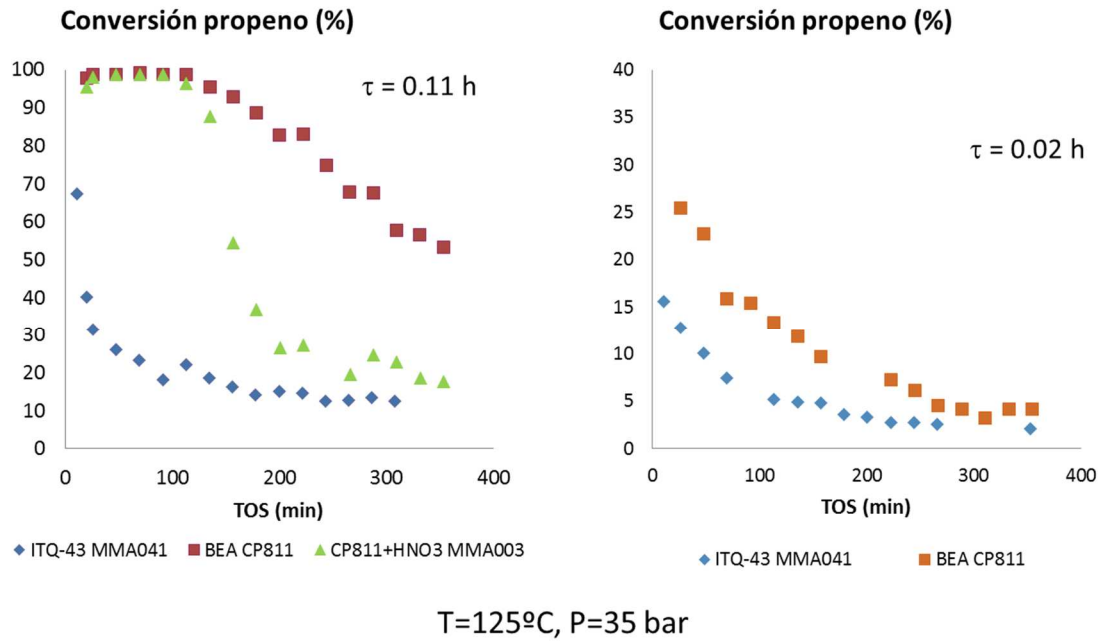


Figura 4.19. Gráficas correspondientes a la conversión de propileno.

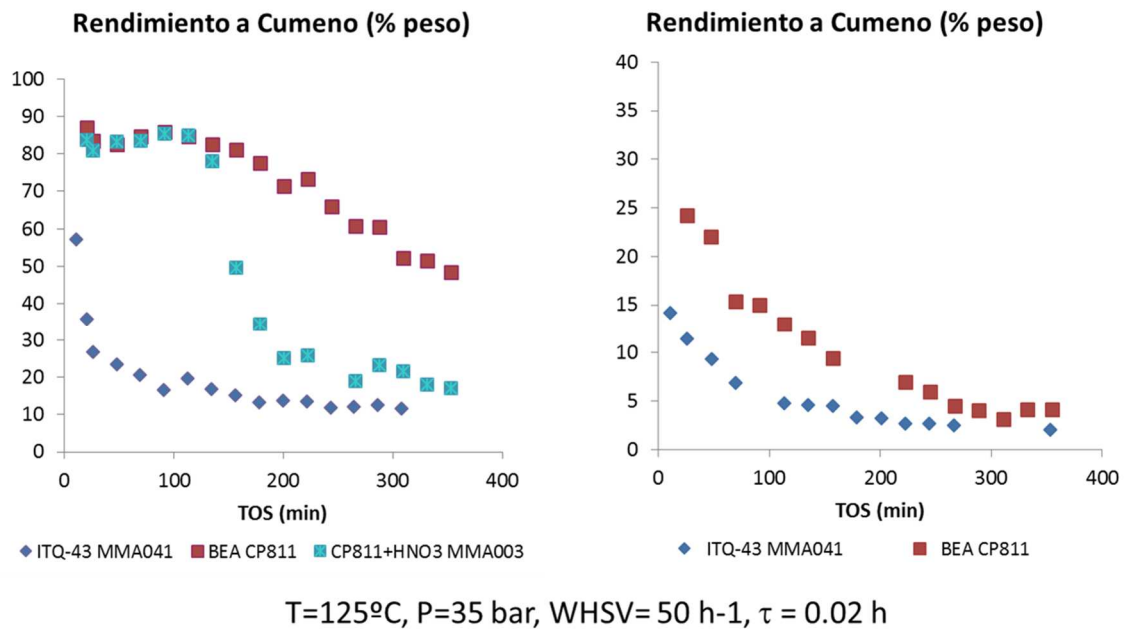
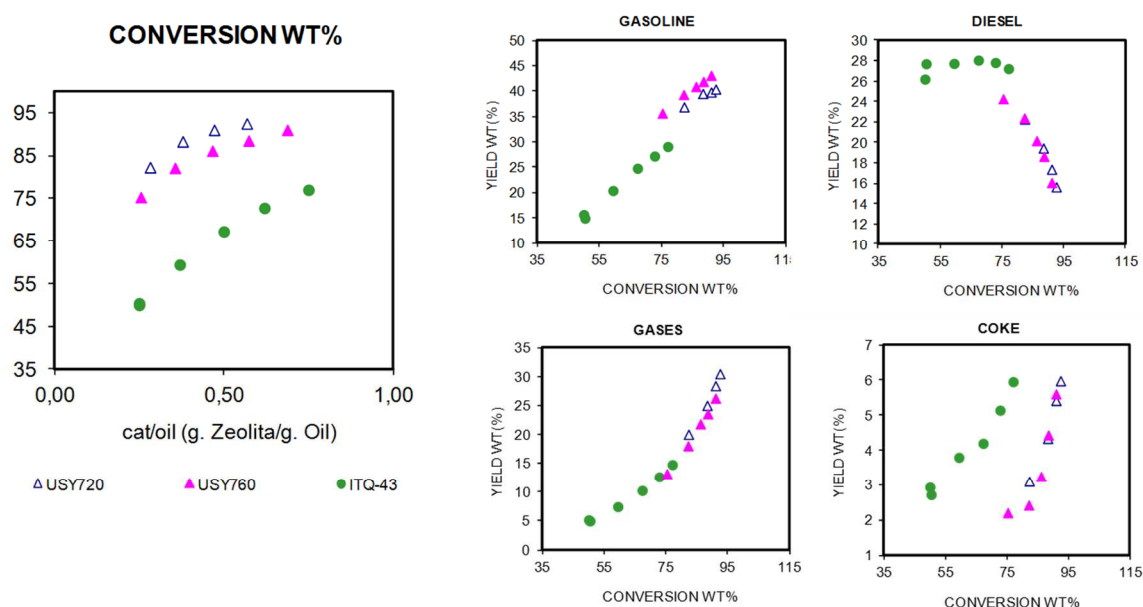


Figura 4.20. Gráficas correspondientes a los rendimientos a cumeno (%peso).

La estructura de la zeolita *ITQ-43* presenta canales delimitados por 28 tetraedros, cuyas dimensiones entran en la categoría de mesoporo, lo que le confiere un elevado grado de accesibilidad a los centros activos. Esto supone una gran ventaja

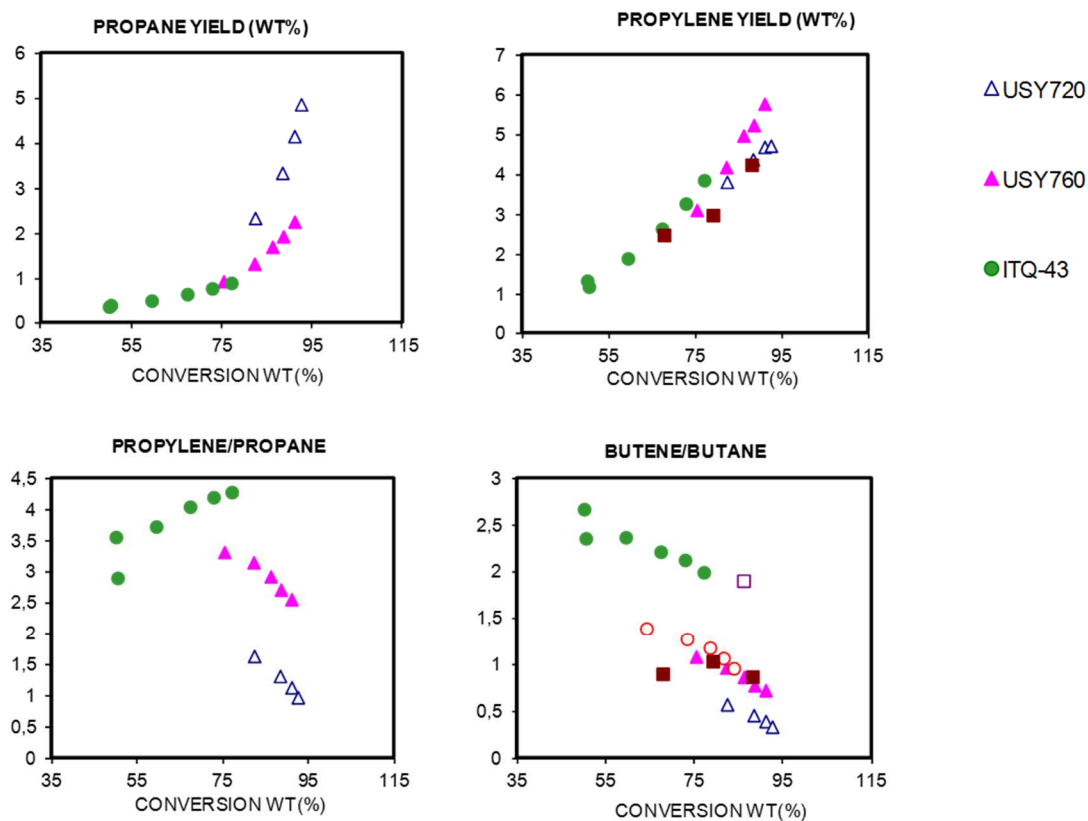
en reacciones en las que intervienen reactantes voluminosos, como puede ser la de craqueo catalítico de fracciones pesadas del petróleo.

En el craqueo de una fracción industrial de gasoil de vacío, la zeolita *ITQ-43* presenta elevada selectividad a combustibles líquidos, especialmente a diésel, y poca selectividad a gases, como se podría esperar de su estructura con canales extra-grandes (**Figuras 4.21 y 4.22 y Tabla 4.8**). Se puede destacar también la elevada selectividad a olefinas dentro de la fracción de gases licuados del petróleo (LPG, C3+C4). Al igual que en la reacción de alquilación, la actividad obtenida con la zeolita *ITQ-43* es inferior a la de otras zeolitas de referencia, en este caso dos USYs con distinto grado de desaluminización, y los motivos pueden ser los mismos, un menor número de centros ácidos, una menor fuerza intrínseca de estos centros o un efecto de confinamiento reducido en los canales extra-grandes. Sin embargo, estas propiedades ácidas son también las responsables de la elevada selectividad a diésel y a propileno, dos productos de gran demanda, especialmente en Europa.



Craqueo catalítico de un gasoil de vacío en MAT
 T=500°C, Patm, TOS=60 s, mcat=0.5 g

Figura 4.21. Gráficas correspondientes a la actividad y selectividad global de la reacción de alquilación.



Craqueo catalítico de un gasoil de vacío en MAT
 T=500°C, Patm, TOS=60 s, mcat=0.5 g

Figura 4.22. Gráficas correspondientes a la actividad y selectividad global de la fracción de gases licuados del petróleo (LPG).

	USY720	USY760	ITQ-43
CAT/OIL	0.17	0.25	0.69
GASES	13.98	12.96	13.74
GASOLINA	33.68	35.47	28.18
DIESEL	25.73	24.37	27.52
COKE1	1.61	2.20	5.56
C3=/C3	2.8	3.3	4.2
C4=/C4	0.9	1.1	2.1

Tabla 4.8. Rendimientos al 75% de conversión correspondientes a un craqueo catalítico de un gasoil en vacío en MAT, T = 500°C, Patm, TOS = 60 s, mcat = 0.5 g.

En resumen, se ha demostrado que al incorporar aluminio a la zeolita *ITQ-43* se obtiene un material con acidez Brønsted, capaz de llevar a cabo reacciones de alquilación de benceno con olefinas ligeras o craqueo de hidrocarburos. La actividad y selectividad obtenidas son consecuencia, no sólo de su estructura, sino también de sus propiedades ácidas.

4.2.3. PED COMO ADE.

A continuación, se utiliza el derivado etilado *PED* (*N,N*-dietil-3,5-dimetilpiperidina) (**Figura 4.23**), como agente director de estructura, en la realización de los experimentos representados en la **Tabla 4.1**.

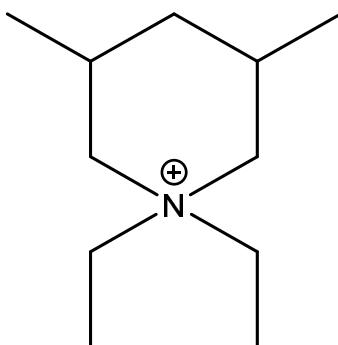


Figura 4.23. Representación de la molécula de *PED*.

Los resultados obtenidos, a una temperatura de 175°C y tras 14 días de cristalización, se muestran en la **Figura 4.24**, para los experimentos llevados a cabo en medio básico, y en la **Figura 4.25**, para los experimentos realizados en medio fluoruro.

		Si/Ge	PED/(Si+Ge)=0,25			PED/(Si+Ge)=0,50		
			F/(Si+Ge)=0			F/(Si+Ge)=0		
			Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo		ITQ-44+Amorfo	
GeO ₂ (C)		ZSM-11	
ITQ-15		ZSM-11+Amorfo	
ITQ-44		ITQ-44+ITQ-17	

Figura 4.24. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

		Si/Ge	PED/(Si+Ge)=0,25			PED/(Si+Ge)=0,50		
			F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50		
			Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo		ITQ-44	
ITQ-17		ZSM-11	
ITQ-7		ZSM-11+Amorfo	

Figura 4.25. Diagrama de fases obtenido en medio F⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.

La utilización de PED como agente director de estructura ha permitido la obtención de varios materiales, todos ellos conocidos, tanto en presencia de aniones hidróxido como en presencia de aniones fluoruro.

Todos los materiales, entre los que se encuentran las zeolitas ZSM-11,^[211] ITQ-7,^[84] ITQ-15,^[212] ITQ-17^[210] e ITQ-44,^[93] se obtienen principalmente en presencia de germanio en el medio de síntesis.

La zeolita ITQ-7^[84] se caracteriza por presentar un sistema bidimensional de canales grandes, con poros formados por anillos de 12 miembros.

Con PED como ADE, cristaliza en medio fluoruro, a partir de geles muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) que contienen germanio. Para bajos contenidos en ADE y flúor, el material se obtiene en presencia de aluminio y boro; mientras que si los contenidos anteriores se duplican, también es posible su formación en ausencia de elementos trivalentes.

La zeolita ITQ-15^[212] posee un sistema de poros bidireccional de anillos de 12 y 14 miembros, en el que ambos tipos de poros se cruzan. Inicialmente, este material se sintetizó con 1,3,3-trimetil-6-azonio-triciclo[3.2.1.4^{6,6}]dodecano como ADE.

Utilizando PED como agente director de estructura, esta zeolita cristaliza como silicogermanato. La formación tiene lugar en medio básico a partir de geles moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), tanto en presencia de boro como en ausencia de elementos trivalentes.

La zeolita ITQ-44^[93] (**Figura 4.26**) presenta un sistema tridimensional de canales, siendo éstos extra-grandes y rectos con aperturas circulares de 18 átomos T. Esta topología conduce a un diámetro de poro cristalográfico de 12.5 Å y a un sistema de canales de anillos de 12 en el plano a-b, con aperturas de 8.2 Å x 6.0 Å. Además de unidades de dobles anillos de 4 (DA4), este material contiene unidades de dobles anillos de 3 (DA3), que hasta el momento de su descubrimiento no se habían visto nunca en zeolitas sintetizadas. La densidad de red de la zeolita es de 10.9 átomos T por 1000 Å³.

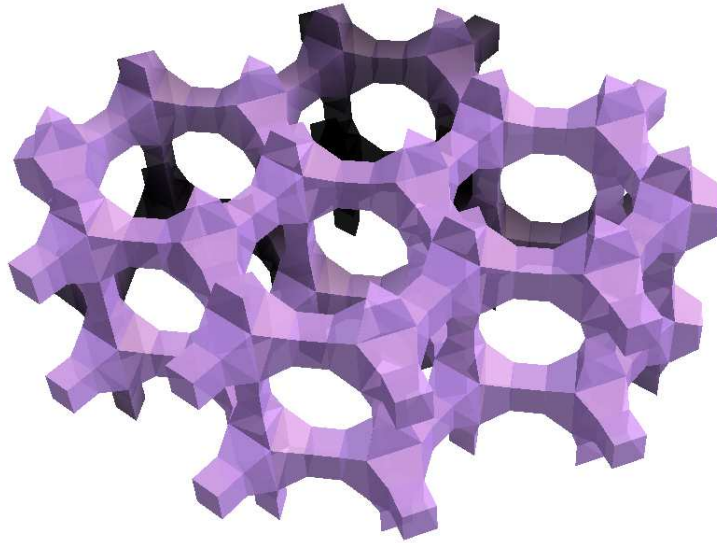


Figura 4.26. Estructura de la zeolita *ITQ-44*.

La estructura de la zeolita *ITQ-44* está relacionada, a su vez, con las de las zeolitas *ITQ-33*^[213] y *NUD-1*.^[125]

La topología de poro de la zeolita *ITQ-33*^[213] consta de un sistema tridireccional de canales, en el que hay canales extra-grandes rectos con aperturas circulares de 18 átomos T a lo largo de la dirección del eje *c*, dando lugar a un diámetro de poro de 12.2 Å. Hay presente en la estructura un sistema de canales de anillos de 10 miembros en el plano *a-b*, con aperturas de 6.1 y 4.3 Å, que se interconectan con los canales de anillos de 18, dando lugar a una densidad de red de 12.3 átomos T por 1000 Å³. Este material comprende la misma unidad estructural que la zeolita *ITQ-44* y en él las unidades de construcción secundarias también dan lugar a la formación de columnas a lo largo del eje *c* compartiendo los anillos de 3 miembros (3R).

Por otro lado, la zeolita *NUD-1*^[125] es un nuevo material que presenta una estructura intermedia entre las zeolitas *ITQ-33* e *ITQ-44*. Posee un poro extra-grande de anillos de 18 miembros (18MR). Las unidades de construcción secundarias se conectan compartiendo anillos de 3 miembros y a través de átomos de oxígeno puente entre 3MRs.

En los tres materiales descritos se forma una lámina bidimensional con poros grandes 18MR. La diferente conexión entre estas láminas da lugar a las diferentes estructuras de cada una de las tres zeolitas:

- ✓ En la zeolita *ITQ-33*, las capas adyacentes comparten los 3-MRs de las unidades de construcción secundarias (*SBU*s), lo que da lugar a poros 10-MR a lo largo de los ejes *a* y *b*, cruzando los canales 18-MR.

- ✓ Las capas de la zeolita *ITQ-44* se conectan a través de átomos de oxígeno puente entre los 3-MRs, lo que conduce a la formación de DA3s y canales 12MR, que se cruzan con los poros 18-MR.
- ✓ La zeolita *NUD-1* adopta los dos tipos de unión entre las capas vecinas: cada lámina se conecta a la vecina compartiendo los 3-MRs como en la *ITQ-33* en un lado de la capa, mientras que en el otro lado se conecta a otra capa vecina a través de DA3s como en la *ITQ-44*.

El proceso de síntesis descrito para la zeolita *ITQ-44*^[93] es llevado a cabo en presencia de aniones fluoruro y con la molécula (2'-(*R*),6'-(*S*))-2',6'-dimetilesprio[isoindol-2,1'-piperidin-1'-io] ($C_{15}H_{22}NOH$) como ADE. En esta tesis se describe un nuevo método de síntesis para el material zeolítico, tanto en medio básico como en medio fluoruro, empleando como fuente de orgánico la molécula denominada *PED* (**Figura 4.27**).

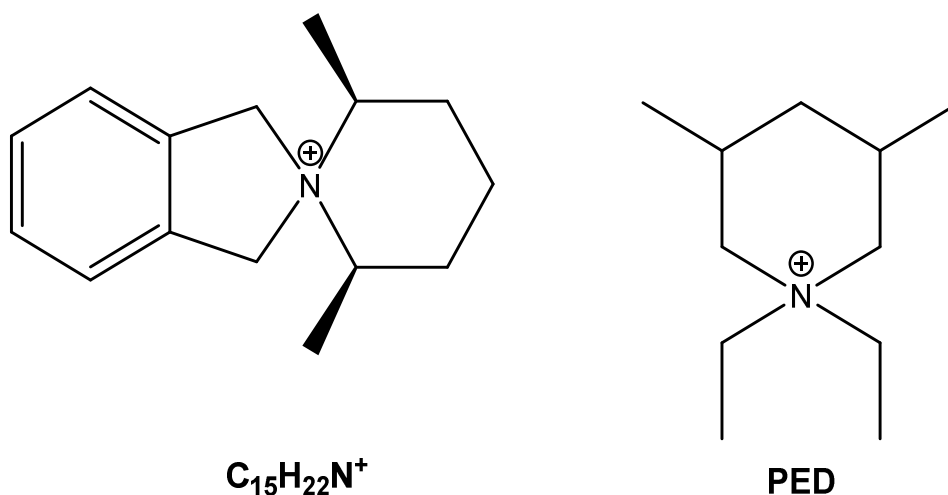


Figura 4.27. Representación de las moléculas $C_{15}H_{22}N^+$ y *PED*.

Como se ha comentado anteriormente, utilizando *PED* como ADE es posible la cristalización de la zeolita *ITQ-44*, como silicogermanato, tanto en presencia de aniones OH^- como de aniones F^- .

En **medio básico**, el material se forma tanto en presencia de boro como en ausencia de elementos trivalentes, a partir de geles de síntesis muy concentrados. Por otro lado, también es posible su formación en presencia de aluminio a partir de geles con una relación de $H_2O/(Si+Ge)=5$.

En **medio fluoruro**, esta zeolita se ha obtenido en presencia de boro en medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) y con altos contenidos en *PED* y F^- .

Intentamos reproducir la síntesis del material, tanto en medio básico como en medio fluoruro, además de llevar a cabo un intento por reducir el contenido en germanio de la zeolita, pues según cálculos teóricos realizados por Petkov et al,^[214] la forma silícea de la zeolita *ITQ-44* es estable sin la presencia de germanio en la red.

En medio básico (**Figura 4.24**), la zeolita *ITQ-44* parece poder obtenerse a partir de geles de síntesis con relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 1$ y 5, tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes. Por tanto, para reproducir el material en presencia de aniones OH^- , llevamos a cabo un diseño factorial de experimentos en el que se variarán los contenidos en germanio, H_2O y elementos trivalentes (**Tabla 4.9**). Tendremos además en cuenta otros parámetros como son la adición de cristales de siembra y el tiempo de cristalización.

VARIABLES	NIVELES	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	2	7	14	
Si/Ge	3	2	5	10
$H_2O/(Si+Ge)$	2	1	5	
$T^{III}/(Si+Ge)$	3	Sin Triv.	$B/(Si+Ge) = 0.03$	$Al/(Si+Ge)=0.03$
$PED/(Si+Ge)$	2	0.25	0.50	
T(°C)	1	175		

Tabla 4.9. Diseño factorial de experimentos en medio básico.

Los resultados obtenidos tras la realización de estos experimentos aparecen representados en las **Figuras 4.28** y **4.29**.

		PED/(Si+Ge)=0,25				
		F/(Si+Ge)=0				
		Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03		
Si/Ge	2				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	5				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	10				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=1				

		PED/(Si+Ge)=0,50				
		F/(Si+Ge)=0				
		Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03		
Si/Ge	2				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	5				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	10				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=1				

Amorfo	
ITQ-44	
ITQ-44+Amorfo	
ZSM-11	
ZSM-11+Amorfo	

Figura 4.28. Diagramas de fases obtenidos para $H_2O/(Si+Ge) = 1$.

		PED/(Si+Ge)=0,25				
		F/(Si+Ge)=0				
		Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03		
Si/Ge	2				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	5				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	10				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=5				

		PED/(Si+Ge)=0,50				
		F/(Si+Ge)=0				
		Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03		
Si/Ge	2				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	5				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
	10				Sin Siembra	14 días
					Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=5				

Amorfo	
ITQ-44	
ITQ-44+Amorfo	
ITQ-15	
ITQ-15+Amorfo	
ITQ-44+ITQ-15	

ITQ-44+ITQ-15+Amorfo	
ITQ-44+ITQ-17	
ITQ-44+ITQ-17+Amorfo	
ZSM-11	
ZSM-11+Amorfo	

Figura 4.29. Diagramas de fases obtenidos para H₂O/(Si+Ge) = 5.

Observamos que la síntesis de la zeolita *ITQ-44* puede reproducirse en medio básico, y su cristalización se ve favorecida por un elevado contenido en germanio (*Si/Ge* = 2), ya que a pesar de la presencia de cristales de siembra no hemos conseguido disminuir el contenido de este elemento.

Destacar también que en función del contenido en H₂O del gel de síntesis, varía la influencia que ejercen los elementos trivalentes sobre la formación del material: en medios muy concentrados, la zeolita *ITQ-44* cristaliza sin elementos trivalentes; mientras que para medios con una relación de $H_2O/(Si+Ge) = 5$, la cristalización tiene lugar con aluminio.

Dado que en las condiciones de síntesis seleccionadas no se ha podido reducir el contenido en germanio del medio, se decide repetir los experimentos llevando a cabo la cristalización del material en condiciones dinámicas, por si de esta manera se pudiese minimizar la presencia de germanio. Pero a pesar de trabajar en dinámico no se han observado cambios significativos en los resultados obtenidos.

En medio fluoruro (**Figura 4.25**), la zeolita *ITQ-44* se obtiene en un rango de composición bastante limitado: en presencia de germanio y boro, a partir de medios de síntesis moderadamente concentrados con altos contenidos en *PED* y flúor.

Para llevar a cabo la reproducción de la síntesis del material en este caso, diseñamos un conjunto de experimentos en el que variamos los contenidos de boro, germanio, *PED* y flúor, para estudiar cómo afectan al desarrollo de la síntesis (**Tabla 4.10**). Además, al igual que en medio básico, tenemos en cuenta tanto la adición de cristales de siembra como el tiempo de cristalización.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	2	7	14	
Si/Ge	3	2	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5		
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.1	
PED/(Si+Ge)	2	0.25	0.50	
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50	
T(°C)	1	175		

Tabla 4.10. Diseño factorial de experimentos en medio fluoruro.

Los resultados obtenidos tras la realización de estos experimentos se muestran en las **Figuras 4.30** y **4.31**.

		(PED & F)/(Si+Ge)=0,25			
		B/(Si+Ge)			
		0,03	0,1		
Si/Ge	2			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
	5			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
	10			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=5			

Amorfo	
ITQ-17	
ITQ-17+Amorfo	
ZSM-11+ITQ-17+Amorfo	

Figura 4.30. Diagrama de fases obtenido para $(PED & F)/(Si+Ge) = 0.25$.

		(PED & F)/(Si+Ge)=0,50			
		B/(Si+Ge)			
		0,03	0,1		
Si/Ge	2			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
	5			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
	10			Sin Siembra	14 días
				Con Siembra	7 días
		H ₂ O/(Si+Ge)=5			

Amorfo	
ITQ-44	
ITQ-44+Amorfo	
ZSM-11+ITQ-17	
ZSM-11+ITQ-17+Amorfo	

Figura 4.31. Diagrama de fases obtenido para $(PED & F)/(Si+Ge) = 0.50$.

La reproducción de la síntesis de la zeolita *ITQ-44* en medio fluoruro sigue teniendo lugar en un rango de composición muy concreto: el material sólo cristaliza para altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$), en ADE y en flúor. Para relaciones de $B/(Si+Ge) = 0.03$ la zeolita cristaliza pura, pero si aumentamos esta relación a 0.1 , ésta no es totalmente cristalina. Observamos también que, a pesar de la adición de cristales de siembra, no hemos conseguido disminuir el contenido en germanio del material.

Esos experimentos (**Tabla 4.10**) también se llevaron a cabo en condiciones dinámicas, por si esto afectase de alguna manera al curso de la síntesis, pero no se han observado cambios significativos en los resultados obtenidos.

En resumen, tras los intentos de obtener la zeolita *ITQ-44* con *PED* como ADE, observamos que el material se obtiene como silicogermanato tanto en medio básico como en medio fluoruro.

En medio básico, la zeolita cristaliza a partir de medios con altos contenidos en ADE y relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 1$ y 5 , tanto con aluminio como en ausencia de elementos trivalentes. Mientras que en medio fluoruro, la cristalización tiene lugar en presencia de boro y en medios moderadamente concentrados, con altos contenidos en *PED* y flúor.

El patrón de difracción de Rayos X de la zeolita *ITQ-44*, sintetizada con *PED* como ADE, aparece representado en la **Figura 4.32**.

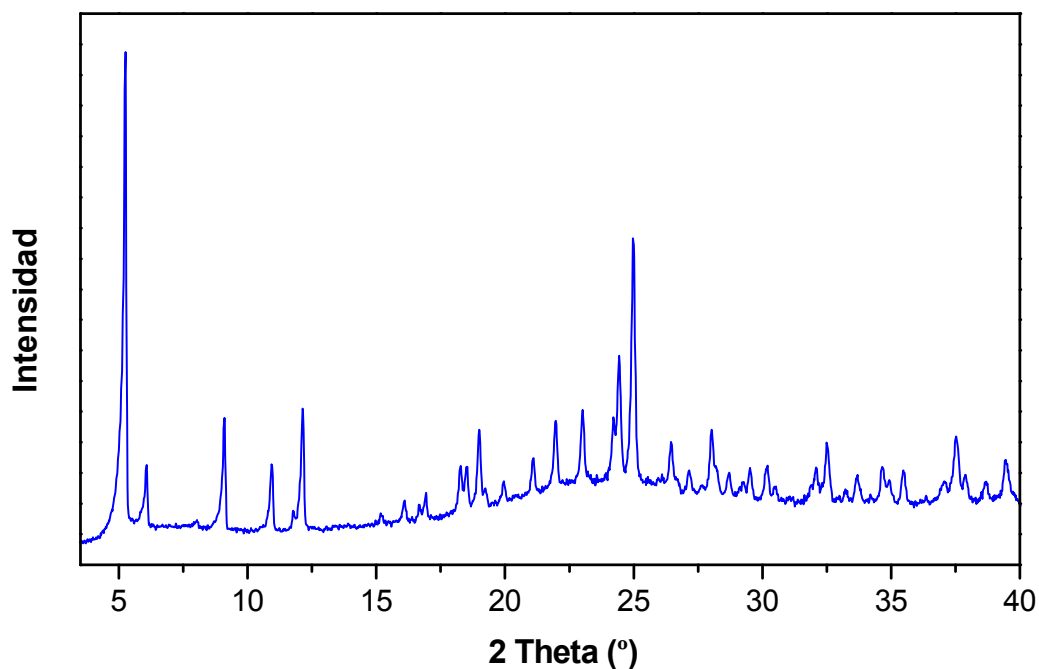


Figura 4.32. Patrón de difracción de RX de la zeolita *ITQ-44*.

El análisis termogravimétrico del material muestra una pérdida total de peso del 20%, que corresponde principalmente al contenido en ADE (*PED*) y que tiene lugar a una temperatura aproximada de 400°C. En el caso de que el material fuese pura sílice, el contenido en orgánico se correspondería con un 25%.

La zeolita *ITQ-44* ha podido sintetizarse en presencia de aluminio en medio básico y en presencia de boro en medio fluoruro. Estas muestras se han caracterizado mediante análisis químico y hemos podido determinar que el boro se incorpora prácticamente en su totalidad a la red cristalina, pues los valores obtenidos para las relaciones de $B/(Si+Ge)$ son muy similares a los de los geles de partida.

En el caso del aluminio también hemos podido determinar su incorporación a la red tanto a partir de los valores experimentales para $Al/(Si+Ge)$ y a partir del espectro de RMN de ^{27}Al obtenido, que se caracteriza por presentar una banda de resonancia a un desplazamiento químico de 50 ppm.

Las relaciones de C/N obtenidas, comprendidas entre 10.9 y 11.3, junto con el espectro de RMN de ^{13}C obtenido (**Figura 4.33**), permiten determinar que el *PED* incorporado a los canales del material se mantiene intacto ($PED \rightarrow C/N = 11$).

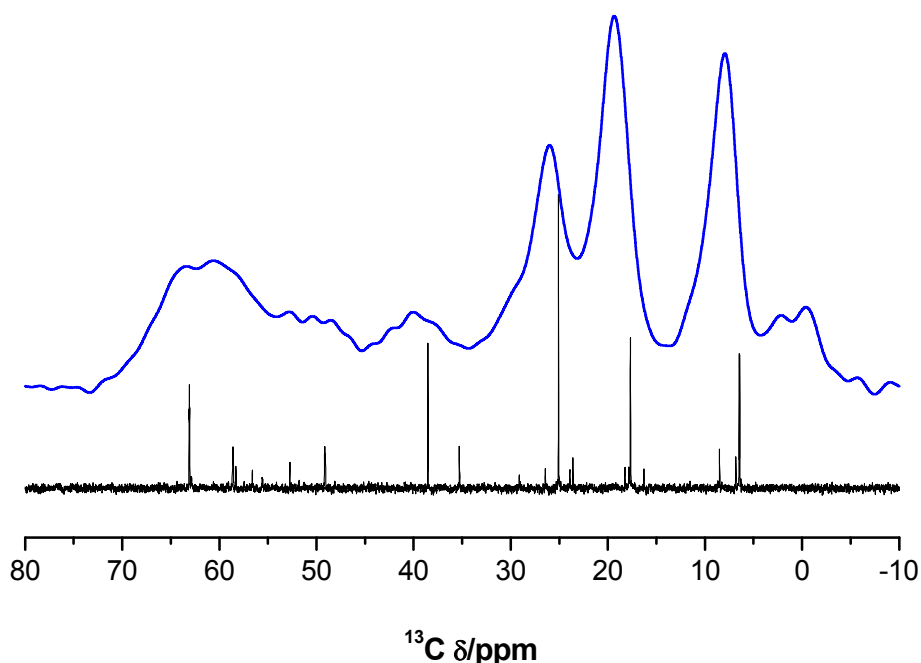


Figura 4.33. RMN de ^{13}C de la zeolita *ITQ-44* (azul) y de *PMD* (negro).

En la **Figura 4.34** se muestran varias imágenes de la zeolita *ITQ-44*, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*), donde podemos observar que los cristales del material presentan una morfología de pequeñas esferas alargadas.

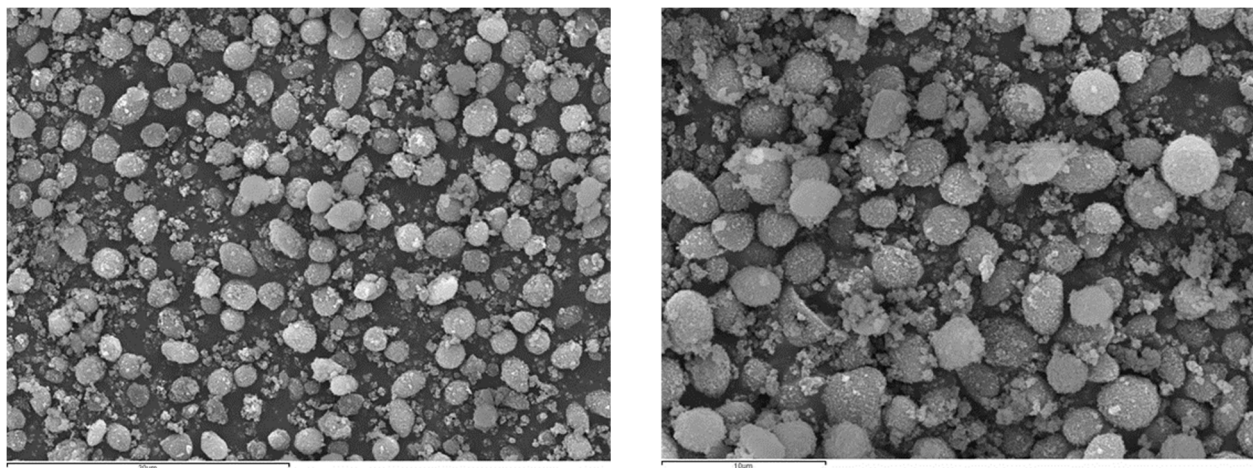
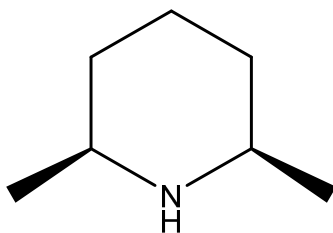


Figura 4.34. Imágenes SEM de la zeolita *ITQ-44*.

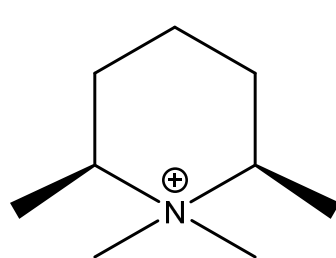
4.3. FAMILIA DERIVADA DE CIS-2,6-DIMETILPIPERIDINA.

4.3.1. INTRODUCCIÓN.

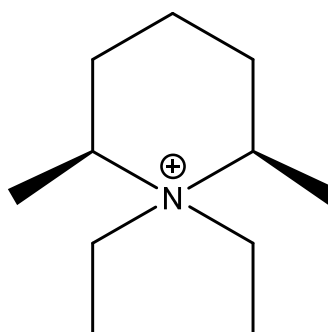
A partir de la amina *cis*-2,6-dimetilpiperidina se han sintetizado dos ADEs (**Figura 4.35**): el derivado metilado (**DMP** → *N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina) y el derivado etilado (**DEP** → *N,N*-di-etil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina). Ambos ADEs son compuestos monocatiónicos, con relaciones C/N de 9 para **DMP**, y de 11 para **DEP**.



cis-2,6-dimetilpiperidina



DMP
(C/N)=9



DEP
(C/N)=11

Figura 4.35. Estructuras de DMP y DEP.

En la literatura existen una serie de trabajos que describen la síntesis de zeolitas, empleando moléculas orgánicas derivadas de la amina *cis-2,6-dimetilpiperidina* como agente director de estructura. En ellos se obtienen varios materiales cristalinos microporosos tales como SSZ-35 y SSZ-44.^[215]

Esta familia, a priori, posee unas características adecuadas para ejercer como agentes directores de estructura, por lo que la hemos elegido para, en este trabajo, intentar cubrir un rango de condiciones de síntesis lo más amplio posible con un número razonable de experimentos.

4.3.2. DMP COMO ADE.

Utilizamos, en primer lugar, el derivado metilado de la amina *cis-2,6-dimetilpiperidina*: DMP (*N,N*-dimetil-*cis-2,6-dimetilpiperidina*) (**Figura 4.36**).

Con esta molécula se llevan a cabo los experimentos descritos en la **Tabla 4.1**, para unas condiciones generales de síntesis de 14 días y 175°C en estático. Los diagramas de fases obtenidos aparecen representados en la **Figura 4.37**, para los

experimentos realizados en medio básico, y en la **Figura 4.38**, para los experimentos llevados a cabo en presencia de aniones fluoruro.

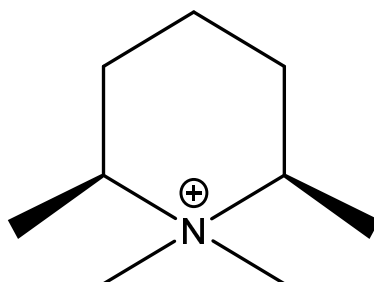


Figura 4.36. Representación de la molécula de DMP.

		DMP/(Si+Ge)=0,25			DMP/(Si+Ge)=0,50			
		F/(Si+Ge)=0			F/(Si+Ge)=0			
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo		Beta	
SSZ-35		Beta+ITQ-24	
ITQ-24		ITQ-24+Octadec.	
ITQ-24+Amorfo		SSZ-35+ITQ-24	

Figura 4.37. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

H ₂ O/(Si+Ge)		Si/Ge	DMP/(Si+Ge)=0,25			DMP/(Si+Ge)=0,50		
			F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50		
		Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	
1	INF	Amorfo		Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	
	2	Octadecasil	Octadecasil	Octadecasil	Octadecasil	Octadecasil	Octadecasil	
5	INF	Amorfo		Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo	
	2	Beta	Beta+ITQ-24	Amorfo	Beta	Beta	Octadecasil	
10	INF			Amorfo	Amorfo		Amorfo	
	2	SSZ-35+Amorfo	SSZ-35+Amorfo	ITQ-60+Beta	ITQ-60	SSZ-35+Amorfo	ITQ-60+Beta	

Amorfo		SSZ-35+ITQ-60	SSZ-35+Amorfo
Octadecasil	Octadecasil	ITQ-24	ITQ-60
Beta	Beta	Beta+ITQ-24	ITQ-60+Beta
SSZ-35	Amorfo	ITQ-60	
SSZ-35+Amorfo	SSZ-35+Amorfo	ITQ-60+Beta	

Figura 4.38. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

Empleando DMP como ADE, destacamos la formación de una nueva zeolita, a la que hemos denominado **ITQ-60**, que se caracteriza por el patrón de difracción de Rayos X que se muestra en la **Figura 4.39**.

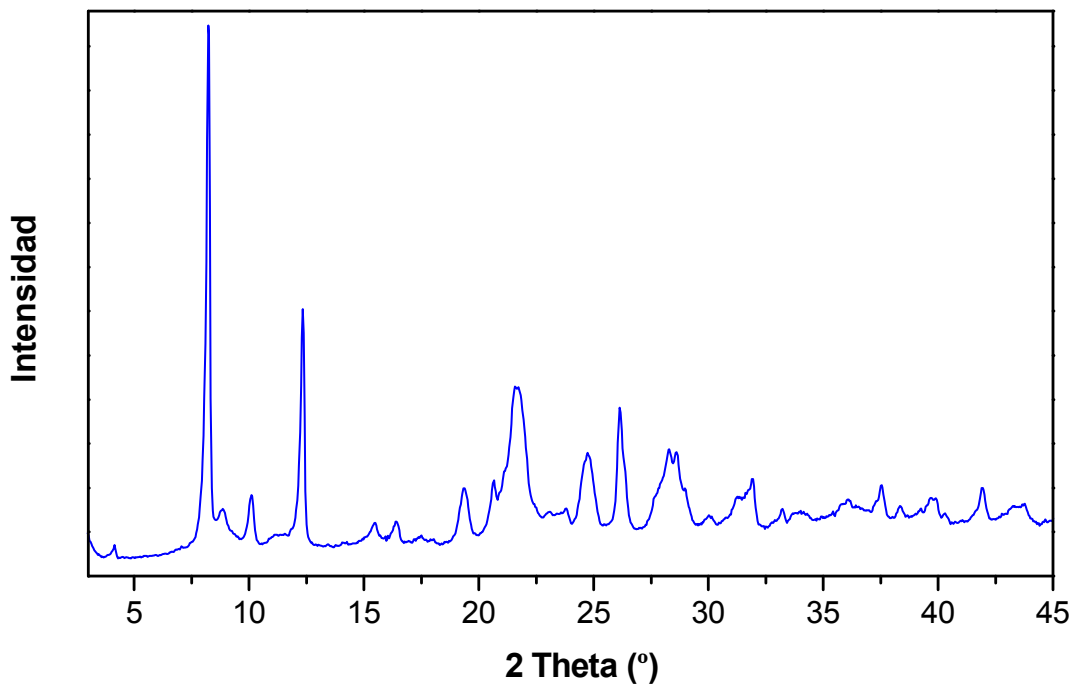


Figura 4.39. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-60.

Esta zeolita se obtiene como **silicogermanato**. Cristaliza a partir de medios de síntesis muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) y que contienen aniones fluoruro.

En ausencia de elementos trivalentes es posible la formación del material en forma pura, pero con aluminio o boro en el medio, se obtienen mezclas con otras zeolitas como *Beta* y SSZ-35.

Tanto la reproducción como la caracterización de este nuevo material se describirán en el **Capítulo 7** de esta tesis doctoral.

Además de la zeolita *ITQ-60*, con la utilización de *DMP*, ha tenido lugar la formación de cuatro materiales conocidos como son las zeolitas *ITQ-24*,^[13,120] *SSZ-35*,^[215] *Beta*^[216] y el clatrasil *Octadecasil*.^[208]

Exceptuando la zeolita SSZ-35 que se obtiene como borosilicato, en **medio básico**, estas fases cristalizan principalmente en presencia de germanio. Mientras que en **medio fluoruro**, se obtienen fases cristalinas tanto en presencia como en ausencia de este elemento tetravalente.

El método de síntesis de la zeolita *ITQ-24* se ha descrito con dos ADEs: el catión *hexametonio*^[13] y el catión *4,8-(2-metil)-etenobenzo[1,2-c:4,5-c']dipirrolio-4-metil-2,2,6,6-tetrametil-1,2,3,3a,4a,5,6,7,7a,8a-decahidro*.^[120]

La zeolita presenta un sistema de poros formado por canales de anillos de 12 miembros (12MR) y anillos de 10 miembros (10MR) entrecruzados (**Figura 4.40**).

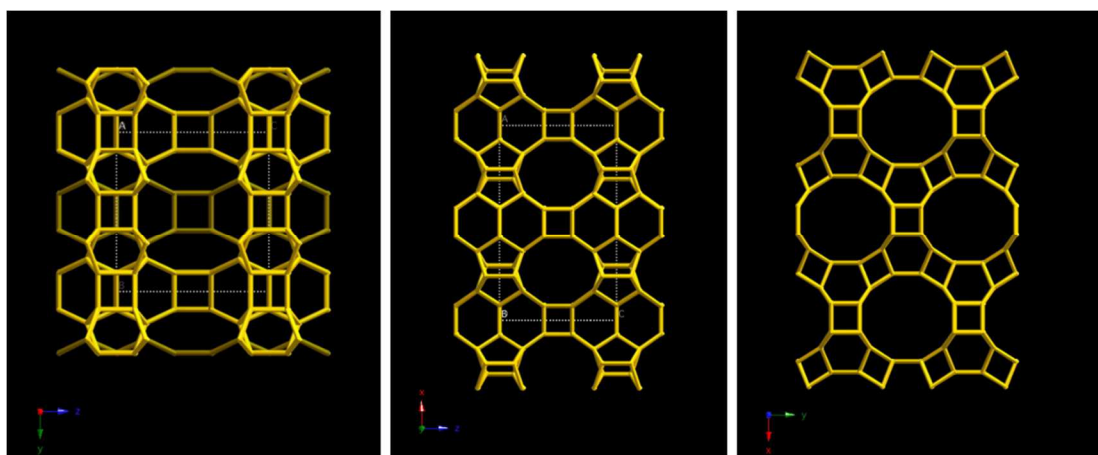


Figura 4.40. Proyecciones de la estructura de la zeolita *ITQ-24* a lo largo de los ejes cristalográficos.^[13]

En este trabajo, empleando *DMP* como agente director de estructura, el material se obtiene tanto en medio básico como en medio fluoruro.

En **medio básico**, cristaliza como silicogermanato. Para bajos contenidos en ADE ($DMP/(Si+Ge) = 0.25$), se forma tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes. Si el contenido en *DMP* aumenta, se obtienen mezclas con otras fases, como la zeolita *Beta* y el clatrasil *Octadecasil*.

En **medio fluoruro**, la zeolita también cristaliza como silicogermanato, para altos contenidos en *DMP* y flúor. En medios muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$) se obtiene en presencia de aluminio; mientras que para $H_2O/(Si+Ge) = 5$, se forma tanto con boro como en ausencia de elementos trivalentes.

La zeolita SSZ-35^[215] se caracteriza por un sistema unidimensional de canales formados por anillos de 10 miembros, que periódicamente se abre en cavidades anchas y poco profundas, con aperturas de anillos de 18 miembros (**Figura 4.41**).

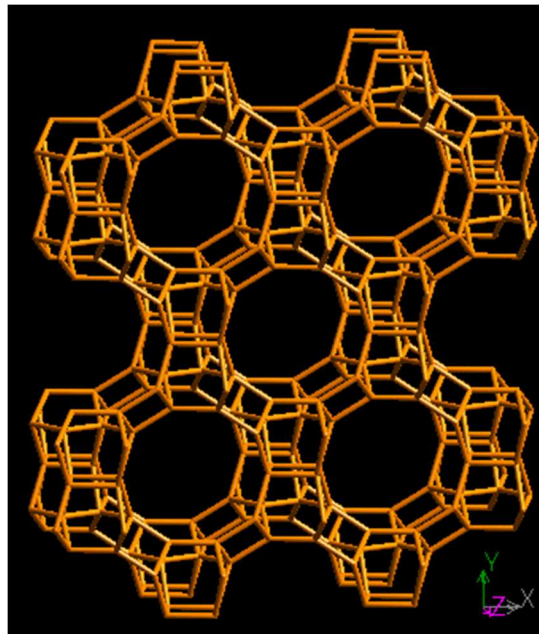


Figura 4.41. Sistema de canales de la zeolita SSZ-35 a lo largo de $[001]$.^[217]

Con *DMP* como ADE, el material cristaliza en presencia de **aniones OH** y a partir de medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), con altos contenidos en ADE y que contienen boro. En presencia de germanio, se obtienen mezclas con la zeolita *ITQ-24*.

En **medio fluoruro**, principalmente se forma en ausencia de germanio y para altos contenidos en *DMP* y flúor.

4.3.3. DEP COMO ADE.

Cuando el derivado etilado, DEP (*N,N*-dietil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina) (**Figura 4.42**), es empleado como ADE en la realización de los experimentos correspondientes a la **Tabla 4.1**, se obtienen los resultados contenido en los diagramas de fases que se muestran en la **Figura 4.43**, para medio básico, y en la **Figura 4.44**, para medio fluoruro.

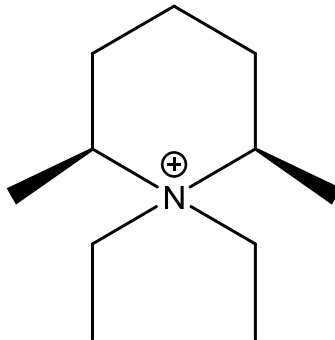


Figura 4.42. Representación de la molécula de DEP.

		DEP/(Si+Ge)=0,25				DEP/(Si+Ge)=0,50		
		F/(Si+Ge)=0				F/(Si+Ge)=0		
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo	
GeO ₂	
SSZ-44	
ITQ-3+SSZ-44	

Figura 4.43. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

		DEP/(Si+Ge)=0,25			DEP/(Si+Ge)=0,50			
		F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50			
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo		ITQ-3	
ITQ-21		ITQ-3+Amorfo	
SSZ-44+ITQ-21		SSZ-44	
SSZ-35+Amorfo			

Figura 4.44. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis

Observamos la obtención de cuatro materiales zeolíticos conocidos: *ITQ-3*,^[218] *ITQ-21*,^[121] *SSZ-35* y *SSZ-44*.^[215] La mayoría de estos materiales se forman en presencia de germanio.

La zeolita *SSZ-44*^[215] es un material relacionado con *SSZ-35*. Con *DEP* como ADE, se obtiene tanto en medio básico como en medio fluoruro.

En **medio básico**, cristaliza en presencia y en ausencia de elementos trivalentes, a partir de geles con relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 5$ y 10 .

En **medio fluoruro**, cristaliza como silicogermanato para varios contenidos en H₂O: en medios moderadamente concentrados se obtienen mezclas con la zeolita *ITQ-21*, tanto con boro como en ausencia de elementos trivalentes; en medios más diluidos y con bajos contenidos en ADE y flúor también cristaliza con boro y sin trivalentes, pero si estos contenidos aumentan vuelven a obtenerse mezclas con *ITQ-21*.

La zeolita *ITQ-21*^[121] está formada por grandes cavidades de 1.18 nm, cada una de las cuales es accesible a través de 6 ventanas circulares con una apertura de 0.74 nm y constituidas por poros de 12 miembros (**Figura 4.45**).

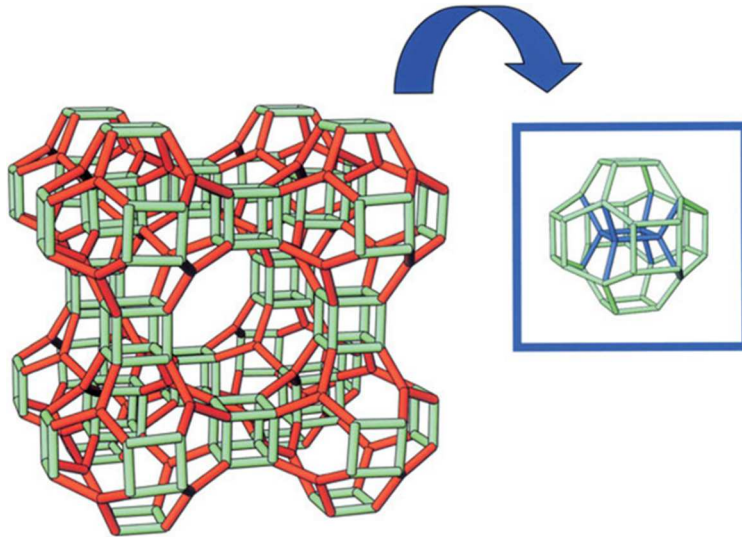


Figura 4.45. Celda unidad de la zeolita ITQ-21.^[121]

La utilización de *DEP* permite la obtención del material en medio fluoruro, a partir de geles muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), que contienen germanio. También se obtienen mezclas con la zeolita SSZ-44.

La zeolita *ITQ-3*^[218] es el primer polimorfo pura sílice descrito cuya estructura comprende un sistema de canales rectos interconectados, formados por anillos de 8 miembros (8MR), que discurren a lo largo de las direcciones [010] y [001] (**Figura 4.46**).

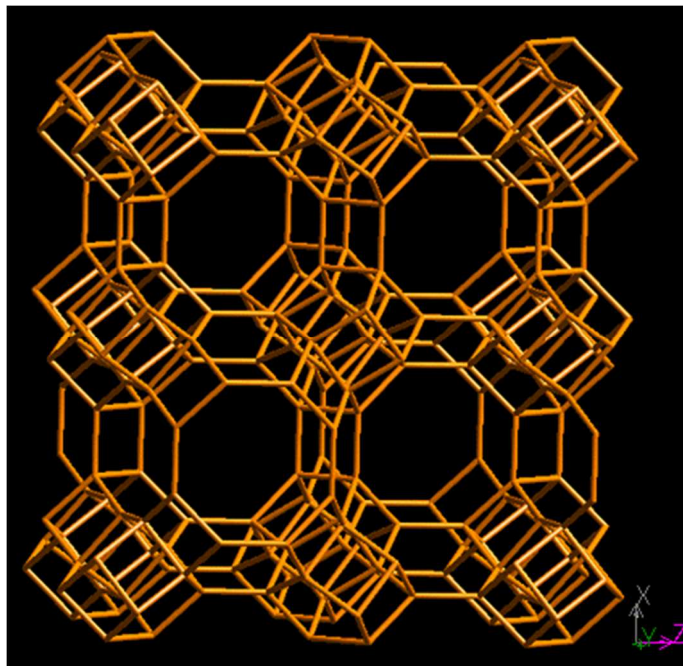


Figura 4.46. Representación de la estructura de ITQ-3 en la dirección [010].^[218]

La síntesis descrita de este material implica el tratamiento termal, a temperaturas comprendidas entre 130 y 180°C, de una mezcla de reacción que consta de una fuente de SiO₂, de HF o NH₄F y H₂O, empleándose como catión orgánico el hidróxido de *N,N*-dimetil-6-azonio-1,3,3-trimetilbicyclo[3.2.1]octano^[218] (C₁₂H₂₄NOH). En esta tesis se muestra un nuevo método de síntesis empleando como fuente de orgánico la molécula denominada *DEP* (**Figura 4.47**), un compuesto cíclico de menor tamaño y fácil de sintetizar, derivado de la amina *cis*-2,6-dimetilpiperidina.

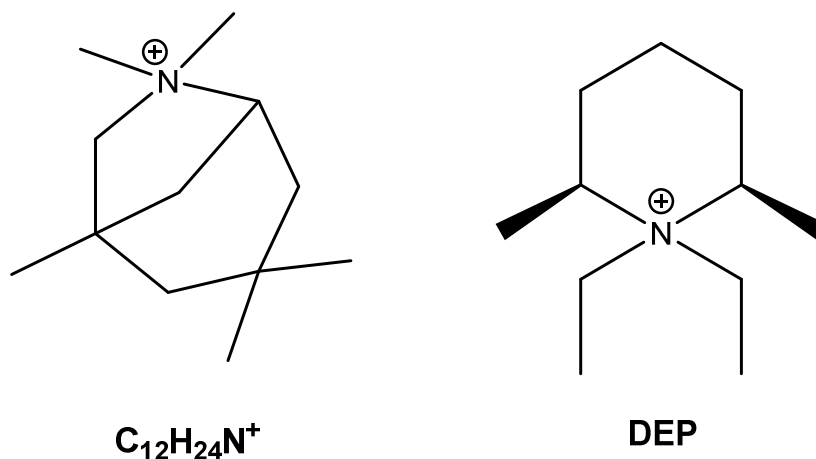


Figura 4.47. Representación de las moléculas C₁₂H₂₄N⁺ y DEP.

La utilización de *DEP* permite la obtención de *ITQ-3* en ausencia de germanio. En **medio básico** y ausencia de fluoruro, no se consigue la cristalización de la zeolita pura, ya que se obtienen mezclas con la zeolita *SSZ-44*.

En **medio fluoruro**, el material sí que se obtiene puro en presencia de aluminio y boro y a partir de geles de síntesis que presentan altos contenidos en *DEP* y flúor, así como relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 5$ y 10 .

Dado que la incorporación de elementos trivalentes (aluminio y boro) en la red cristalina es importante desde el punto de vista de la catálisis, la reproducción de la zeolita *ITQ-3* se centra en intentar conseguir la incorporación de la mayor cantidad posible de aluminio y boro en la red.

En la reproducción de la zeolita *B-ITQ-3*, seleccionamos un diseño factorial de experimentos (**Tabla 4.11**) en el que variaremos los contenidos en boro, H₂O, *DEP* y flúor del gel de síntesis. Además prolongamos el tiempo de cristalización a 21 días para intentar asegurar la mayor pureza y cristalinidad del material.

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t (días)	1	21		
Si/Ge	1	∞		
H ₂ O/(Si+Ge)	3	1	3	5
B/(Si+Ge)	3	0.015	0.03	0.05
DEP/(Si+Ge)	1	0.50		
F/(Si+Ge)	1	0.50		
T(°C)	1	175		

Tabla 4.11. Variables y niveles seleccionados para el diseño de experimentos con boro.

Los diagramas de fases obtenidos tras la realización de estos experimentos aparecen representados en la **Figura 4.48**.

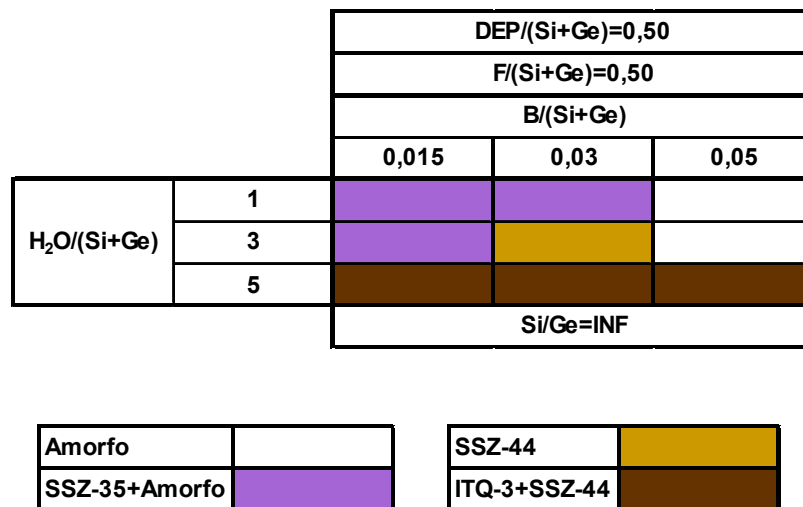


Figura 4.48. Diagrama de fases obtenido en presencia de boro.

Observamos que, en presencia de boro, la zeolita ITQ-3 no cristaliza pura: en los geles de síntesis más concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), comienza a cristalizar la zeolita SSZ-35, para los mayores contenidos en H₂O o se forma la zeolita SSZ-44 o se obtienen mezclas de las zeolitas ITQ-3 y SSZ-44.

Estos experimentos (**Tabla 4.11**) se repiten tanto en condiciones estáticas como dinámicas, con distintos tiempos de cristalización y adicionando cristales de siembra,

para intentar favorecer la formación de material en forma pura, pero no se observan cambios significativos en los resultados obtenidos.

En el intento de reproducción de la síntesis de la zeolita *Al-ITQ-3* procedemos de la misma manera que con boro: llevamos a cabo un diseño de experimentos (**Tabla 4.12**) teniendo en cuenta los contenidos en aluminio y H₂O. Prologamos también el tiempo de cristalización a 21 días para asegurar la pureza del material. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.49**.

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t (días)	1	21		
Si/Ge	1	∞		
H ₂ O/(Si+Ge)	3	1	3	5
Al/(Si+Ge)	3	0.015	0.03	0.05
DEP/(Si+Ge)	1	0.50		
F/(Si+Ge)	1	0.50		
T(°C)	1	175		

Tabla 4.12. Variables y niveles seleccionados para el diseño de experimentos con aluminio.

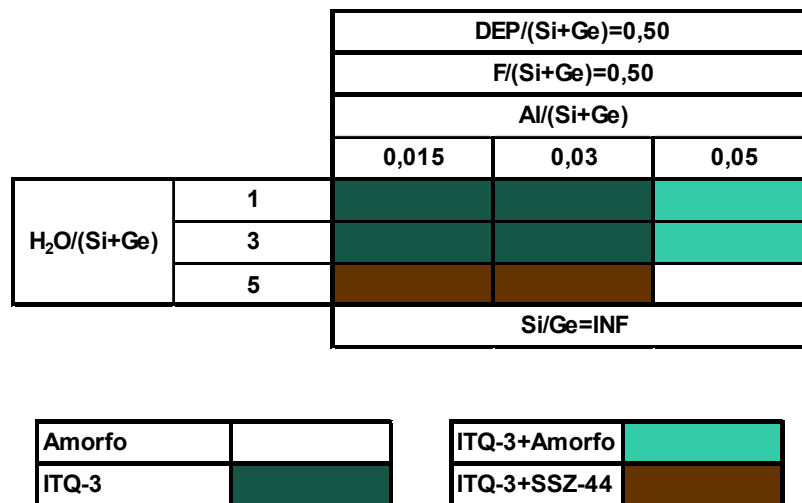


Figura 4.49. Diagrama de fases obtenido en presencia de aluminio.

La zeolita *Al-ITQ-3* cristaliza pura en aquellos medios que presentan relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 1$ y 3 . Aunque para $Al/(Si+Ge) = 0.05$, el material no es totalmente cristalino.

Para medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), tan sólo se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-3* y *SSZ-44*.

Decidimos estudiar el efecto que puede tener sobre la cristalización del material trabajar a distintas temperaturas de cristalización (175°C , 150°C , 135°C), en presencia de cristales de siembra y tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Tras repetir los experimentos anteriores (**Tabla 4.12**) en estas condiciones, observamos que, exceptuando los experimentos llevados a cabo en estático y a una temperatura de 175°C en los que obtenemos *ITQ-3*, sólo hemos favorecido la formación de mezclas de las zeolitas *ITQ-3* y *SSZ-44*.

A continuación, llevamos a cabo de nuevo los mismos experimentos (**Tabla 4.12**), pero adicionando en este caso cristales de siembra de la zeolita *ITQ-3* calcinada. Decidimos proceder de esta manera, ya que se ha demostrado que el empleo de cristales de siembra calcinada pueden favorecer la cristalización de la fase deseada: Xie et al^[155] consiguieron obtener la zeolita *Beta* en ausencia de ADEs adicionando al gel de partida cristales de dicha fase calcinada.

Procediendo de esta manera hemos podido comprobar que es posible la cristalización de la zeolita *Al-ITQ-3*, a las tres temperaturas de trabajo, pero tan sólo si el proceso de síntesis se lleva a cabo en condiciones estáticas; ya que en dinámico volvemos a obtener mezclas de las zeolitas *ITQ-3* y *SSZ-44*.

Optimizado el proceso de obtención de la zeolita *ITQ-3*, utilizando *DEP* como ADE, podemos determinar que las mejores condiciones en las cuales tienen lugar la formación del material son las siguientes: medios de síntesis concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$ y 3), que contiene aluminio y altos contenidos en ADE y flúor.

El patrón de difracción de Rayos X que caracteriza a la zeolita *ITQ-3* se muestra en la **Figura 4.50**.

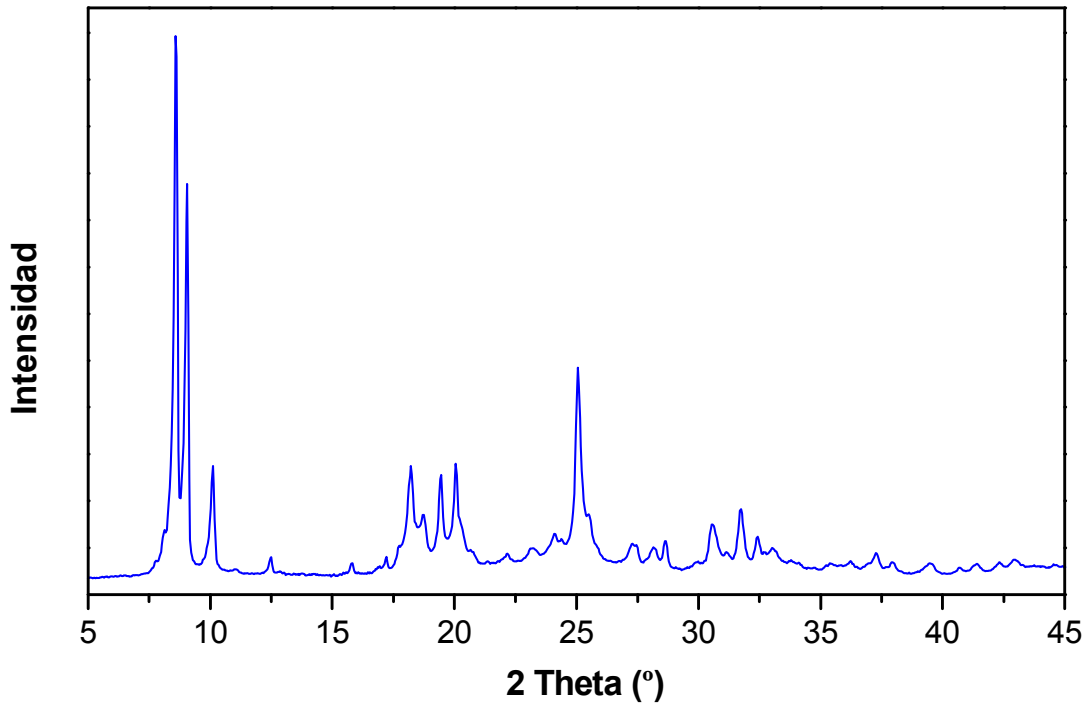


Figura 4.50. Patrón de difracción de RX de la zeolita ITQ-3.

Como se ha demostrado anteriormente, con *DEP* como ADE, ha sido posible la obtención de la zeolita *ITQ-3* con varios contenidos en aluminio (**Tabla 4.13**):

Si/Al _{gel}	Si/Al _{muestra}
67	53
33	33

Tabla 4.13. Análisis Químicos de las muestras de zeolita Al-ITQ-3 obtenidas.

De los valores obtenidos, tras la realización de los análisis químicos de las muestras, podemos deducir que al aluminio se incorpora prácticamente en su totalidad a la red cristalina del material. Esta incorporación también puede comprobarse a partir del espectro de RMN de ²⁷Al obtenido (**Figura 4.51**), en el que se observa una banda de resonancia localizada a un desplazamiento químico de 50 ppm, que corresponde a átomos de aluminio situados en red con una coordinación tetraédrica.

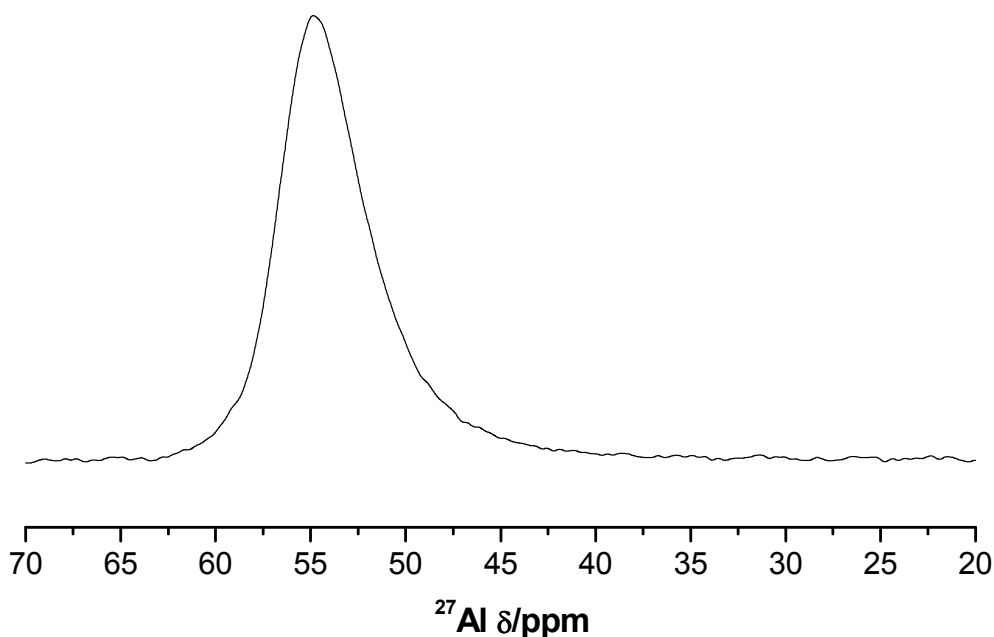


Figura 4.51. RMN de ^{27}Al obtenido para la zeolita ITQ-3.

Las relaciones de C/N obtenidas para el material permiten determinar que el *DEP* incorporado en los canales del material no se ha degradado, ya que los valores se encuentran comprendidos entre 11 y 11.2 ($DEP \rightarrow C/N = 11$).

El ADE puede eliminarse del material zeolítico por calcinación a una temperatura de 580°C, manteniéndose intacta la estructura de la zeolita ITQ-3.

Anteriormente hemos descrito la realización de una serie de experimentos, en los cuales se ha estudiado el efecto que tiene la variación de la temperatura de cristalización sobre la síntesis de la zeolita ITQ-3. El efecto de las tres temperaturas a las cuales se ha trabajado (175°C, 150°C, 135°C) sobre el crecimiento cristalino puede comprobarse a través de las imágenes de los cristales que conforman el material, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de campo (*FESEM*) (**Figura 4.52.a), 4.52.b) y 4.52.c)**).

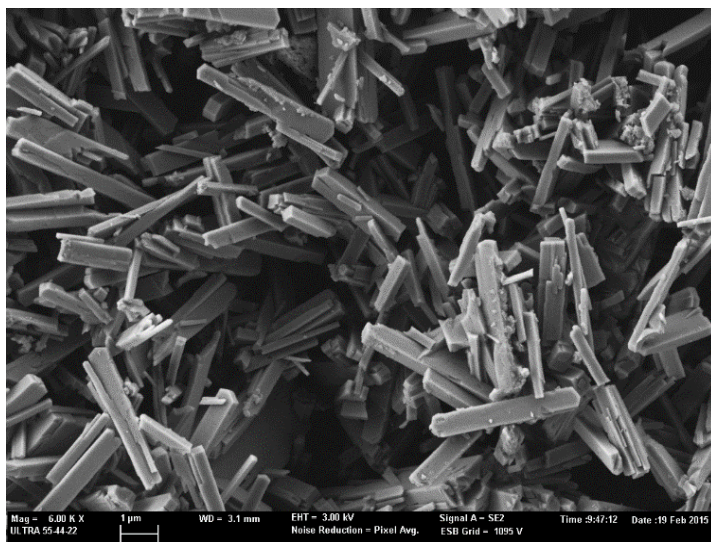


Figura 4.52.a). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 175°C.

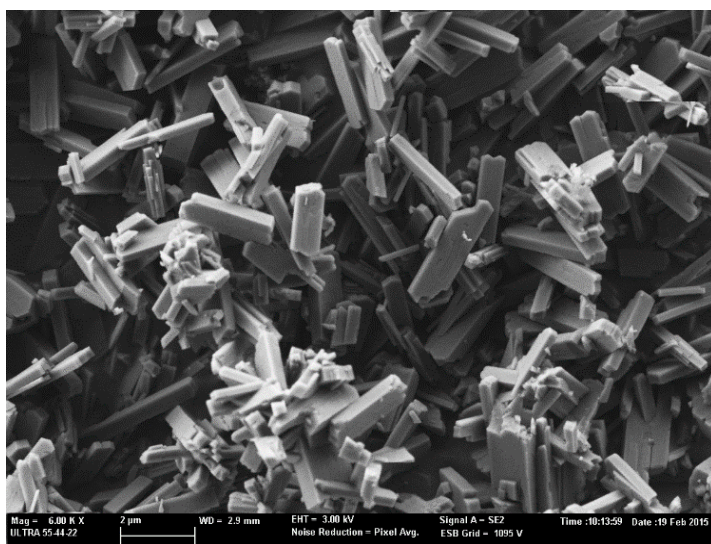


Figura 4.52.b). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 150°C.

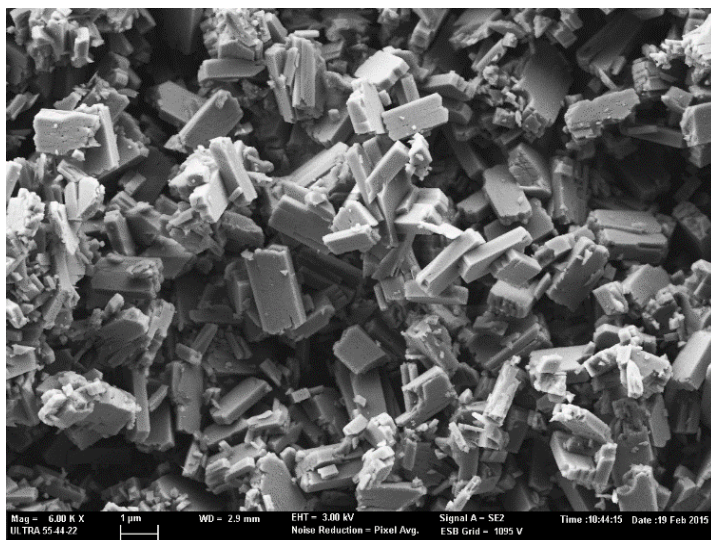


Figura 4.52.c). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 135°C.

En estas imágenes podemos observar que la zeolita ITQ-3 está formada por cristales rectangulares. Estos cristales, tal y como cabría esperar, van reduciendo su tamaño a medida que la temperatura de cristalización va disminuyendo.

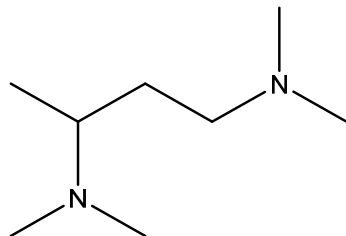
4.4. FAMILIA DERIVADA DE N,N,N',N'-TETRAMETIL-1,3-BUTANODIAMINA.

4.4.1. INTRODUCCIÓN.

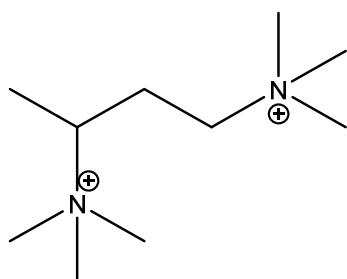
En esta familia de ADEs la amina de partida es la *N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina*. A partir de ella se ha procedido a la obtención de tres derivados : (**Figura 4.53**), los cuales serán utilizados como agentes directores de estructura:

- ✓ **TIM** → derivado metilado → *N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,3-butanodiamina*.
- ✓ **TIMP** → derivado propilado → *N,N'-dipropil-N,N',N',N'-tetraametil-1,3-butanodiamina*.
- ✓ **TIMB** → derivado bencilado → *N,N'-dibencil-N,N',N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina*.

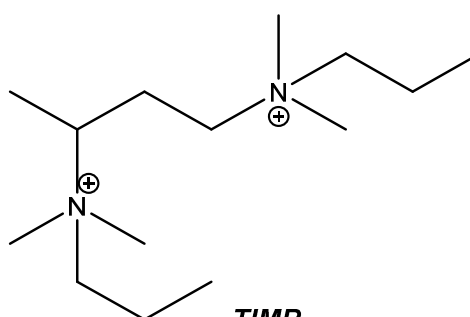
A diferencia de los ADEs sintetizados anteriormente, las moléculas que constituyen esta familia son compuestos dicatiónicos, con relaciones de C/N de 5 para TIM, 7 para TIMP y 11 para TIMB.



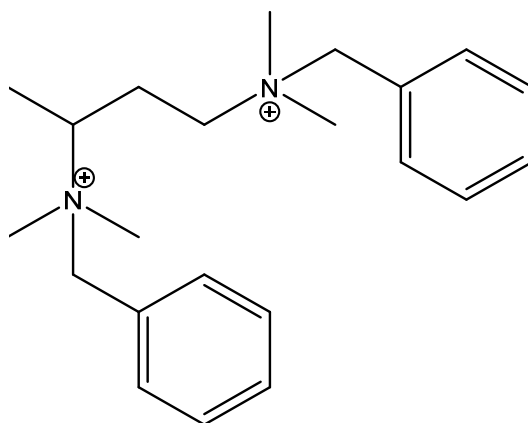
N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina



TIM
(C/N)=5



TIMP
(C/N)=7



TIMB
(C/N) = 11

Figura 4.53. Estructuras de TIM, TIMP y TIMB.

4.4.2. TIM COMO ADE.

Utilizamos en primer lugar TIM (*N,N,N,N',N',N'-hexametil-1,3-butanodiamina*) (**Figura 4.54**), como ADE, en la realización de los experimentos descritos en la **Tabla 4.1**.

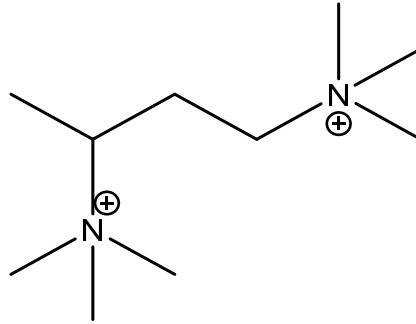


Figura 4.54. Representación de la estructura de TIM.

Para unas condiciones de síntesis generales de 175°C y 14 días en estático, se han obtenido los siguientes diagramas de fases en medio básico (**Figura 4.55**) y en medio fluoruro (**Figura 4.56**).

		TIM/(Si+Ge)=0,125				TIM/(Si+Ge)=0,25		
		F/(Si+Ge)=0						
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo	
Octadecasil+Amorfo	
Octadecasil+Nonasil	

Figura 4.55. Diagrama de fases obtenido en medio OH⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.

		Si/Ge	TIM/(Si+Ge)=0,125			TIM/(Si+Ge)=0,25		
			F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50		
			Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo		Nonasil+Amorfo	
Octadecasil		Octadec.+Nonasil	
Octadec.+Amorfo		Nonasil+Cuarzo	
Nonasil		Nonasil+Cuarzo+Amorfo	

Figura 4.56. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

La utilización del derivado metilado de esta familia de ADEs (*TIM*) tan sólo ha favorecido la formación de dos materiales cristalinos conocidos: los clatrasiles *Octadecasil*^[208] y *Nonasil*.^[21]

Obtenemos *Octadecasil* como silicogermanato en medio básico y en medio fluoruro, tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes. Mientras que la cristalización de *Nonasil* tiene lugar en presencia de aniones fluoruro y a partir de geles moderadamente concentrados, que pueden contener o no elementos trivalentes (aluminio o boro).

4.4.3. TIMP COMO ADE.

En este caso se ha utilizado como ADE el derivado propilado, *TIMP* (*N,N'*-dipropil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina) (**Figura.4.57**)

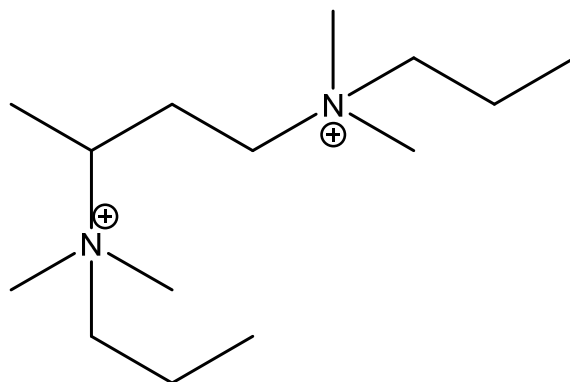


Figura 4.57. Representación de la molécula de TIMP.

Los resultados obtenidos tras la realización de los experimentos descritos en la **Tabla 4.1**, a una temperatura de 175°C y tras un tiempo de cristalización 14 días, se muestran en los diagramas de fases que aparecen representados en la **Figuras 4.58**, para medio básico, y en la **Figura 4.59**, para medio fluoruro.

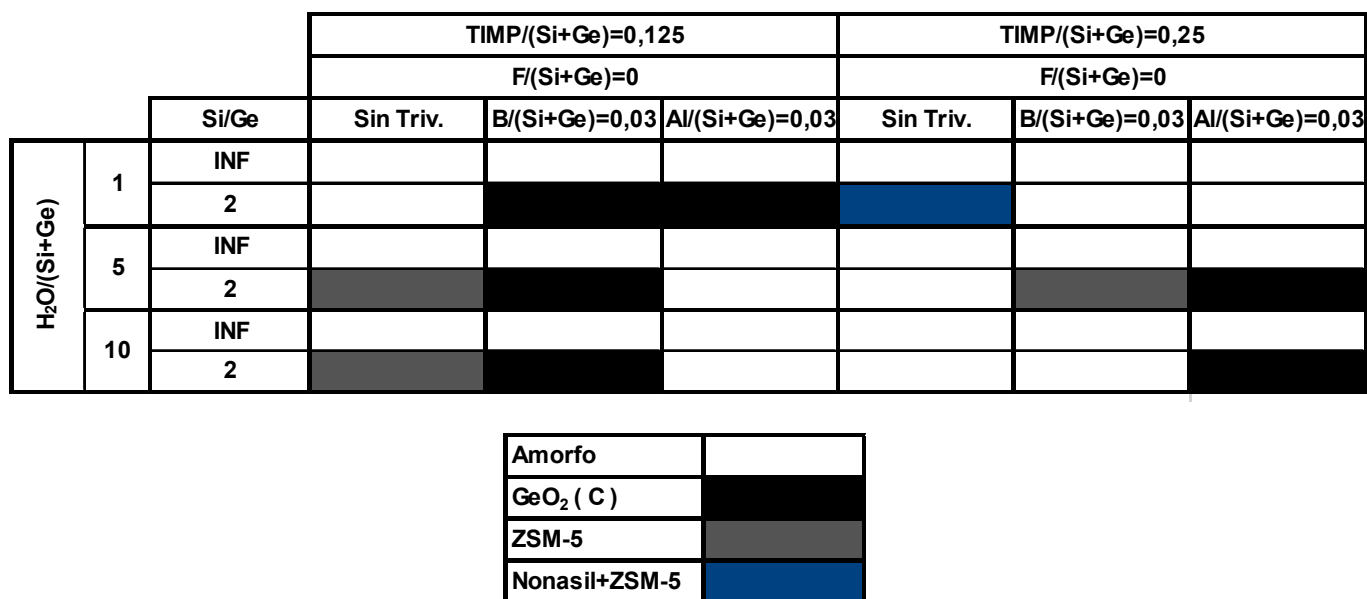


Figura 4.58. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

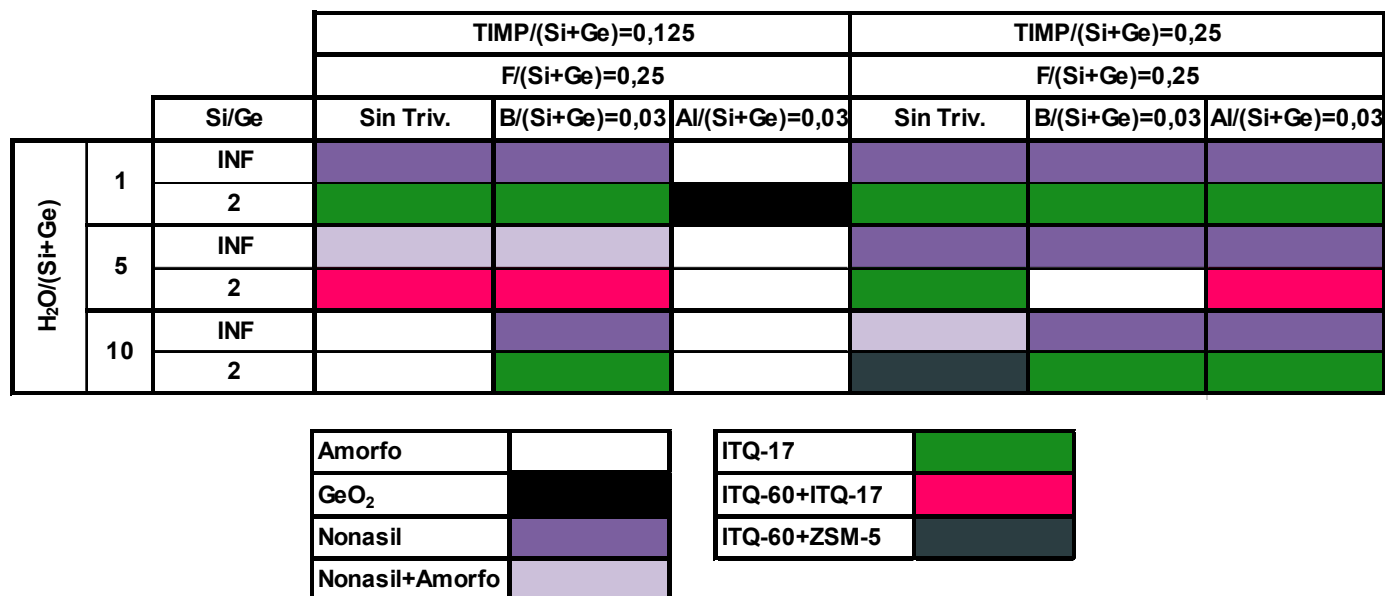


Figura 4.59. Diagrama de fases obtenido en medio F- a 175°C y 14 días de síntesis.

La utilización de *TIMP* como ADE ha permitido la obtención de la nueva zeolita denominada **ITQ-60**, que también se obtiene con *DMP*.

Con *TIMP* esta zeolita también cristaliza como silicogermanato y en medio fluoruro. La principal diferencia que existe entre obtener este material con *TIMP* en lugar de con *DMP*, es que inicialmente se ha obtenido en forma de mezclas con otros materiales cristalinos:

- ✓ En medios muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) con altos contenidos en ADE ($TIMP/(Si+Ge) = 0.25$) y flúor ($F/(Si+Ge) = 0.50$), se obtienen mezclas con la zeolita ZSM-5.
- ✓ En medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) con bajos contenidos en flúor ($F/(Si+Ge) = 0.25$) y *TIMP* ($TIMP/(Si+Ge) = 0.125$), observamos mezclas de las zeolitas *ITQ-60* e *ITQ-17*. Estas mezclas se obtienen tanto en presencia de boro como en ausencia de elementos trivalentes.

Si los contenidos en ADE y flúor aumentan, la mezcla de los dos materiales tiene lugar en presencia de aluminio.

Los intentos llevados a cabo para obtener la zeolita *ITQ-60* pura con *TIMP* como ADE, así como su reproducción y caracterización se describirán en el **Capítulo 7** de esta tesis doctoral.

Además de *ITQ-60*, utilizando el derivado propilado de esta familia de ADEs, se han obtenido otros materiales cristalinos conocidos.

En **medio básico** tan sólo destacamos la formación de la zeolita ZSM-5,^[209] siempre en presencia de germanio. El resto de materiales que cristalizan lo hacen en presencia de **aniones fluoruro**, y entre ellos se encuentran el clatrasil *Nonasil*^[21] y la zeolita *ITQ-17*.^[210]

4.4.4. TIMB COMO ADE.

Para finalizar con la familia de ADEs derivada de la amina *N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina, hemos utilizado el compuesto orgánico más voluminoso y de mayor relación C/N: *TIMB* (*N,N'*-dibencil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina) (**Figura 4.60**). Con esta molécula se ha procedido a la realización del diseño factorial de experimentos mostrado en la **Tabla 4.1**, con unas condiciones generales de síntesis de 175°C y 14 días.

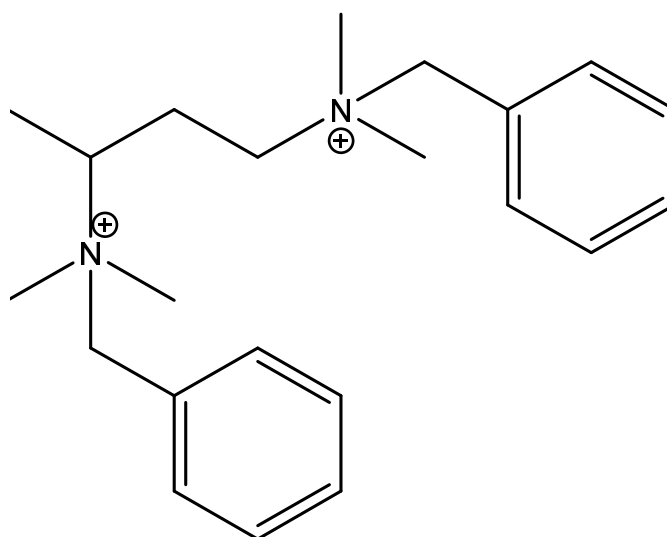


Figura 4.60. Representación de la molécula de TIMB.

Los resultados obtenidos aparecen representados en los diagramas de fases de la **Figura 4.61**, para los experimentos llevados a cabo en medio básico, y de la **Figura 62**, para los experimentos en medio fluoruro.

		TIMB/(Si+Ge)=0,125			TIMB/(Si+Ge)=0,25		
		F/(Si+Ge)=0			F/(Si+Ge)=0		
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF					
		2					
	5	INF					
		2					
	10	INF					
		2					

Amorfo	
GeO ₂ (C)	
Octadecasil	

Figura 4.61. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

		TIMB/(Si+Ge)=0,125			TIMB/(Si+Ge)=0,25		
		F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50		
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF					
		2					
	5	INF					
		2					
	10	INF					
		2					

Amorfo	
ITQ-17	

Figura 4.62. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

TIMB es una molécula orgánica muy voluminosa, ya que presenta dos grupos bencilo en su estructura. Este tipo de agentes directores de estructura puede resultar muy específico en el proceso de dirigir hacia la formación de una determinada fase, lo cual puede suponer una ventaja a la hora de obtener nuevos materiales.

La utilización de esta molécula como ADE tan sólo ha permitido la cristalización de la zeolita ITQ-17,^[210] en presencia de aniones fluoruro y germanio.

Por el contrario, en **medio básico** no se ha conseguido la obtención de ningún material cristalino.

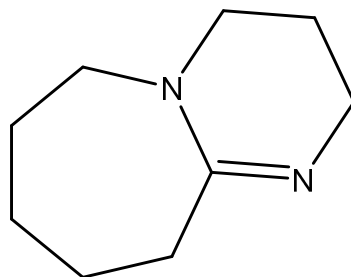
4.5. FAMILIA DERIVADA DE 1,8-DIAZABICICLO[5.4.0]UNDEC-7-ENO.

4.5.1. INTRODUCCIÓN.

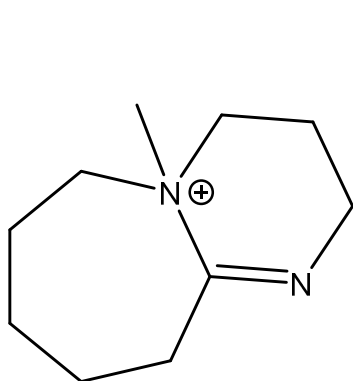
A partir de la amina cíclica 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, se han sintetizado tres derivados (**Figura 4.63**):

- ✓ Derivado metilado → **NELO-I** → 1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.
- ✓ Derivado etilado → **NELO-II** → 1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.
- ✓ Derivado bencilado → **NELO-B** → 1-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

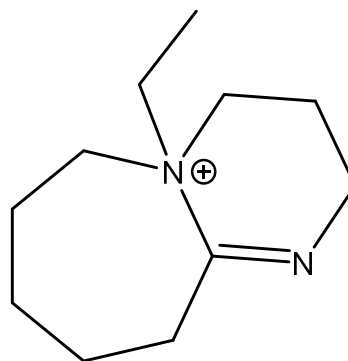
En la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno hay dos átomos de N, pero solo se cuaterniza uno de forma que, aunque la relación C/N es baja, la relación C/N⁺ es más elevada. Los tres derivados sintetizados son compuestos orgánicos monocatiónicos, con relaciones de C/N 5 para **NELO-I**, 5.5 para **NELO-II** y 8 para **NELO-B**, que corresponderían a una relación C/N⁺ de 11 para **NELO-I**, 12 para **NELO-II** y 17 para **NELO-B**.



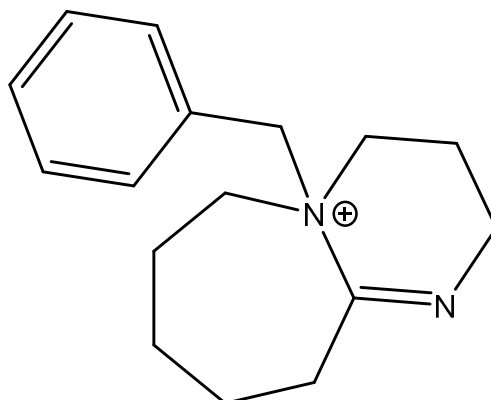
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno



NELO-I
(C/N)=5



NELO-II
(C/N)=5.5



NELO-B
(C/N)=8

Figura 4.63. Estructuras de NELO-I, NELO-II y NELO-B.

4.5.2. NELO-I COMO ADE.

Utilizando en primer lugar *NELO-I* (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) (**Figura 4.64**) como ADE, las condiciones generales de síntesis son 14 días a una

temperatura de 175°C en estático, con las variables descritas en la **Tabla 4.1**. Los resultados obtenidos han dado lugar a los diagramas de fases representados en las **Figuras 4.65 y 4.66**.

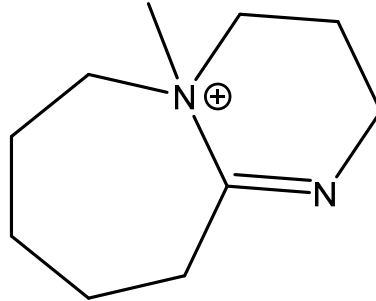


Figura 4.64. Representación de la molécula de NELO-I.

		NELO-I/(Si+Ge)=0,25			NELO-I/(Si+Ge)=0,50			
		F/(Si+Ge)=0			F/(Si+Ge)=0			
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo	
GeO ₂ (C)	

Figura 4.65. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.

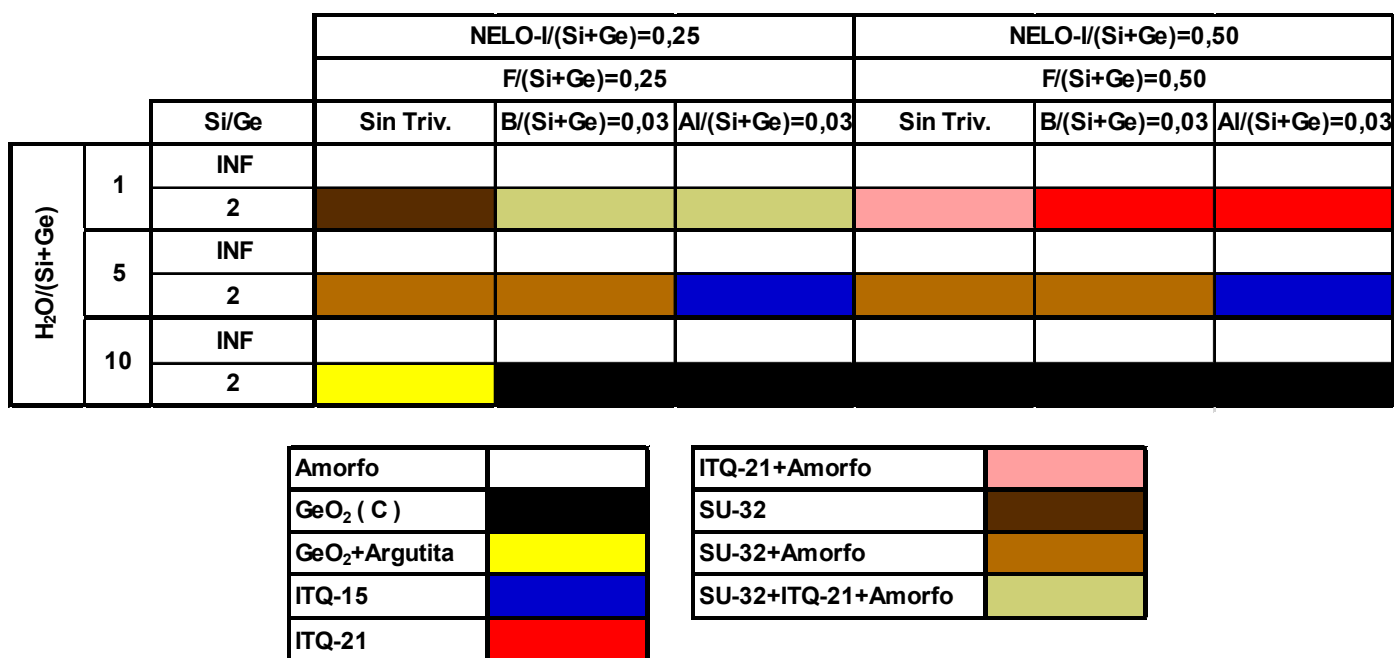


Figura 4.66. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

De los experimentos llevados a cabo con *NELO-I*, destacamos la obtención de la **zeolita SU-32**.^[219] Este material se forma, como silicogermanato, a partir de geles muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), con bajos contenidos en *NELO-I* y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.25$). En ausencia de elementos trivalentes, la zeolita cristaliza en forma pura, mientras que en presencia de aluminio y boro se obtienen mezclas con la zeolita *ITQ-21*.

En medios de síntesis algo más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), el material se forma tanto con boro en el gel de síntesis como sin ningún elemento trivalente.

La zeolita *SU-32*^[219] se caracteriza por ser quiral, ya que presenta dos enantiómeros con grupos espaciales hexagonales ($P6_122$ y $P6_522$). Su estructura presenta un sistema tridimensional de canales, formado por canales de anillos de 10 miembros intersectados por canales de anillos de 8 a distintas alturas.

Dado el interés que suscita este material, se le dedicará un capítulo (**Capítulo 5**) en esta tesis doctoral.

La utilización del derivado metilado de la amina *1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*, ha dado lugar a otra serie de resultados.

Cuando la síntesis se lleva a cabo en **medio básico** (**Figura 4.65**) y ausencia de fluoruro, no se observa ninguna fase cristalina, y en presencia de germanio en todo el

rango estudiado tan sólo observamos la obtención de óxido de germanio en forma de cuarzo.

Por el contrario, cuando se añaden **aniones fluoruro** al gel de síntesis (**Figura 4.66**), en ausencia de germanio no se forma ninguna fase cristalina. Por otro lado, en geles que contienen este elemento tetravalente obtenemos, además de la zeolita *SU-32*, otros materiales conocidos como *ITQ-15*^[212] e *ITQ-21*.^[121]

Con *NELO-I* como ADE, la cristalización de la zeolita *ITQ-15*^[212] tiene lugar en presencia de aluminio y a partir de geles de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$).

La formación de *ITQ-21*^[121] tiene lugar a partir de medios de síntesis muy concentrados, con altos contenidos en *NELO-I* y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.50$), tanto en presencia de aluminio y boro como en ausencia de éstos.

4.5.3. NELO-II COMO ADE.

En este caso se llevan a cabo los experimentos correspondientes al barrido inicial de condiciones de síntesis (**Tabla 4.1**), utilizando *NELO-II* (*1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*) (**Figura 4.67**) como ADE.

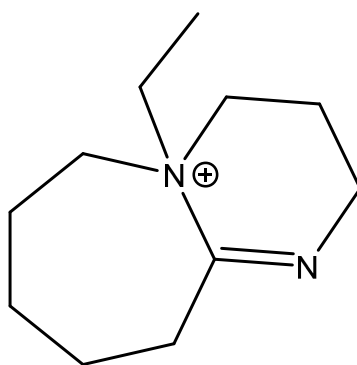


Figura 4.67. Representación de la molécula de *NELO-II*.

Las condiciones de síntesis correspondientes a estos experimentos son 14 días a 175°C y en estático. Los diagramas de fases obtenidos se muestran en la **Figura 4.68**,

para los experimentos llevados a cabo en presencia de aniones OH^- , y en la **Figura 4.69**, para los experimentos en presencia de aniones F^-

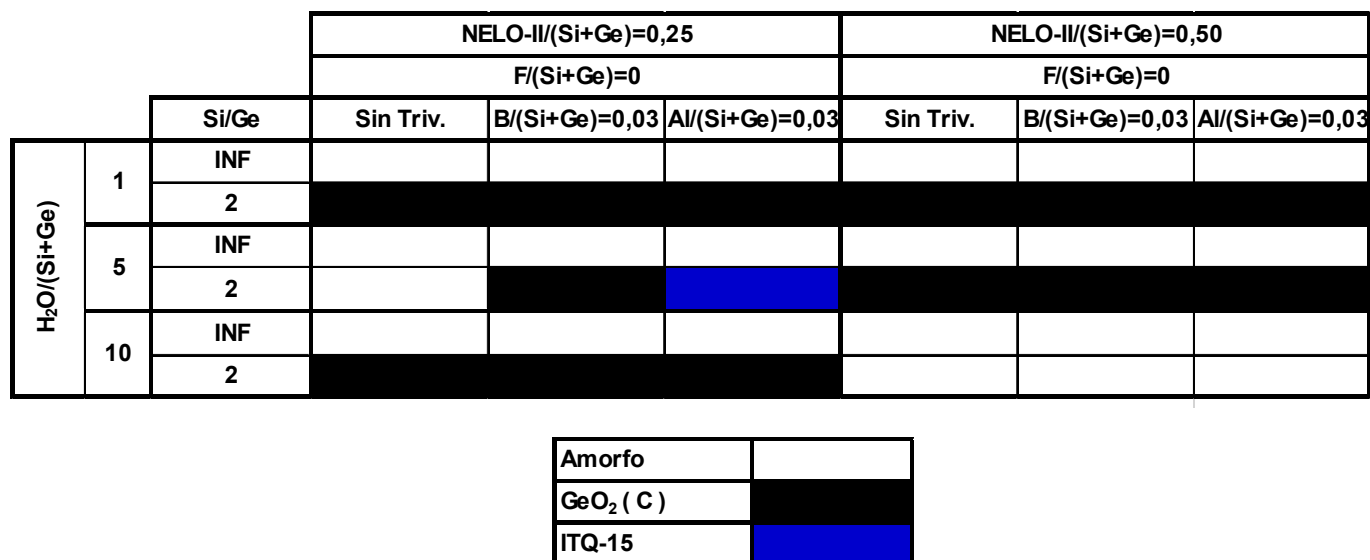


Figura 4.68. Diagrama de fases obtenido en medio OH^- a 175°C y 14 días de síntesis.

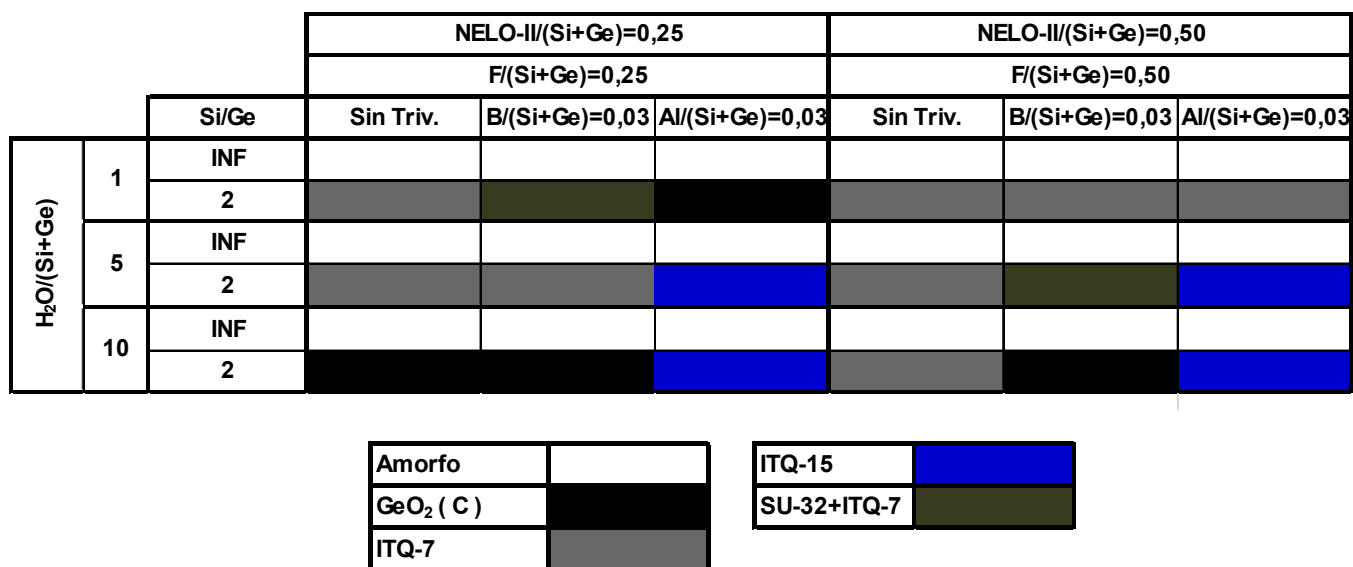


Figura 4.69. Diagrama de fases obtenido en medio F^- a 175°C y 14 días de síntesis.

En **medio básico** (Figura 4.68), no se observa ninguna fase cristalina en ausencia de germanio, y en su presencia mayoritariamente precipita óxido de germanio en forma de cuarzo, tal y como ocurre cuando se emplea *NELO-I* como ADE.

En todo el rango de condiciones de síntesis explorado, únicamente ha cristalizado la zeolita *ITQ-15*,^[212] en presencia de aluminio y a partir de en geles con una relación molar de $H_2O/(Si+Ge) = 5$ y un bajo contenido en *NELO-II* ($NELO-II/(Si+Ge) = 0.25$).

En **medio fluoruro (Figura 4.69)**, todos los materiales zeolíticos que se forman cristalizan a partir de geles de síntesis que contienen germanio. Entre estos materiales se encuentran las zeolitas *ITQ-7*,^[84] *ITQ-15* y *SU-32*,^[219] estas dos últimas también se han obtenido en los experimentos llevados a cabo con *NELO-I* como ADE.

La zeolita *SU-32*^[219] puede obtenerse también utilizando *NELO-II*, pero la principal diferencia que existe con *NELO-I* es que la zeolita se obtiene en forma de mezclas con la zeolita *ITQ-7* en medios de síntesis muy concentrados, que contienen boro y bajos contenidos en ADE y flúor, y en medios más diluidos que, además de contener boro, presentan altos contenidos en *NELO-II* y flúor.

Con *NELO-II* como ADE, la zeolita *ITQ-7*^[84] se obtiene en presencia de aniones fluoruro. A partir de medios de síntesis muy concentrados y con bajos contenidos en ADE y flúor, el material cristaliza en ausencia de elementos trivalentes; mientras que en geles más diluidos lo hace en presencia de boro.

Para altos contenidos en *NELO-II* y flúor y relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 1$, se forma tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes; para relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 5$ y 10 , tan sólo se forma en ausencia de elementos trivalentes.

La zeolita *ITQ-15*,^[212] al igual que empleando *NELO-I* como agente director de estructura, cristaliza en presencia de aluminio. Pero con *NELO-II*, su obtención también es posible a partir de medios de síntesis más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 5$ y 10).

4.5.4. NELO-B COMO ADE.

Los últimos experimentos correspondientes a la familia de ADEs derivados de la amina *1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*, se han realizado con el derivado bencilado, *NELO-B (1-bencil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno)* (**Figura 4.70**).

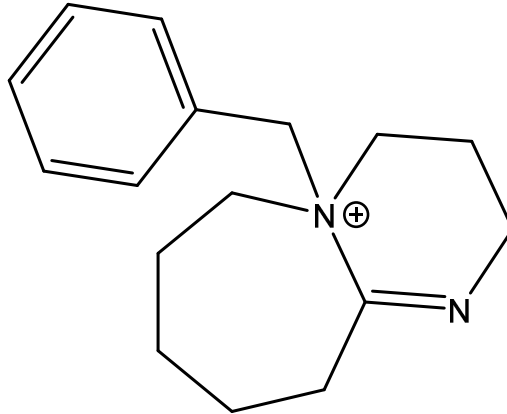


Figura 4.70. Representación de la estructura de NELO-B.

Los experimentos se han llevado a cabo tanto en medio básico (OH⁻), como en medio fluoruro (F⁻), durante 14 días a 175°C y en estático. Los resultados obtenidos se muestran en los diagramas de fases que aparecen en las Figuras 4.71 y 4.72.

		Si/Ge	NELO-B/(Si+Ge)=0,25			NELO-B/(Si+Ge)=0,50		
			F/(Si+Ge)=0			F/(Si+Ge)=0		
			Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF						
		2						
	5	INF						
		2						
	10	INF						
		2						

Amorfo	
GeO ₂ (C)	
SiO ₂	
ITQ-17	

Figura 4.71. Diagrama de fases obtenido en medio OH⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.

		NELO-B/(Si+Ge)=0,25			NELO-B/(Si+Ge)=0,50		
		F/(Si+Ge)=0,25			F/(Si+Ge)=0,50		
		Si/Ge	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03	Al/(Si+Ge)=0,03	Sin Triv.	B/(Si+Ge)=0,03
H ₂ O/(Si+Ge)	1	INF					
		2					
	5	INF					
		2					
	10	INF					
		2					

Amorfo	
GeO ₂ (C)	
SiO ₂	
ITQ-17	

Figura 4.72. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.

En **medio básico** (**Figura 4.71**) se mantiene la tendencia que presentan los dos ADEs más pequeños de la familia: sin germanio en el medio de síntesis no se consigue la cristalización de ningún material; a excepción de óxido de silicio en forma de cuarzo en medios muy diluidos que contienen aluminio o boro.

Por otro lado en presencia de germanio destaca la formación del *Polimorfo C de la zeolita Beta (ITQ-17)*,^[210] pero en un rango de composición muy concreto: medios de síntesis muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$), con relaciones molares de $NELO-B/(Si+Ge) = 0.50$ y que contienen aluminio.

En **presencia de aniones fluoruro** (**Figura 4.72**) no cristaliza ninguno de los materiales obtenidos anteriormente: el único material obtenido vuelve a ser la zeolita ITQ-17.

Decidimos realizar una serie adicional de experimentos con este ADE por si existiese la posibilidad de conseguir la cristalización de alguna fase de interés. Para ellos seleccionamos un segundo diseño de experimentos, en el que se trabaja a distintos tiempos de síntesis, en medio fluoruro y con varios contenidos en Al y H₂O (**Tabla 4.14**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t (días)	3	7	10	14
Si/Ge	2	∞	2	
H ₂ O/(Si+Ge)	3	1	5	10
Al/(Si+Ge)	3	0.02	0.03	0.05
NELO-B/(Si+Ge)	1	0.25		
F/(Si+Ge)	1	0.25		
T(°C)	1	175		

Tabla 4.14. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos.

A pesar de los intentos realizados, no ha sido posible favorecer la formación de ningún material cristalino. Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos en los experimentos realizados, *NELO-B* no parece un compuesto muy adecuado como ADE en síntesis de zeolitas.

4.6. CONCLUSIONES.

La utilización de todos los agentes directores de estructura (ADEs) descritos anteriormente ha permitido la obtención de varios materiales cristalinos microporosos de interés. Destacamos sobre la formación de dos nuevas zeolitas: *ITQ-57* e *ITQ-60*; así como la optimización del método de obtención de una zeolita quiral, como es la zeolita *SU-32*.

Además de los materiales microporosos anteriores, se han obtenido las zeolitas *ITQ-3*, *ITQ-43* e *ITQ-44*, que aunque son zeolitas ya descritas se han obtenidos con nuevos agentes directores de estructura.

La zeolita *ITQ-57* se obtiene, empleando *PMD* como ADE, en un rango de composición muy definido: cristaliza como silicogermanato, tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes (aluminio y boro), a partir de medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), que presentan cantidades moderadas de ADE y flúor ($(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.25$).

La zeolita **ITQ-60** se ha obtenido, como silicogermanato, utilizando tanto *DMP* como *TIMP* como ADEs.

Con *DMP* cristaliza a partir de medios de síntesis muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) y que contienen aniones fluoruro. En ausencia de elementos trivalentes es posible la formación del material en su forma pura, pero con aluminio o boro en el medio, se obtienen mezclas con otras zeolitas como *Beta* y *SSZ-35*.

Con *TIMP*, en principio, la zeolita no se ha obtenido en su forma pura, sino con mezclas con otros materiales cristalinos, como *ZSM-5* e *ITQ-17*.

Por último tenemos la zeolita **SU-32**, obtenida también como silicogermanato con *NELO-I* como ADE.

Este material se forma, a partir de geles muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), con bajos contenidos en ADE y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.25$). En ausencia de elementos trivalentes, la zeolita cristaliza en su forma pura, mientras que en presencia de aluminio y boro se obtienen mezclas con la zeolita *ITQ-21*.

En medios de síntesis algo más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), el material se forma tanto con boro en el gel de síntesis como sin ningún elemento trivalente.

Tanto la reproducción como la caracterización de cada uno de estos materiales cristalinos microporosos, se tratan con mayor profundidad en los siguientes capítulos de esta tesis doctoral.

CAPÍTULO 5. SU-32.

5.1. INTRODUCCIÓN.

Dentro de la industria química y farmacéutica, la porosidad y la quiralidad son dos de las propiedades más importantes de los materiales.

Las zeolitas quirales son muy atractivas por sus posibles usos en catálisis, separación y sorción enantioselectivas. Actualmente, entre todos los tipos de estructuras zeolíticas existentes, sólo tres muestran quiralidad ($\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[220] gosecrita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)^[221] y OSB-1^[112]).

Los materiales quirales se sintetizan de acuerdo a dos enfoques diferentes: a través de síntesis directa o por incorporación de moléculas quirales en un material aquiral. Muchos metal-fosfatos quirales se han sintetizado empleando moléculas orgánicas o complejos metálicos quirales.^[222-224] Sin embargo, ninguna de las estructuras zeolíticas quirales existentes^[112,220,221] se sintetizaron empleando agentes directores de estructura quirales. Por tanto, la síntesis directa de zeolitas enantiopuras todavía sigue siendo una cuestión abierta y tremendamente importante.

La zeolita SU-32^[219] es un material que posee quiralidad intrínseca, consta de dos enantiómeros con grupos espaciales hexagonales: $P6_122$ y $P6_522$, y cuyos cristales no se encuentran intercrecidos. Su estructura consta de un canal helicoidal de pequeñas cajas unidas a través de anillos de 10 miembros y que discurre a lo largo del eje *c*. Este canal helicoidal se representa en la **Figura 5.1**.

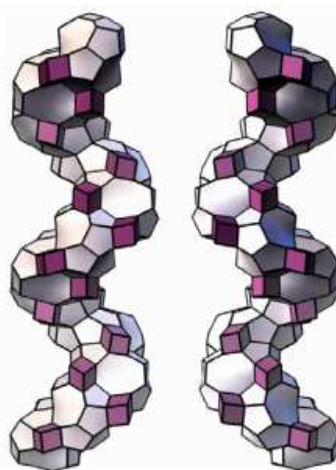


Figura 5.1. Representación de los canales helicoidales de los dos enantiómeros de la zeolita SU-32.^[219]

La síntesis descrita de la zeolita SU-32^[219] se lleva a cabo en condiciones hidro(solvo)termales, empleando como agente director de estructura diisopropilamina (DIPA). En estas condiciones se obtiene una mezcla de los materiales SU-15 y SU-32, no consiguiendo obtenerse SU-32 en forma pura. Tan sólo tiene lugar la obtención de monocristales de la zeolita que se caracterizan por separado.

En esta tesis doctoral se describe un nuevo método de síntesis de este material haciendo uso de un compuesto orgánico cíclico y de cierta rigidez: NELO-I (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) (**Figura 5.2**).

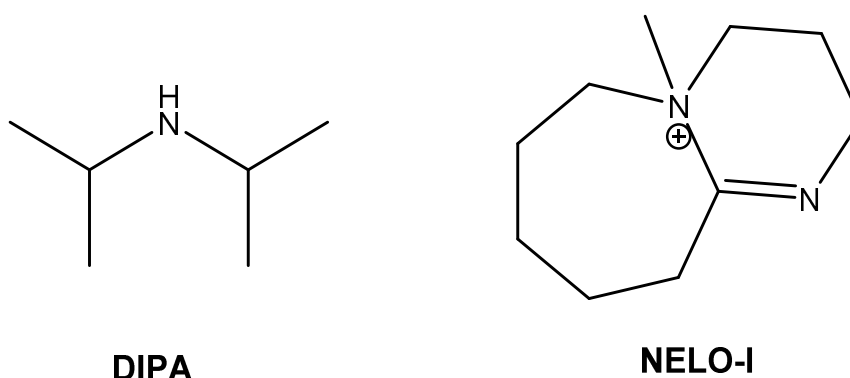


Figura 5.2. Representación de las moléculas de DIPA y NELO-I.

5.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA SU-32.

5.2.1. INTRODUCCIÓN.

Tras llevar a cabo el barrido inicial de condiciones de síntesis con NELO-I (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) como agente director de estructura (**Capítulo 4.5.2**), observamos que la zeolita SU-32 se obtiene como silicogermanato a partir de medios de síntesis que contienen aniones fluoruro. Además, en su cristalización parecen ejercer un efecto importante el contenido en H₂O y elementos trivalentes.

En los medios de síntesis más concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), la zeolita SU-32 se forma para bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.25$). Con aluminio y boro en el medio de síntesis, se obtienen mezclas de las zeolitas SU-32 e ITQ-21. Por el contrario, en ausencia de elementos trivalentes la zeolita SU-32 se obtiene en forma pura.

Para medios de síntesis algo más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), la zeolita SU-32 cristaliza tanto en ausencia de elementos trivalentes como con boro en el medio de síntesis.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, procedemos a realizar un estudio más completo de los factores que afectan a la síntesis de la zeolita SU-32.

5.2.2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE ELEMENTOS TRIVALENTES.

Como se ha indicado anteriormente, en la cristalización de la zeolita SU-32 tiene un papel importante el contenido en elementos trivalentes. Sin embargo, con el fin de estudiar el mayor rango posible de composición llevamos a cabo también un diseño factorial de experimentos a partir de geles de síntesis que no contengan elementos trivalentes (**Tabla 5.1**). Tendremos en cuenta aquellos parámetros que parecen influir en la formación de la zeolita SU-32, como son los contenidos en germanio, agua, agente director de estructura y flúor.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
t (días)	1	14				
Si/Ge	5	1	2	5	10	∞
H₂O/(Si+Ge)	2	1	5			
NELO-I/(Si+Ge)	2	0.25	0.50			
F⁻/(Si+Ge)	2	0.25	0.50			
T(°C)	1	175				

Tabla 5.1. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.

Los diagramas de fases obtenidos a partir de estos experimentos se muestran en las **Figuras 5.3 y 5.4**.

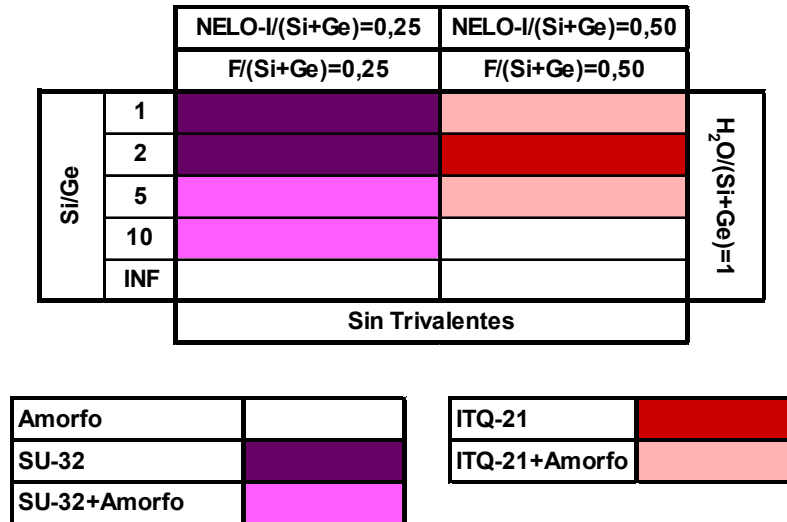


Figura 5.3. Diagrama de fases obtenido para $H_2O/(Si+Ge) = 1$.

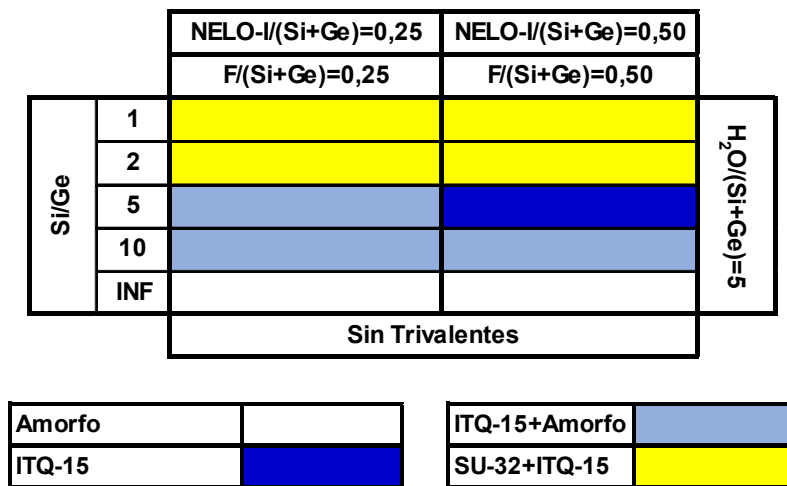


Figura 5.4. Diagrama de fases obtenido para $H_2O/(Si+Ge) = 5$.

Observamos que la formación de la zeolita SU-32 se ve favorecida en medios de síntesis muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$) y con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \ \& \ F)/(Si+Ge) = 0.25$). Si estos contenidos aumentan, cristaliza la zeolita ITQ-21. Además, a medida que disminuye el contenido en germanio los materiales son menos cristalinos.

Por otro lado, observamos que en medios más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), tiene lugar la cristalización de la zeolita ITQ-15, que es la fase que compite con SU-32 para altos contenidos en germanio.

Determinadas las mejores condiciones en las que es posible la síntesis de SU-32 en ausencia de elementos trivalentes, decidimos estudiar qué efecto ejercerían sobre

el medio de síntesis factores como son el tiempo de cristalización, la adición de cristales de siembra y llevar a cabo la cristalización de la zeolita tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Los diagramas de fases obtenidos se muestran en la **Figura 5.5**, para la cristalización llevada a cabo en ausencia de cristales de siembra, y en la **Figura 5.6**, para la cristalización con siembra.

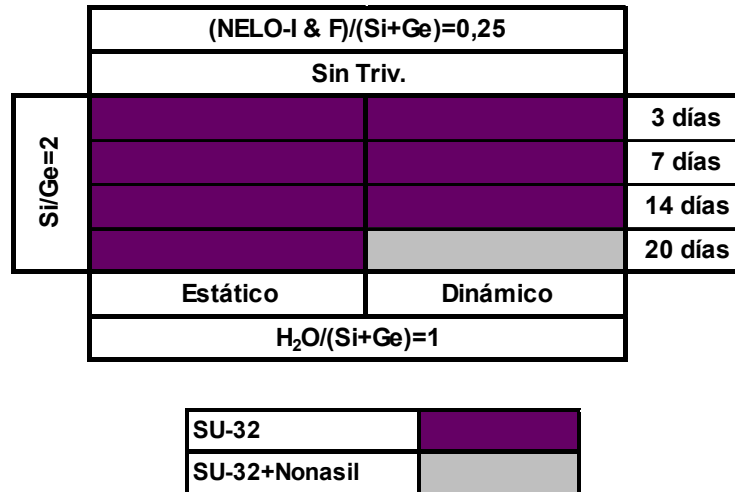


Figura 5.5. Diagrama de fases obtenido en estático y dinámico.

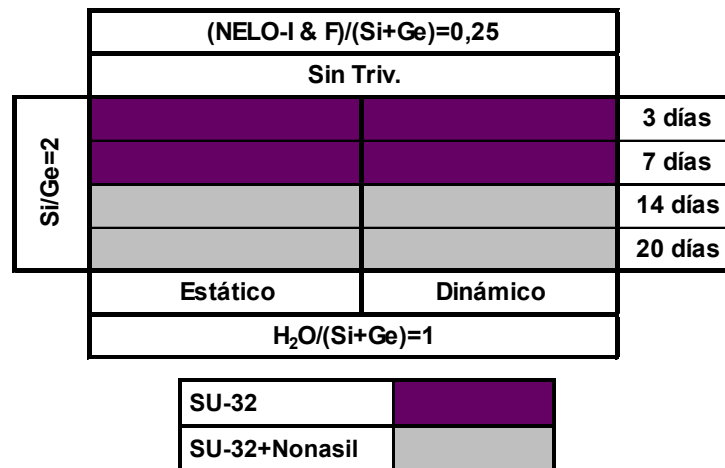


Figura 5.6. Diagrama de fases obtenido en estático y dinámico, con siembra.

Observamos que se obtiene SU-32 y que a tiempos largos se transforma en Nonasil. Cuando se añaden cristales de SU-32 como siembra, el Nonasil aparece a tiempos más cortos. Parece que la zeolita SU-32 se forma primero y posteriormente se va transformando en Nonasil y que este proceso es más rápido cuando se añade siembra.

Como se ha observado en los experimentos llevados a cabo hasta el momento, la zeolita SU-32 puede obtenerse, con NELO-I como ADE, en medios de síntesis que contienen una elevada cantidad de germanio. Tan et al^[219] realizaron cálculos de minimización de energía para predecir la estabilidad relativa del equivalente pura sílice de la zeolita SU-32, obteniendo valores de energía inferiores que los correspondientes al germanosilicato. Por esta razón, diseñamos un nuevo conjunto de experimentos para intentar obtener la zeolita SU-32 con el menor contenido en germanio posible. Para ello seleccionamos las mejores condiciones de síntesis que nos han permitido la formación de la zeolita. Consideramos además variar los tiempos de cristalización, trabajar en estático y dinámico y adicionar cristales de siembra para que puedan actuar como núcleos de cristalización (**Tabla 5.2**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	4	3	7	14	20
Si/Ge	2	5	10		
H₂O/(Si+Ge)	1	1			
NELO-I/(Si+Ge)	1	0.25			
F⁻/(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	1	175			

Tabla 5.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos para la reducción del contenido en Ge.

Los resultados correspondientes a este nuevo diseño de experimentos aparecen representados en las **Figuras 5.7 y 5.8**.

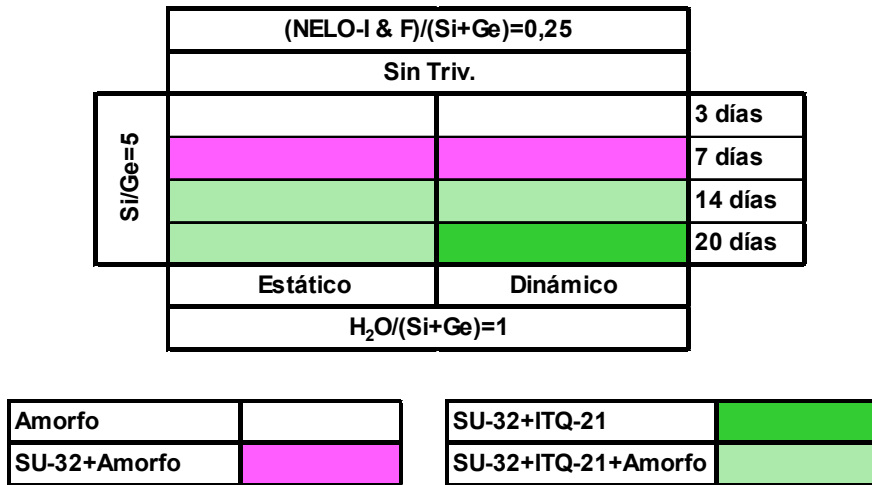


Figura 5.7. Diagramas de fases para Si/Ge = 5 y siembra.

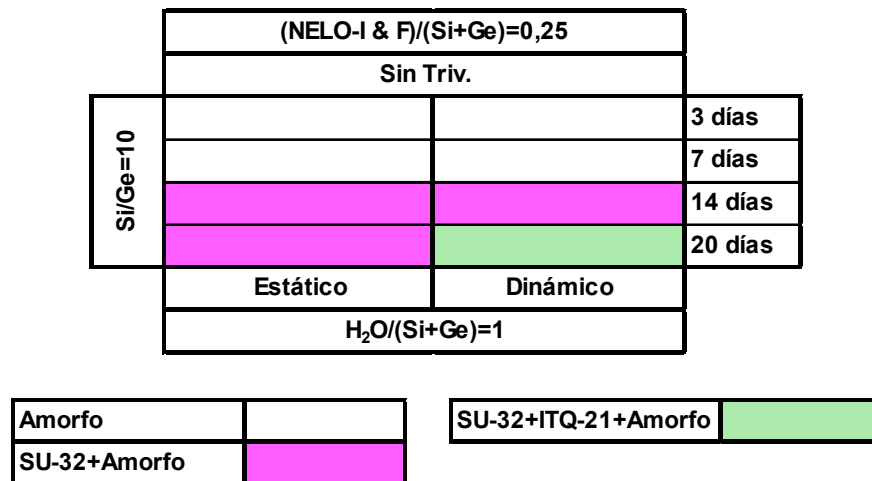


Figura 5.8. Diagramas de fases para Si/Ge = 10 y siembra.

Se observa que al disminuir el contenido en germanio no se favorece la formación de SU-32, a pesar de la presencia de cristales de siembra, ya que a tiempos largos empieza a formarse ITQ-21.

Parece que la zeolita SU-32 empieza a crecer como silicogermanato con un alto contenido en germanio y que, una vez que en el medio de síntesis se ha consumido la mayor parte del germanio presente y los cristales de siembra adicionados, la zeolita se queda sin nutrientes para continuar su crecimiento y comienza la formación de la zeolita ITQ-21.

Tras la realización de las series de experimentos anteriores, observamos que la síntesis de la zeolita SU-32, en ausencia de elementos trivalentes, tiene lugar en medios

de síntesis muy concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 1$), con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.25$) y con una elevada concentración de germanio.

5.2.3. SÍNTESIS EN PRESENCIA DE BORO.

Tal y como se ha mostrado en el **Capítulo 4.5.2** de esta tesis, parece posible la cristalización de la zeolita SU-32 como silicogermanato y en presencia de boro, a partir de medios de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) y que contiene aniones fluoruro.

Decidimos intentar sintetizar la zeolita B-SU-32, para lo cual diseñamos un conjunto de experimentos (**Tabla 5.3**) en el que variaremos los contenidos de aquellos parámetros que creemos tienen un mayor importancia en la cristalización del material.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
t (días)	1	14				
Si/Ge	5	1	2	5	10	∞
H₂O/(Si+Ge)	2	1	5			
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05			
NELO-I/(Si+Ge)	2	0.25	0.50			
F⁻/(Si+Ge)	2	0.25	0.50			
T(°C)	1	175				

Tabla 5.3. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.

Los resultados correspondientes a estos experimentos aparecen representados en la **Figuras 5.9 y 5.10**.

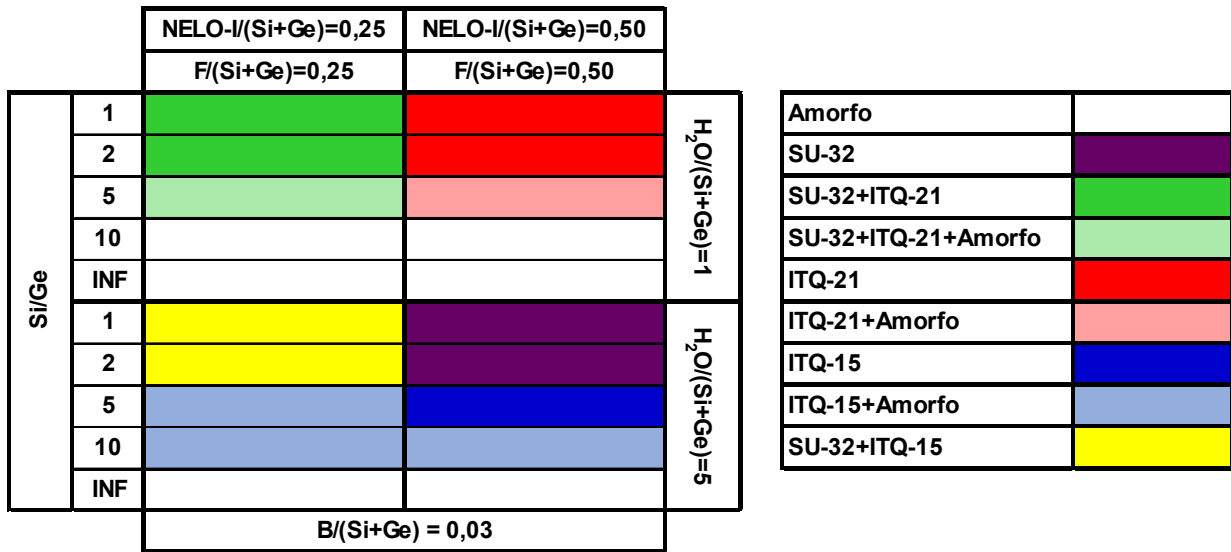


Figura 5.9. Diagrama de fases obtenido para $B/(Si+Ge) = 0.03$.

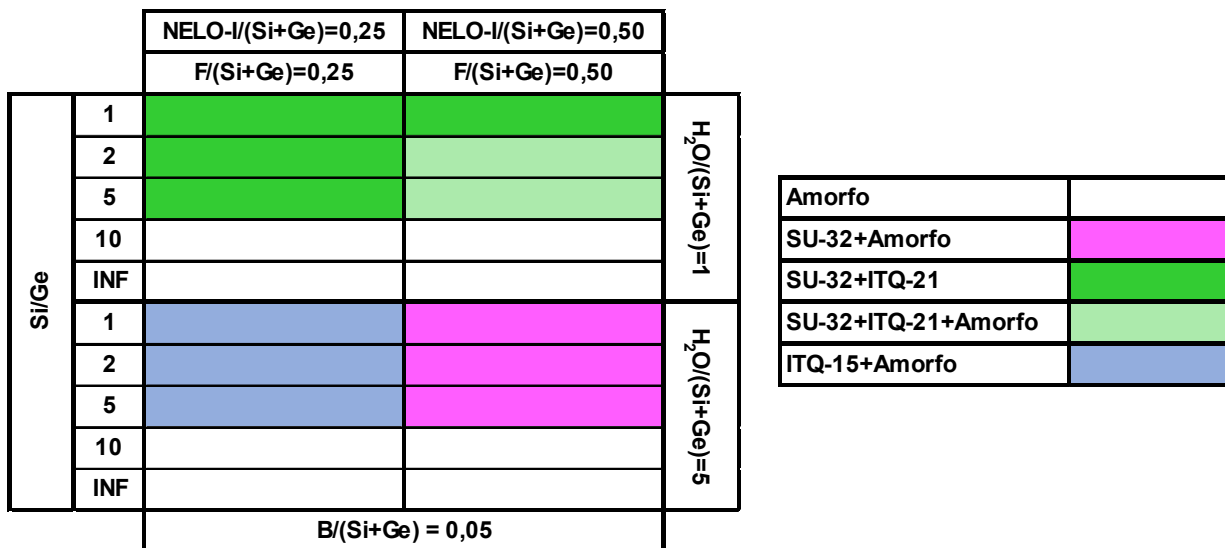


Figura 5.10. Diagrama de fases obtenido para $B/(Si+Ge) = 0.05$.

Destacamos que la obtención de la zeolita B-SU-32 en forma pura tiene lugar para altos contenidos en germanio. La presencia de boro permite además la formación de la zeolita a partir de medios de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) y con altos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.50$), lo que supone una clara diferencia con la síntesis de SU-32 llevada a cabo en ausencia de elementos trivalentes. Destacar también que es necesaria la presencia de

un elevado contenido en germanio y que a medida que aumenta el contenido en boro, la zeolita SU-32 no se obtiene totalmente cristalina.

Para relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 1$, tiene lugar la formación de zeolita ITQ-21. Mientras que para relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 5$ y bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.25$), cristaliza la zeolita ITQ-15.

Por tanto, las mejores condiciones de síntesis en las que inicialmente hemos podido obtener la zeolita B-SU-32 son medios moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), con altos contenidos en NELO-I y flúor ($(NELO-I \& F)/(Si+Ge) = 0.50$) y germanio.

Hasta el momento, en los experimentos llevados a cabo para la síntesis de la zeolita B-SU-32, se ha empleado LUDOX como fuente de sílice.

Decidimos emplear otra fuente de sílice y realizar un estudio comparativo entre ambos compuestos. Concretamente hemos seleccionado TEOS, ya que la sílice se encuentra en forma totalmente despolimerizada.

En este estudio (**Tabla 5.4**) analizaremos cómo afecta la utilización de un reactivo u otro sobre la formación del material. Tendremos en cuenta aquellas condiciones de síntesis que favorecen la obtención de SU-32. Además trabajaremos en condiciones estáticas y dinámicas y seleccionaremos varias relaciones de Si/Ge por si fuese posible reducir el contenido en germanio de la zeolita, pues es lo que interesa a nivel industrial.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Si/Ge	3	2	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5		
B/(Si+Ge)	1	0.03		
NELO-I/(Si+Ge)	1	0.50		
F/(Si+Ge)	1	0.50		
T(°C)	1	175		
Fuente Sílice	2	LUDOX	TEOS	

Tabla 5.4. Variables y niveles seleccionados en el estudio comparativo.

Los resultados obtenidos tras la realización de este estudio comparativo han dado lugar a los diagramas de fases que se muestran en las **Figuras 5.11, 5.12 y 5.13**.

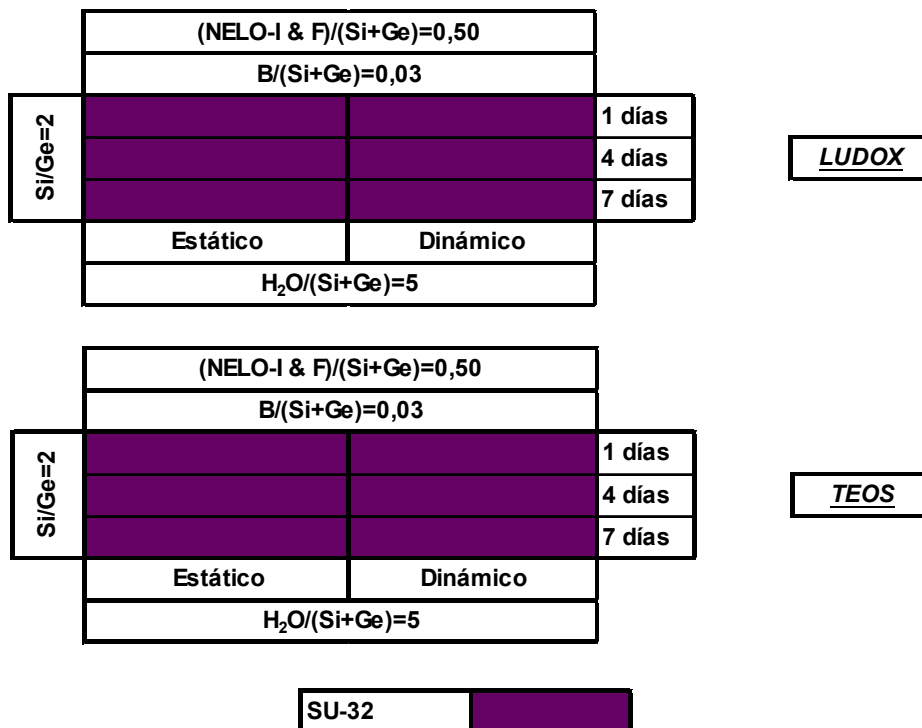


Figura 5.11. Diagramas de fases obtenidos para $Si/Ge = 2$.

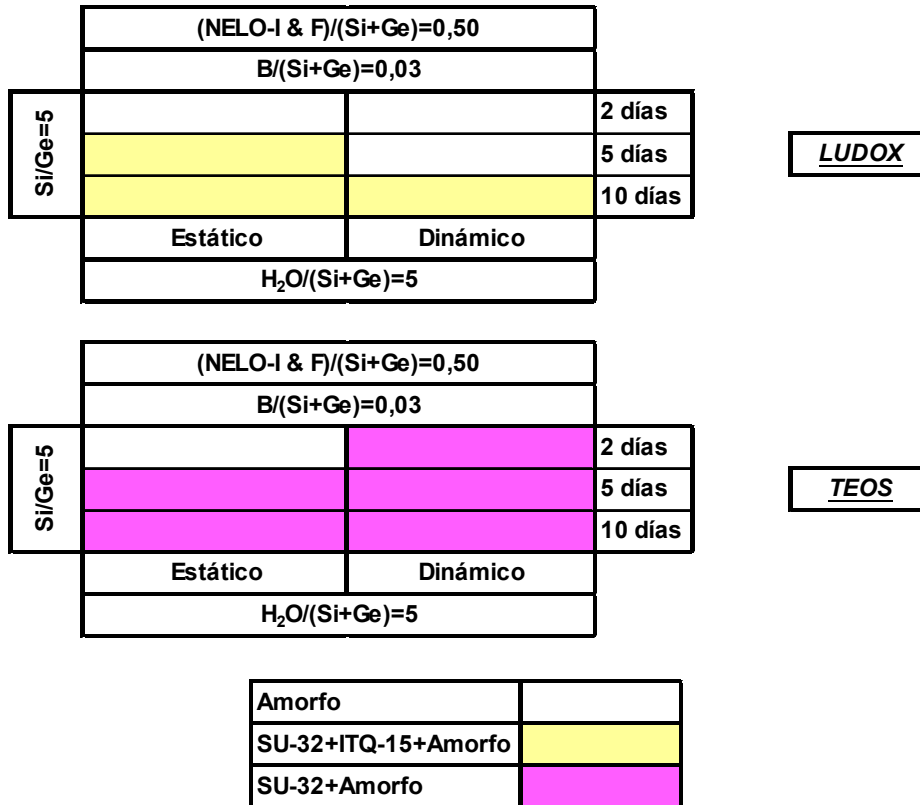


Figura 5.12. Diagramas de fases obtenidos para $Si/Ge = 5$.

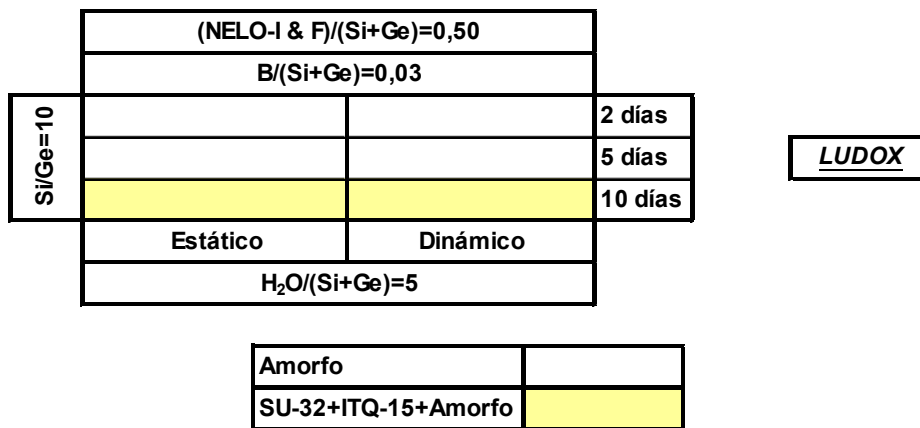


Figura 5.13. Diagramas de fases obtenidos para $Si/Ge = 10$.

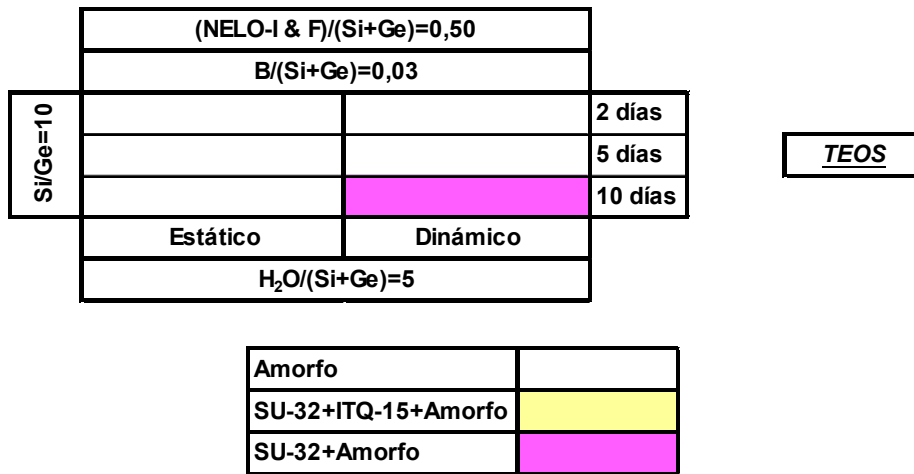


Figura 5.13 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 10.

Empleando *LUDOX* y *TEOS* como fuente de sílice, la zeolita *B-SU-32* cristaliza en forma pura para altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$) y tiempos cortos de síntesis.

La principal diferencia entre emplear uno u otro reactivo se observa a media que aumenta la relación Si/Ge.

Con *LUDOX* se observa que tan sólo conseguimos obtener una mezcla de las zeolitas *SU-32* e *ITQ-15* con un elevado contenido en amorfo.

Por su parte, empleando *TEOS* como fuente de sílice la zeolita sigue sin ser completamente cristalina en presencia de altas relaciones Si/Ge, pero en el medio de síntesis no se forman otros materiales. Pero es de destacar que a pesar de prolongar el tiempo de cristalización a 10 días la cantidad de amorfo presente no varía. Una vez consumido el germanio del medio de síntesis el crecimiento de la zeolita se paraliza.

En conclusión, tras la realización de varios experimentos en presencia de boro, es posible determinar que la zeolita *B-SU-32* puede obtenerse tanto con *LUDOX* como con *TEOS* como fuente de sílice y a partir de medios de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), con altos contenidos en germanio, agente director de estructura y flúor ($(NELO-I \ \& \ F)/(Si+Ge) = 0.50$).

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA SU-32.

La zeolita SU-32, sintetizada empleando NELO-I (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) como agente director de estructura, presenta el patrón de difracción de Rayos X de polvo que aparece representado en la **Figura 5.14**.

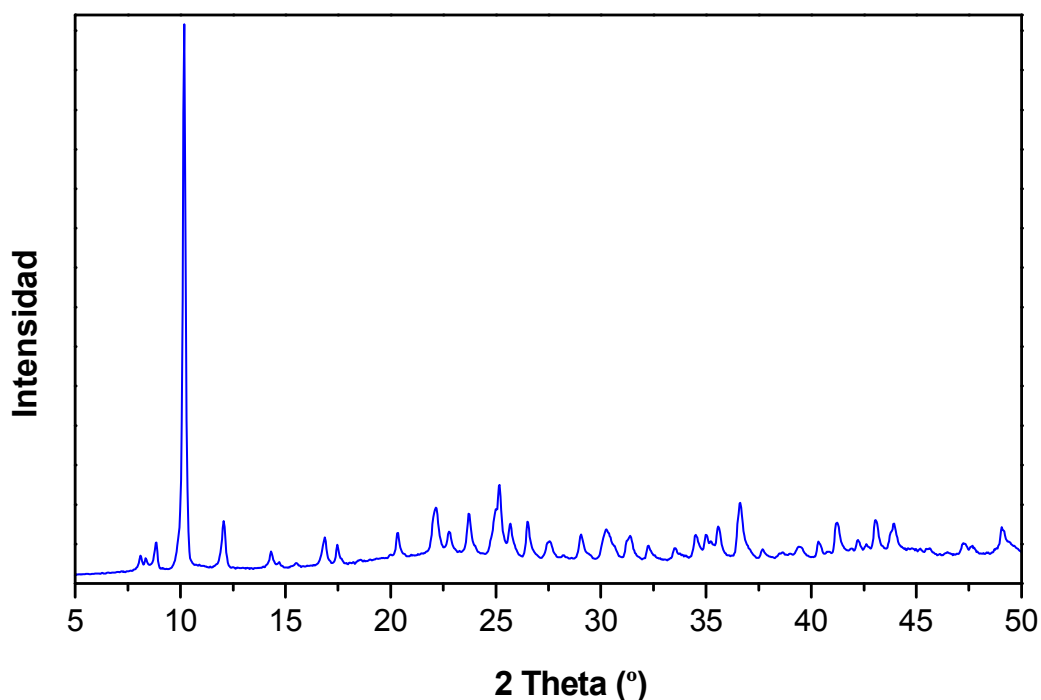


Figura 5.14. Patrón de difracción de Rayos X de polvo de la zeolita SU-32.

Mediante análisis termogravimétrico se ha podido determinar que la zeolita SU-32 muestra una pérdida total de peso de aproximadamente 11.7%, que corresponde principalmente al contenido en agente director de estructura (1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno). La pérdida de peso más significativa tiene lugar a una temperatura aproximada de 540°C.

La relación de C/N obtenida para la zeolita SU-32 muestra que el NELO-I incorporado en el material se mantiene intacto, ya que obtenemos valores comprendidos entre 5.1 y 5.3 (NELO-I \rightarrow C/N = 5) (**Tabla 5.5**).

	Si/Ge = 1	Si/Ge = 2	Si/Ge = 1 (Si+Ge)/B = 33	Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 33
%pp	11.5	11.5	11.9	11.8
%C	8.3	7.9	8.5	8.9
%N	1.8	1.8	2.0	1.9
%H	1.4	1.4	1.7	1.5
C/N	5.3	5.2	5.0	5.3

Tabla 5.5. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de SU-32.

En la **Tablas 5.6 y 5.7** se muestran tanto los análisis químicos como las fórmulas moleculares correspondientes a las muestras de SU-32 sintetizadas, tanto en ausencia de elementos trivalentes como en presencia de boro.

	Si/Ge = 1	Si/Ge = 2
Si/Ge _{muestra}	0.8	2.3
%Si	12.9	23.2
%Ge	42.3	26.9
Fórmula Molecular	(NELOI(F)) _{0.06} (Si _{0.44} O ₂)(Ge _{0.56} O ₂)	(NELOI(F)) _{0.06} (Si _{0.69} O ₂)(Ge _{0.31} O ₂)

Tabla 5.6. Análisis Químico de la zeolita SU-32.

	Si/Ge = 1 (Si+Ge)/B = 33	Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 33
Si/Ge _{muestra}	1.3	1.9
(Si+Ge)/B _{muestra}	111	125
%Si	17.8	21.8
%Ge	34.7	28.9
%B	0.1	0.1
Fórmula Molecular	(NELOI(F)) _{0.06} (Si _{0.57} O ₂)(Ge _{0.43} O ₂)(B ₂ O ₃) _{0.009}	(NELOI(F)) _{0.06} (Si _{0.66} O ₂)(Ge _{0.34} O ₂)(B ₂ O ₃) _{0.008}

Tabla 5.7. Análisis Químico de la zeolita B-SU-32.

Observamos que el contenido en germanio prácticamente no varía de los geles de síntesis a las muestras, por tanto, este se incorpora casi en su totalidad a la red del

material. Sin embargo, en el caso del boro ocurre lo contrario, sólo una proporción muy baja de átomos de boro se incorporan a la red cristalina de la zeolita.

El espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 5.15**) obtenido para la zeolita SU-32 nos permite corroborar que el agente director de estructura (*1-metil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*) se encuentra intacto en los canales del material, tal y como indicaba el análisis elemental.

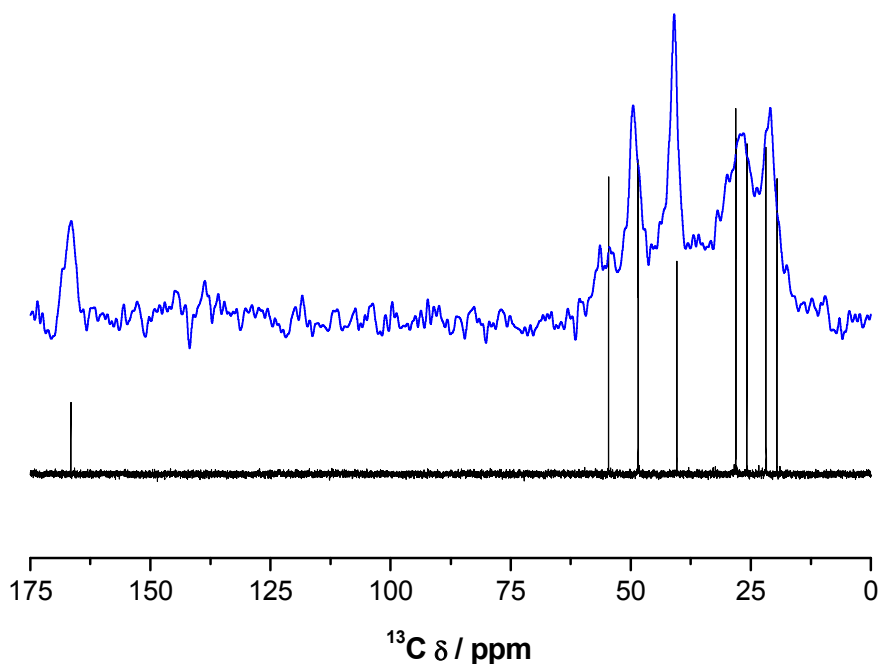


Figura 5.15. RMN de ^{13}C de la zeolita SU-32 (azul) y del NELO-I (negro).

El RMN de ^{19}F (**Figura 5.16**) obtenido para la zeolita SU-32 está caracterizado por una banda de resonancia, que aparece a un desplazamiento químico $\delta = -9$ ppm, y que se asocia a aniones F^- localizados en unidades dobles anillos de 4 ricas en germanio, con 3 o 4 átomos de germanio en cada una de ellas.

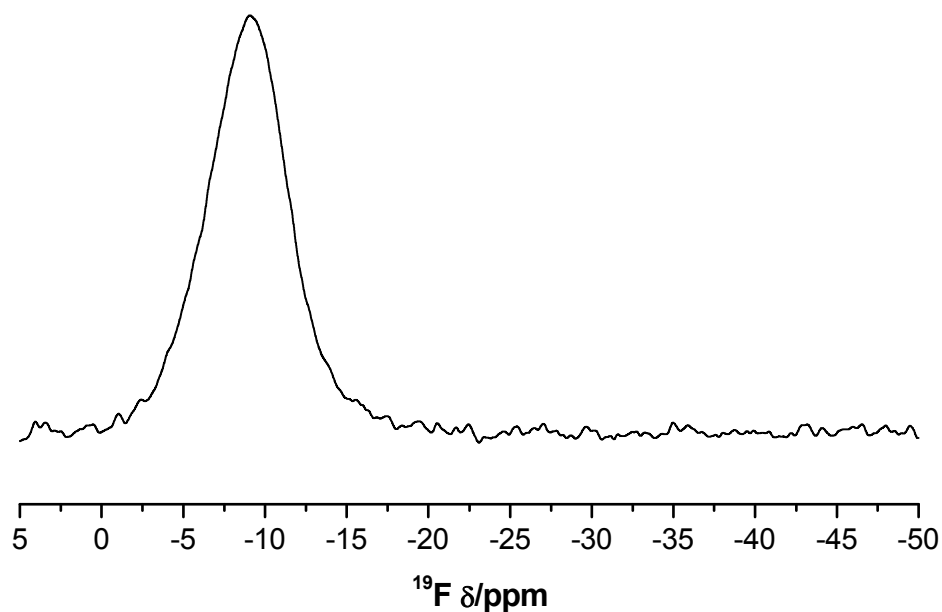


Figura 5.16. RMN de ^{19}F de la zeolita SU-32.

En la **Figura 5.17** aparece representado el espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita SU-32. En él observamos una banda de resonancia muy ancha, que engloba entornos Q^3 y Q^4 y en la cual no es posible definir las posiciones cristalográficas existentes, tal y como cabría esperar para un silicogermanato de tan baja relación.

Sí que es posible distinguir un pequeño hombro, a un desplazamiento aproximado de $\delta \approx -97/-105$ ppm, que podría corresponder tanto a entornos $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ge})$ como a defectos de conectividad.

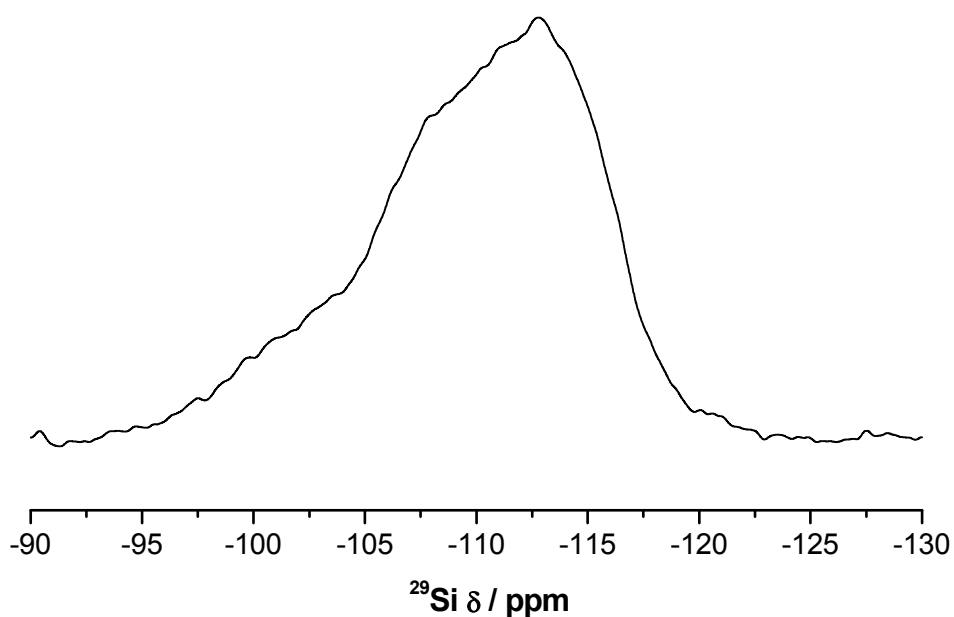


Figura 5.17. RMN de ^{29}Si de la zeolita SU-32.

Las propiedades texturales de la zeolita SU-32 se han determinado a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno y argón. La isoterma de nitrógeno se muestra en la **Figura 5.18**. Los datos obtenidos han permitido determinar las propiedades microporosas tanto de la zeolita SU-32 sintetizada como de su forma puramente silícea (**Tabla 5.8**).

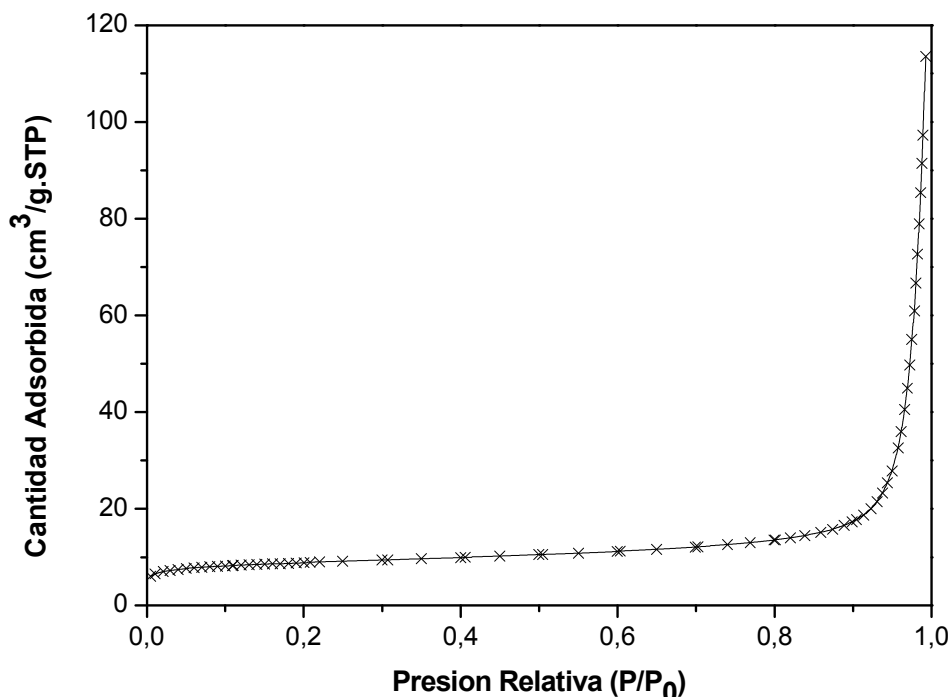


Figura 5.18. Isotherma de adsorción de nitrógeno de la zeolita SU-32.

	Si/Ge = 2	SiO₂
Área BET (m²/g)	60	75
Área Microporo (m²/g)	44	55
Volumen Microporo (cm³/g)	0.02	0.03

Tabla 5.8. Propiedades texturales de la zeolita SU-32 sintetizada y calculadas para la forma puramente silícea.

La distribución de poro se calcula mediante la adsorción de Ar, empleando el formalismo de Horvarth-Kawazoe. Esta distribución para la zeolita SU-32 se encuentra centrada en torno a 6 Å (**Figura 5.19**).

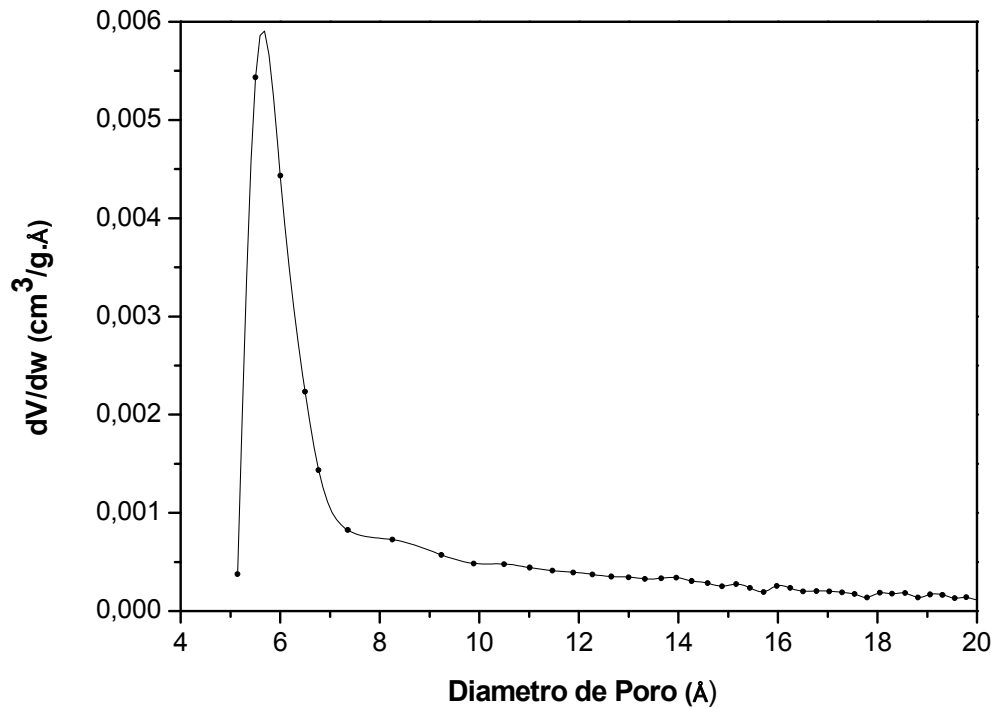


Figura 5.19. Isoterma de adsorción de argón de la zeolita SU-32.

Aunque la estructura de la zeolita SU-32 hace suponer valores más altos de área y volumen de microporo, al presentar la zeolita cristales de un gran tamaño (entre 40 y 60 μm) (**Figura 5.20**) y canales formados por anillos de 10 miembros, puede que exista un impedimento a la hora de extraer el agente director de estructura de esos canales, que tenga lugar la rotura de la estructura zeolítica o que ambas cosas se produzcan. Como consecuencia de esto, los valores de área y volumen de microporo son bastante inferiores a los que deberían corresponder a un material de las características de la zeolita SU-32.

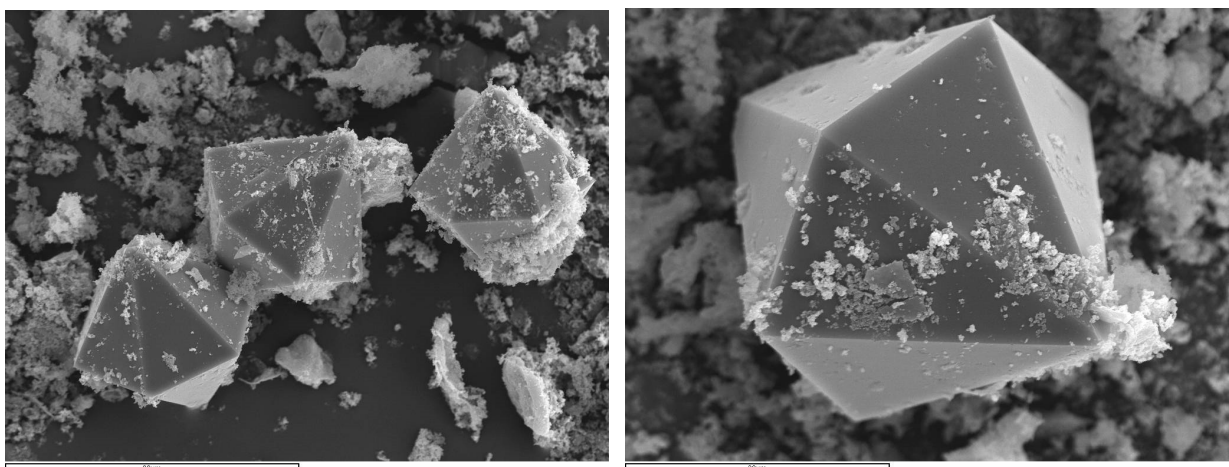


Figura 5.20. Imágenes SEM de los cristales de la zeolita SU-32.

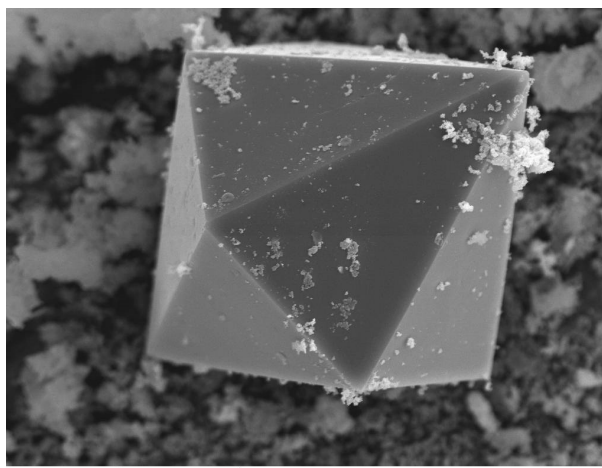


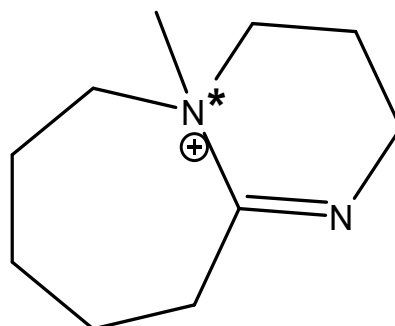
Figura 5.20 (Continuación). Imágenes SEM de la zeolita SU-32.

La zeolita SU-32, tal y como se describe en el trabajo llevado a cabo por Tang et al.^[219], es una zeolita quirral formada por dos enantiómeros, que crecen de forma separada y que presentan grupos espaciales hexagonales $P6_122$ y $P6_522$.

Dado que en esta tesis doctoral se ha obtenido la zeolita SU-32 con un agente director de estructura distinto del empleado por Tang et al.^[219], NELO-I, y que además la zeolita está formada por cristales con un tamaño comprendido entre 40 y 60 μm , se realiza un análisis mediante difracción de Rayos X de monocristal. Este análisis se lleva a cabo para comprobar si, con NELO-I como ADE, obtenemos los dos enantiómeros o sólo uno de ellos y si hay intercrecimiento en el interior de los cristales.

Los resultados de difracción de Rayos X de monocristal muestran que con NELO-I como agente director de estructura obtenemos también los dos enantiómeros y que no existen intercrecimientos entre ellos. Cada cristal corresponde a uno de los enantiómeros.

El agente director de estructura empleado en esta tesis para la síntesis de la zeolita SU-32, NELO-I, presenta un centro quirral, el cual corresponde al átomo de nitrógeno que se cuaterniza (**Figura 5.21**). Dado que el proceso de metilación no es enantioselectivo, debemos suponer que tenemos una mezcla racémica de los dos enantiómeros.



NELO-I

Figura 5.21. Estructura de NELO-I con su centro quiral.

Como consecuencia de esto, el siguiente paso consiste en averiguar si cada uno de los enantiómeros de NELO-I es capaz de conducir a cada uno de los enantiómeros de la zeolita, para lo cual se han llevado a cabo una serie de cálculos teóricos. Para la realización de estos cálculos comenzamos con el enantiómero SU-32a resuelto con NELO-I como agente director de estructura ($a = b = 12.3071 \text{ \AA}$, $c = 30.420 \text{ \AA}$, grupo espacial $P6_122$) y a este sistema se le denomina SU-32a. Posteriormente, se utilizará el otro enantiómero al que denominaremos SU-32b (Grupo espacial $P6_522$) (**Figura 5.22**).

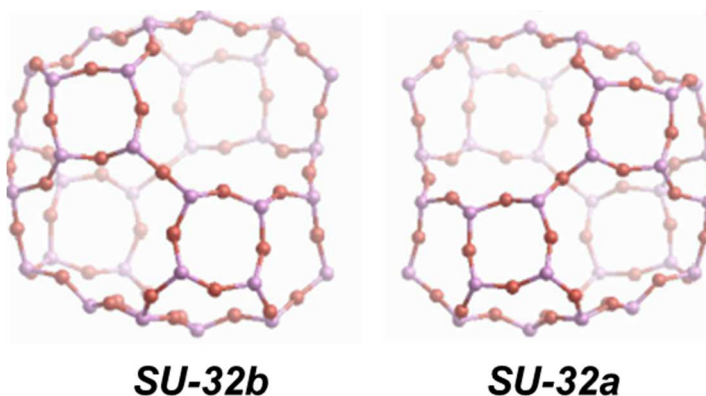


Figura 5.22. Cavidades de los enantiómeros SU-32a y SU-32b.

En la celda unidad de la zeolita SU-32 caben 6 moléculas de agente director de estructura y 6 aniones fluoruro, y además hay 6 unidades de dobles anillos de 4. Para simplificar los cálculos, en principio, se coloca en la celda unidad una única molécula de agente director de estructura y un único anión fluoruro.

El primer paso consiste en optimizar la estructura de cada uno de los dos enantiómeros del agente director de estructura (NELO-I), llamados *Nelo1a* y *Nelo1b*,

usando la *Teoría del Funcional de la Densidad* (TFD). Tras esta optimización se observa que el enantiómero *Nelo1a* es más estable que *Nelo1b* (**Figura 5.23**).

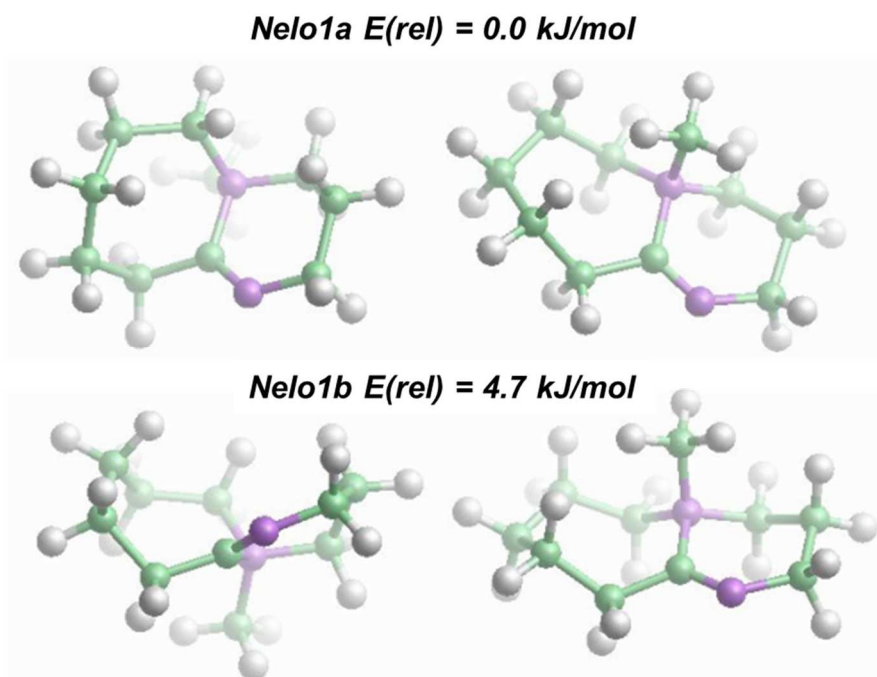


Figura 5.23. Optimización de geometría NELO-I.

A continuación, empleando la metodología habitual en estos casos se optimiza la geometría del sistema *SU-32a* + *NELO-I*⁺ + *F*⁻ usando potenciales interatómicos y con la aproximación simplificada de una única molécula de agente director de estructura y un único fluoruro por celda unidad.

Una vez optimizada la geometría utilizando todas las interacciones, se usa la geometría final para calcular la energía de Van der Waals (zeo – SDA) (kJ/mol SiO₂). Los resultados obtenidos indican que el agente director de estructura empleado proporciona una gran estabilización al sistema.

Las geometrías más estables para cada uno de los dos enantiómeros (*Nelo1a* y *Nelo1b*) se muestran en la **Figuras 5.24** con una geometría simplificada del sistema, donde sólo aparece el agente director de estructura y la cavidad, ya que esto facilita ver cómo se orienta el agente director de estructura.

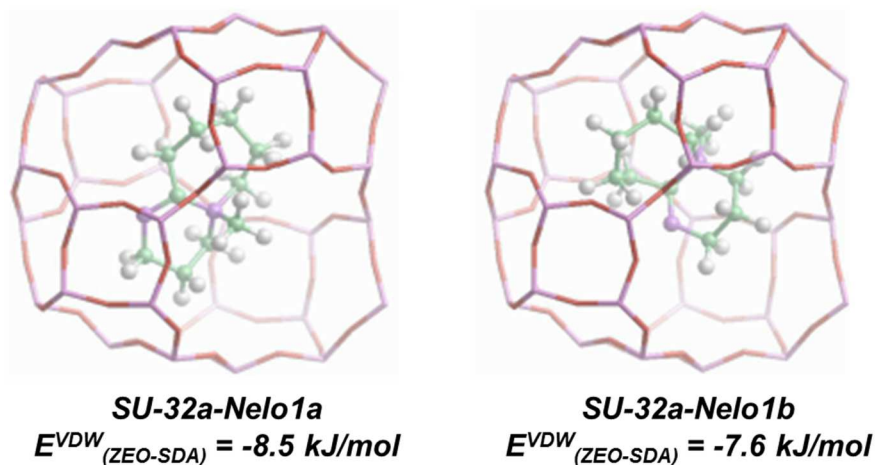


Figura 5.24. Geometrías más estables para los sistemas SU-32a-Nelo1a y SU-32a-Nelo1b.

A partir de los valores de la energía de estabilización de Van der Waals obtenidos, podemos determinar que en el enantiómero SU-32a el enantiómero Nelo1a está más estabilizado que el Nelo1b.

Posteriormente, se optimizó la geometría del sistema formado por el enantiómero SU-32b + NELO- I^+ + F. En este caso, las geometrías más estables para Nelo1a y Nelo1b se muestran en la **Figura 5.25**.

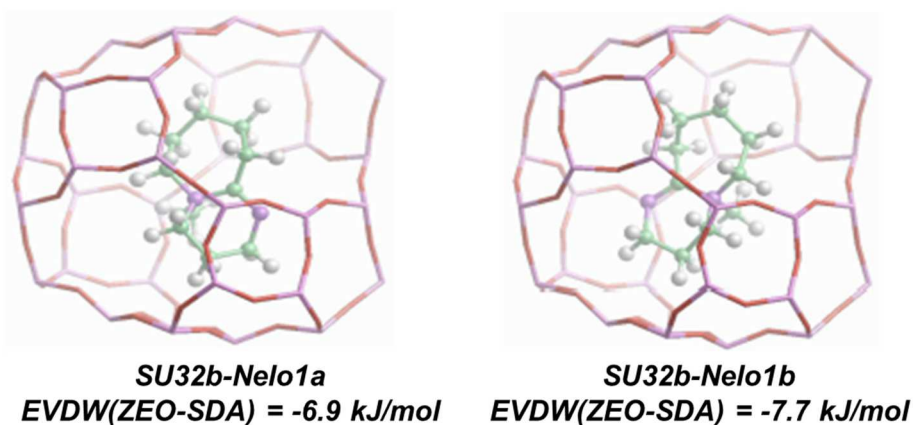


Figura 5.25. Geometrías más estables para los sistemas SU-32b-Nelo1a y SU-32b-Nelo1b.

En el caso del enantiómero SU-32b, ocurre al contrario que en SU-32a, el enantiómero Nelo1b está más estabilizado que Nelo1a.

En conclusión, para la síntesis de *SU-32a* se debería utilizar el enantiómero *Nelo1a* porque las energías son más bajas y esto coincide con lo observado por difracción de Rayos X. Por el contrario, para la síntesis del enantiómero *SU-32b* se debería emplear el enantiómero *Nelo1b*.

	<i>SU-32a</i>	<i>SU-32b</i>
<i>Nelo1a</i>	-8.5 kJ/mol	-6.9 kJ/mol
<i>Nelo1b</i>	-7.6 kJ/mol	-7.7 kJ/mol

Tabla 5.9. Resumen de las energías de Van der Waals de las geometrías más estables de *SU-32a* y *SU-32b* con *Nelo1a* y *Nelo1b*.

Como en el gel de síntesis tenemos una mezcla de los dos enantiómeros *Nelo1a* y *Nelo1b*, es de esperar cristales tanto de *SU-32a* como de *SU-32b*, que es lo que se observa experimentalmente.

Parece ser que la estabilización es mayor en el caso de *SU-32a-Nelo1a* que en el caso *SU-32b-Nelo1b*, así que cabe esperar que la fase *SU-32a* se forme más rápidamente cuando se utiliza una mezcla de *Nelo1a* y *Nelo1b* en el gel de síntesis.

Dado los resultados obtenidos tras la realización de los anteriores cálculos teóricos, el siguiente objetivo consiste en sintetizar por separado los enantiómeros de *NELO-I*, para a continuación poder llevar a cabo la síntesis por separado de cada uno de los enantiómeros que conforman la zeolita *SU-32*.

Para intentar obtener los dos enantiómeros de *NELO-I* (*Nelo1a* y *Nelo1b*) por separado y con una pureza elevada se decidió llevar a cabo una precipitación selectiva^[225-227] haciendo uso de varios ácidos orgánicos ópticamente activos. Estos ácidos podrían formar con los enantiómeros de *NELO-I* sales diastereoisómeras de solubilidad diferente en el medio de reacción, lo que permitiría su separación por cristalización. Al dejar cristalizar la mezcla de dichas sales diastereoisómeras en un disolvente apropiado, debido a su diferente solubilidad, los cristales formados estarían enriquecidos en una de las sales diastereoisómeras y, consecuentemente, en uno de los enantiómeros.

Para llevar a cabo este proceso, hemos seleccionado dos ácidos orgánicos ópticamente activos, como son el ácido *L(+)-tartárico* (**Figura 5.26**) y el ácido *(1R)-(-)-canforsulfónico* (**Figura 5.27**). Entre los disolventes seleccionados para esta separación enantiomérica se encuentran acetona, metanol, etanol, éter dietílico, cloroformo y acetato de etilo.

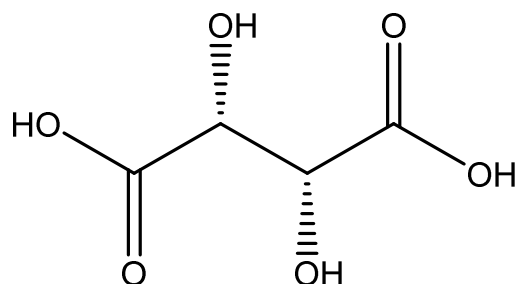


Figura 5.26. Estructura del ácido *L(+)-tartárico*.

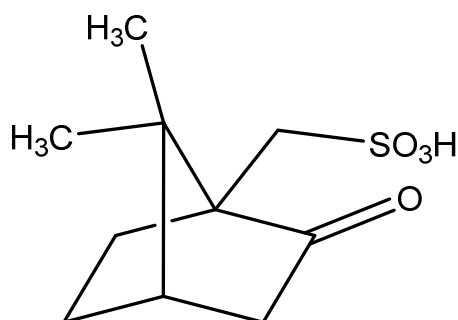


Figura 5.27. Estructura del ácido *(1R)-(-)-canforsulfónico*.

A pesar de las múltiples combinaciones de ácido orgánico y disolvente que se han probado, no ha sido posible la separación de los dos enantiómeros de *NELO-I*, pues se obtienen geles que dificultan la continuidad del proceso.

Dados los resultados obtenidos con este método, actualmente nos encontramos buscando alternativas que permitan sintetizar por separado los enantiómeros *Nelo1a* y *Nelo1b*.

CAPÍTULO 6. ITQ-57.

6.1. INTRODUCCIÓN.

Empleando *PMD* (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) (**Figura 6.1**) como agente director de estructura, hemos obtenido una nueva zeolita a la que hemos denominado *ITQ-57*. Aunque inicialmente se ha obtenido como silicogermanato, realizaremos un estudio completo modificando las variables de síntesis con el fin de determinar el rango de composición máximo en el que podemos obtener este material. Asimismo, procederemos a realizar una caracterización de esta zeolita lo más completa posible.

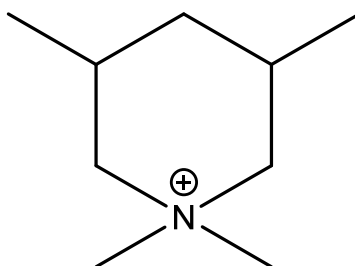


Figura 6.1. Estructura del ADE *PMD*.

6.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA *ITQ-57*.

6.2.1. INTRODUCCIÓN.

El barrido inicial de condiciones de síntesis realizado en el **Capítulo 4.2.2** permite la formación de la zeolita *ITQ-57* como silicogermanato a partir de medios de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) y con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.25$).

Los elementos trivalentes parecen tener un papel determinante en la cristalización, pues la adición de aluminio o boro al gel de síntesis permite que la zeolita cristalice en forma pura, mientras que en ausencia de elementos trivalentes se obtienen mezclas de las zeolitas *ZSM-5* e *ITQ-57*.

Por tanto, la reproducción de la síntesis de esta nueva zeolita se centrará en el efecto que ejerce el contenido de estos elementos trivalentes.

6.2.2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE ELEMENTOS TRIVALENTES.

En ausencia de elementos trivalentes se obtienen mezclas de las zeolitas ITQ-57 y ZSM-5. Para intentar obtener ITQ-57 con la mayor pureza y cristalinidad posibles, diseñamos una serie de experimentos (**Tabla 6.1**) donde variaremos aquellos parámetros que pueden dirigir la síntesis hacia la formación de la zeolita, como son los tiempos de cristalización, el contenido en germanio y trabajar tanto en estático y dinámico.

VARIABLES	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5			
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F ⁻ /(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	1	175			

Tabla 6.1. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.

Los diagramas de fases obtenidos tras este primer diseño de experimentos se muestran en las **Figuras 6.2 y 6.3**.

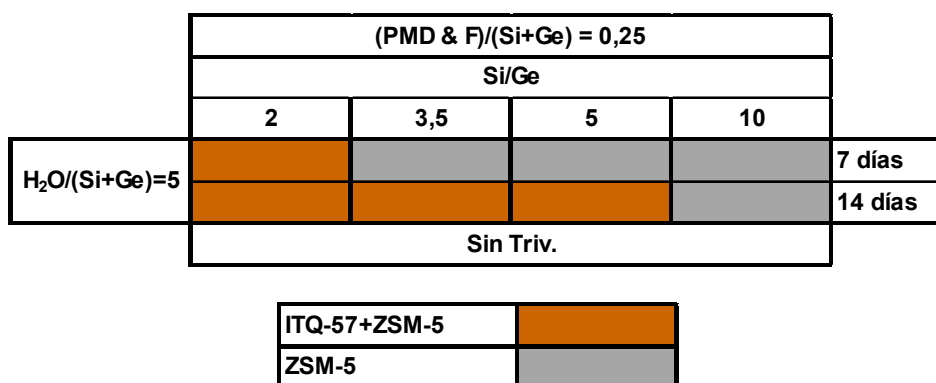


Figura 6.2. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

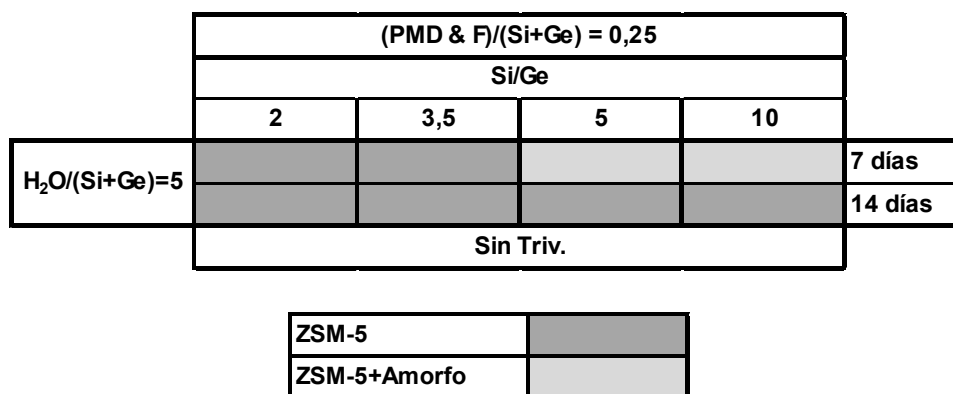


Figura 6.3. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Observamos que en las condiciones de síntesis, no ha sido posible la obtención de la zeolita ITQ-57 en forma pura. En condiciones estáticas se obtienen mezclas de las zeolitas ZSM-5 e ITQ-57, mientras que en condiciones dinámicas tan sólo tiene lugar la formación de la zeolita ZSM-5.

Dados los resultados obtenidos decidimos repetir los experimentos anteriores, pero en este caso adicionando cristales de siembra y llevando a cabo la síntesis del material tanto es estático como en dinámico y variando la temperatura de cristalización, con el fin de favorecer la formación de la zeolita (**Tabla 6.2**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	4	4	7	10	14
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5			
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F/(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	3	200	175	150	

Tabla 6.2. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos.

En las **Figuras 6.4** y **6.5** aparecen representados los diagramas de fases obtenidos tras la realización de este nuevo diseño de experimentos.

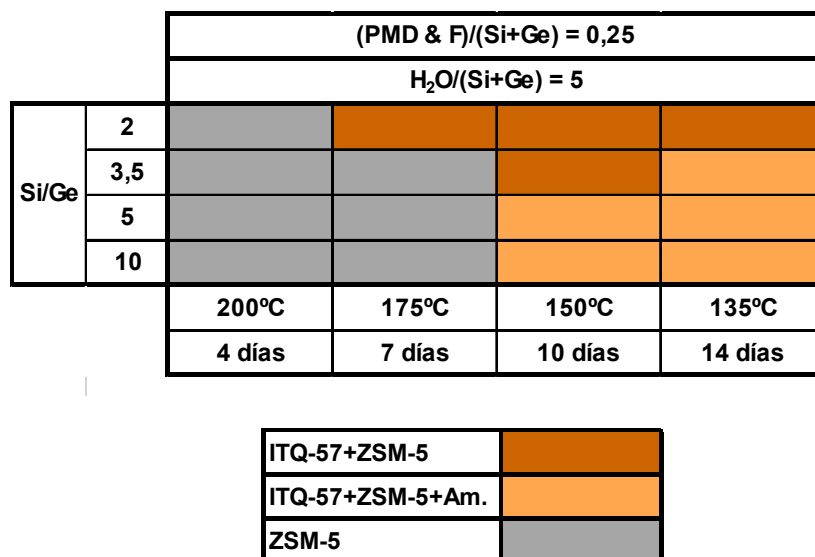


Figura 6.4. Diagrama de fases obtenido a distintas temperaturas en condiciones estáticas.

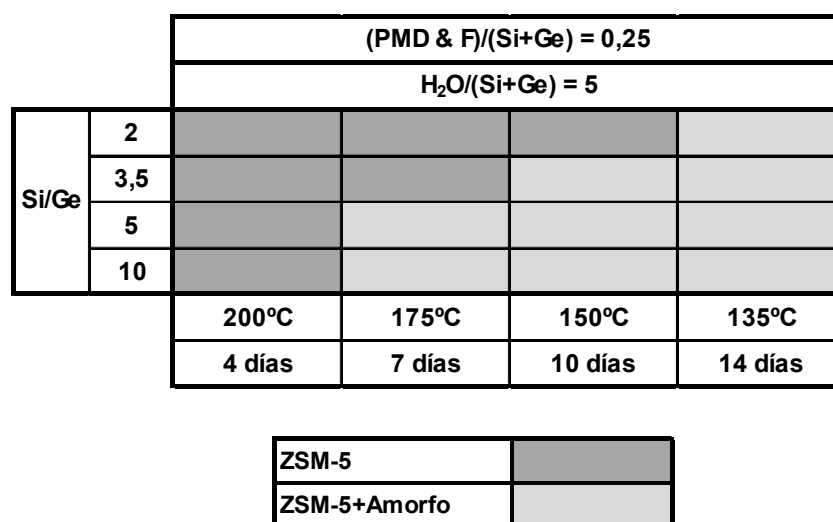


Figura 6.5. Diagrama de fases obtenido a distintas temperaturas en condiciones dinámicas.

A pesar de repetir los experimentos anteriores considerando otras variables, volvemos a comprobar que la formación de la zeolita *ITQ-57* en ausencia de elementos trivalentes no se ve favorecida. A una temperatura de 200°C tan sólo tiene lugar la cristalización de *ZSM-5*, mientras que a las temperaturas más bajas se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-57* y *ZSM-5*.

6.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA AI-ITQ-57.

Realizamos un nuevo diseño de experimentos para poder estudiar el efecto que tiene el contenido en aluminio sobre la formación de la zeolita *ITQ-57*, a la vez que tenemos en cuenta la influencia de otros parámetros como el tiempo de cristalización, el contenido en germanio y trabajar en condiciones estáticas y dinámicas (**Tabla 6.3**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H₂O/(Si+Ge)	1	5			
Al/(Si+Ge)	3	0.02	0.03	0.05	
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F⁻/(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	1	175			

Tabla 6.3. Variables y niveles seleccionados en el 1ºdiseño de experimentos.

Los diagramas de fases obtenidos para este diseño factorial de experimentos se muestran en la **Figura 6.6**, para la cristalización en condiciones estáticas, y en la **Figura 6.7**, para condiciones dinámicas.

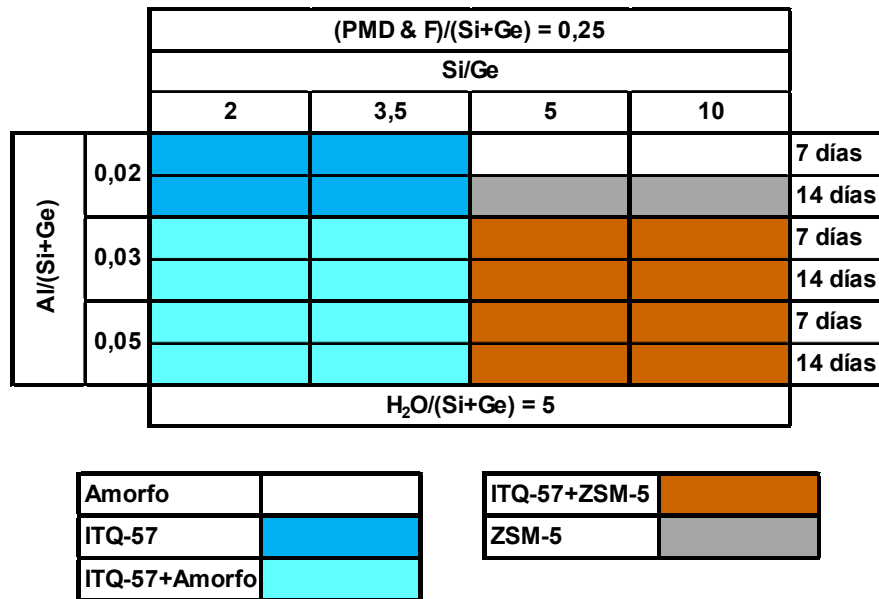


Figura 6.6. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

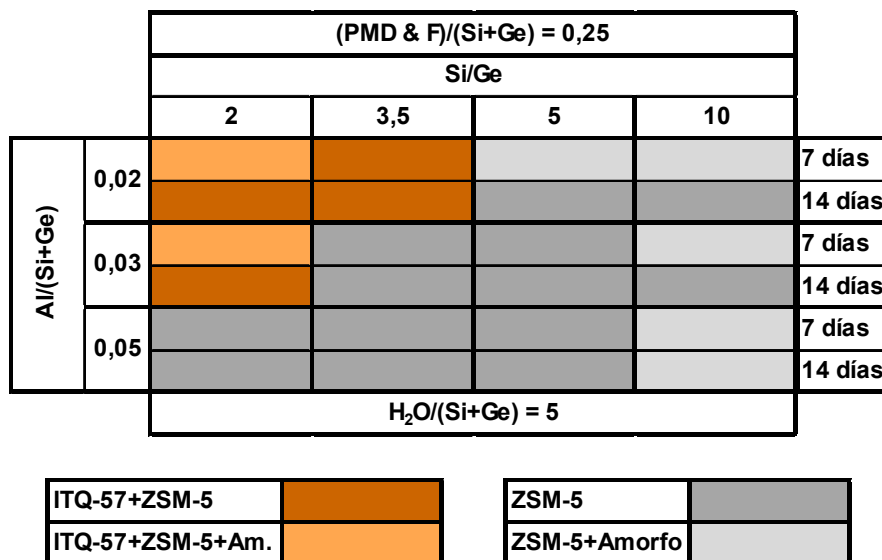


Figura 6.7. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Podemos observar que en condiciones dinámicas se favorece enormemente la formación de la zeolita ZSM-5, y sólo en algunos casos compite con Al-ITQ-57 (altos contenidos en germanio y relaciones $Al/(Si+Ge) = 0.02$ y 0.03).

Por el contrario, en estático es posible la cristalización de la zeolita Al-ITQ-57 en forma pura y para altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$ y 3.5). Destacar que para las relaciones $Al/(Si+Ge)$ más altas (0.03 y 0.05) la zeolita no es totalmente cristalina, pero

es posible que prolongando los tiempos de cristalización se pueda obtener la zeolita Al-ITQ-57 pura.

Para los menores contenidos en germanio ($Si/Ge = 5$ y 10), tiene lugar la formación de mezclas de las zeolitas ZSM-5 y Al-ITQ-57.

En resumen, la síntesis de la zeolita Al-ITQ-57 se ve favorecida en medios de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$), con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor y que presentan relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3.5 . Para relaciones $Al/(Si+Ge) = 0.02$ la zeolita se obtiene pura, mientras que si estas relaciones aumentan no es totalmente cristalina, pero una prolongación del tiempo de cristalización podría ayudar a un aumento de la cristalinidad.

A partir de estas condiciones de síntesis, diseñamos un nuevo conjunto de experimentos (**Tabla 6.4**) para estudiar si es posible disminuir el contenido en germanio, ya que esto aumenta la estabilidad del material, disminuye su coste y favorece su interés a nivel industrial. Repetiremos los experimentos de la **Tabla 6.3**, llevando a cabo la cristalización tanto en estático como en dinámico y adicionando cristales de siembra para que puedan actuar como núcleos de cristalización, a la vez que estudiaremos el efecto de la temperatura.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t(horas)	4	12	18	24	36
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5			
Al/(Si+Ge)	1	0.02			
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F/(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	4	200	175	150	135

Tabla 6.4. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos.

Los resultados obtenidos aparecen representados en las **Figura 6.8**, para la cristalización en estático, y en la **Figura 6.9**, para condiciones dinámicas.

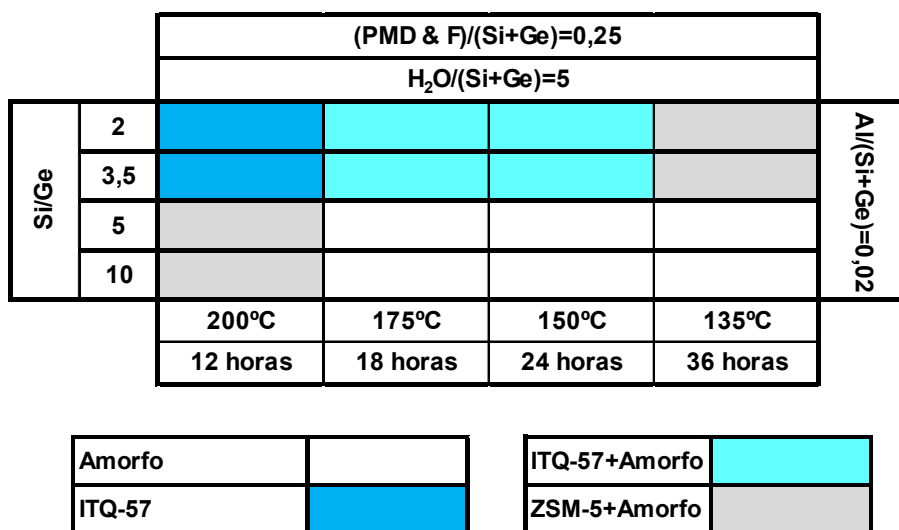


Figura 6.8. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

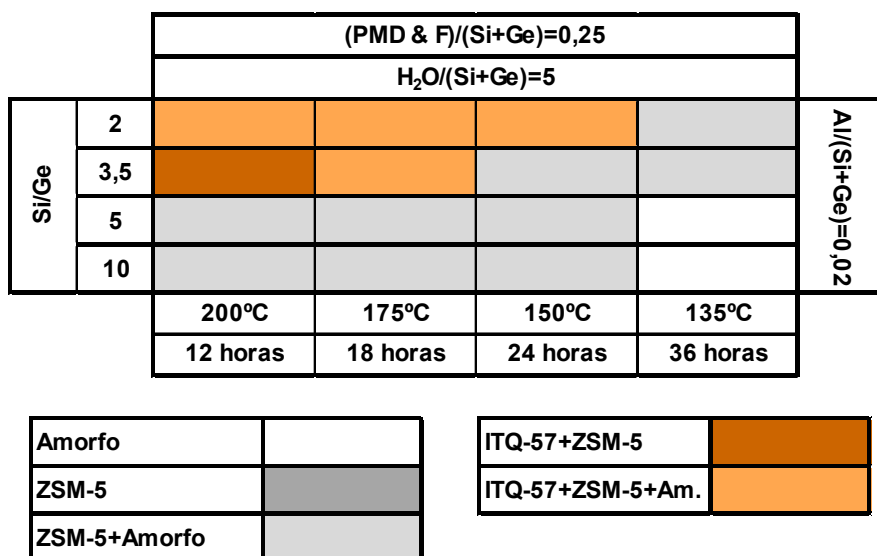


Figura 6.9. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Se observa que cuando la síntesis se realiza en dinámico, se favorece enormemente la formación de ZSM-5, así como en los experimentos llevados a cabo a baja temperatura.

La formación de la zeolita Al-ITQ-57 vuelve a estar favorecida tanto en condiciones estáticas como para relaciones de Si/Ge = 2 y 3.5.

6.2.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA B-ITQ-57.

También es posible obtener la zeolita ITQ-57 como borosilicogermanato, tal y como podemos observar en los experimentos iniciales llevados a cabo en el **Capítulo 4.2.2**. Como ocurre en el caso del aluminio, la zeolita *B-ITQ-57* también se obtiene a partir de geles moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) y con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor ($(PMD \& F)/(Si+Ge) = 0.25$).

Decidimos estudiar el efecto que ejerce el contenido en boro sobre la formación de la zeolita ITQ-57, para lo cual diseñamos una serie de experimentos (**Tabla 6.5**) teniendo en cuenta parámetros como el tiempo de cristalización y el contenido en germanio, a la vez que llevaremos a cabo el proceso de cristalización tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t (días)	2	7	14		
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H₂O/(Si+Ge)	1	5			
B/(Si+Ge)	3	0.02	0.03	0.05	
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F/(Si+Ge)	1	0.25			
T(°C)	1	175			

Tabla 6.5. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.

Los diagramas de fases obtenidos tras la realización de este conjunto de experimentos aparecen representados en las **Figuras 6.10 y 6.11**.

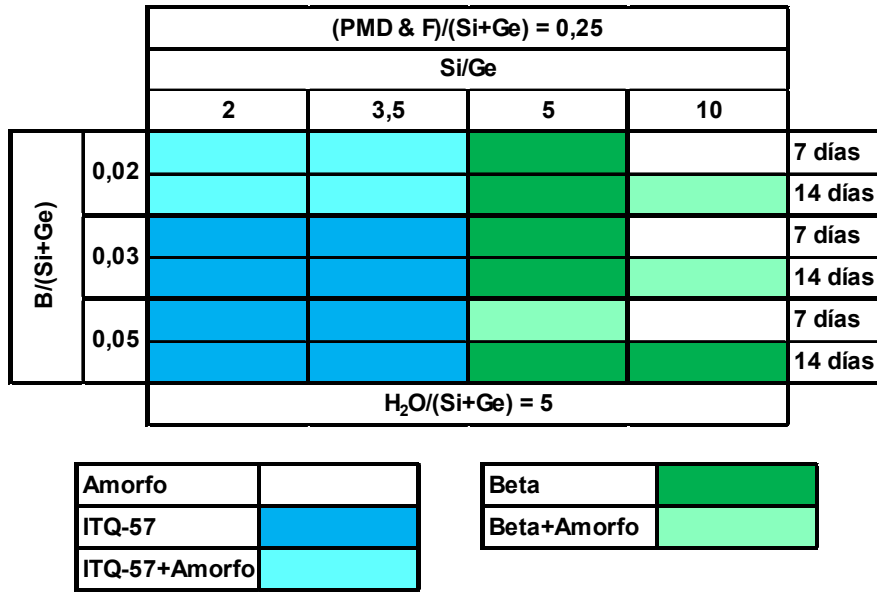


Figura 6.10. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

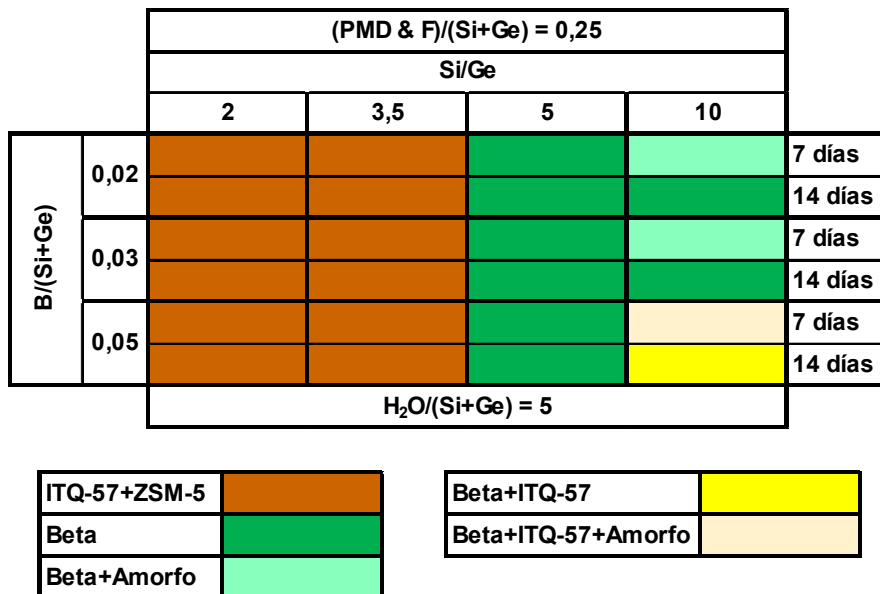


Figura 6.11. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Al igual que ocurre con el aluminio, observamos que la formación de *B-ITQ-57* se ve favorecida en síntesis llevadas a cabo en condiciones estáticas.

Aunque seguimos obteniendo zeolita *ZSM-5*, la adición de boro también favorece la formación de zeolita Beta, que es la fase que compite cuando las síntesis se realizan en estático y en dinámico y se disminuye el contenido en germanio.

Al contrario que en el caso del aluminio, se observa que se favorece la formación de la zeolita *ITQ-57* para altos contenidos en boro.

Por tanto, las mejores condiciones de síntesis para obtener *B-ITQ-57* son medios moderadamente concentrados, con bajos contenidos en agente director de estructura y flúor y que presentan altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$ y 3.5) y boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$ y 0.05).

Tal y como se ha hecho en el caso de la zeolita *Al-ITQ-57*, se diseña un nuevo conjunto de experimentos con boro (**Tabla 6.6**) para estudiar si es posible disminuir la presencia de germanio en *B-ITQ-57*. Tendremos en cuenta aquellos contenidos en boro que favorecen la formación de la zeolita, y además llevaremos a cabo el proceso de cristalización tanto en condiciones estáticas como dinámicas, en presencia de cristales de siembra y a cuatro temperaturas de cristalización.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t(horas)	4	12	18	24	36
Si/Ge	4	2	3.5	5	10
H ₂ O/(Si+Ge)	1	5			
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05		
PMD/(Si+Ge)	1	0.25			
F/(Si+Ge)	1	0.25			
T (°C)	4	200	175	150	135

Tabla 6.6. Variables y Niveles seleccionados en 2º el diseño de experimentos.

Los resultados obtenidos tras la realización de este nuevo diseño de experimentos se muestran en las **Figuras 6.12 y 6.13**.

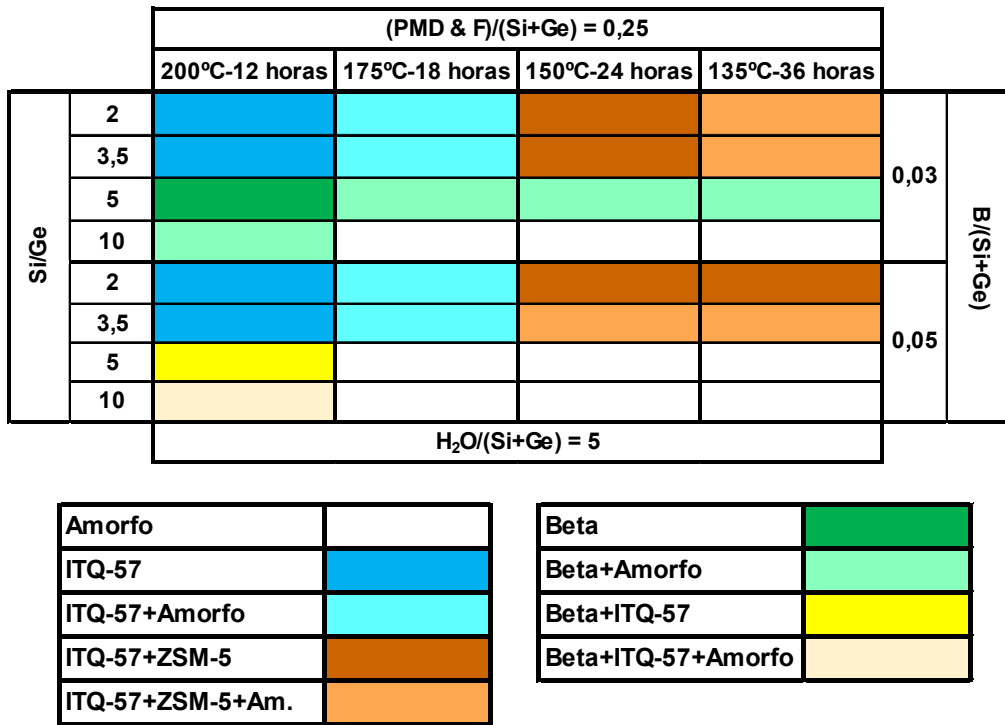


Figura 6.12. Diagrama de fase obtenido en condiciones estáticas.

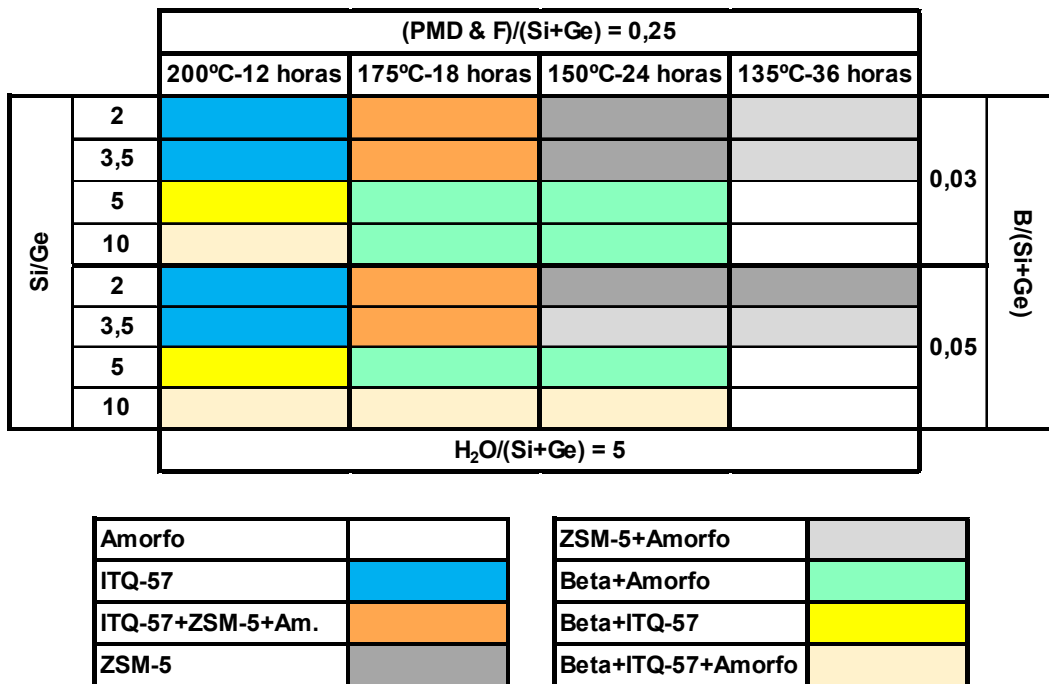


Figura 6.13. Diagrama de fase obtenido en condiciones dinámicas.

A la vista de los resultados obtenidos, parece que el boro ayuda a la formación de la zeolita *ITQ-57*, ya que en su ausencia no hemos podido obtener puro este material en condiciones dinámicas.

Tanto en estático como en dinámico, la zeolita *B-ITQ-57* cristaliza para altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$ y 3.5) y temperaturas de $200^{\circ}C$. Para temperaturas de 150 y $135^{\circ}C$ compite con la zeolita *ZSM-5*.

Para los contenidos en germanio más bajos con los que se ha trabajado, se ve favorecida la formación de la zeolita *Beta*, que es la que compite.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA *ITQ-57*.

El patrón de difracción de Rayos X de polvo de la zeolita *ITQ-57*, sintetizada empleando *PMD* (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) como agente director de estructura, se muestra en la **Figura 6.14**. En este difractograma se observa un gran número de picos, lo que indica que la estructura posee una baja simetría.

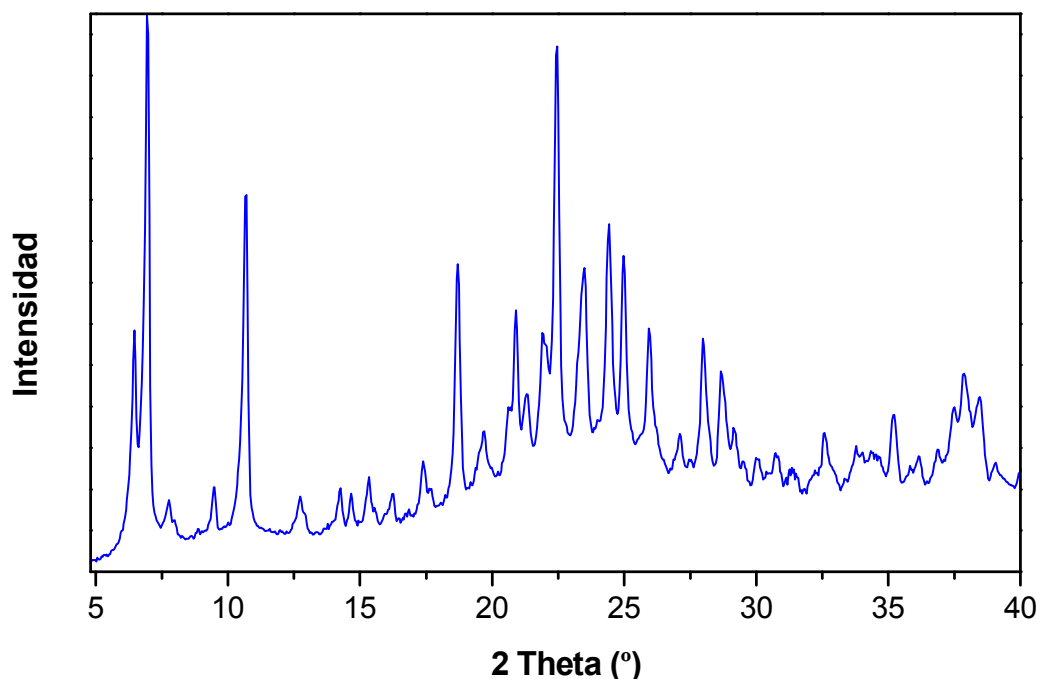


Figura 6.14. Patrón de difracción de Rayos X de polvo de la zeolita *ITQ-57*.

Hasta el momento, tan sólo ha podido determinarse la celda unidad de la zeolita *ITQ-57*. Se trata de una celda unidad ortorrómbica con los siguientes parámetros:

$$a = 13.8 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 50.0 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 12.8 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

La zeolita ITQ-57 presenta una celda unidad de grandes dimensiones ($\text{Volumen}_{\text{celda unidad}} = 8832 \text{ \AA}^3$).

El análisis termogravimétrico del material nos muestra que la zeolita ITQ-57 muestra una pérdida total de peso alrededor de 16 %, la cual corresponde principalmente al contenido en agente director de estructura (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina). La mayor pérdida de peso tiene lugar a una temperatura aproximada de 425°C.

La relación de C/N obtenida para la zeolita ITQ-57 muestra que el PMD incorporado en el material se mantiene intacto, ya que obtenemos valores comprendido entre 8.9 y 9.3 (PMD → C/N = 9) (**Tablas 6.7 y 6.8**).

	%pp	%C	%N	%H	C/N
Si/Ge = 2 (Si+Ge)/Al = 50	16.2	9.7	1.3	1.8	8.9
Si/Ge = 3.5 (Si+Ge)/Al = 50	16.4	9.8	1.3	1.9	9.1

Tabla 6.7. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de Al-ITQ-57.

	%pp	%C	%N	%H	C/N
Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 33	16.0	8.4	1.1	1.5	9.2
Si/Ge = 3.5 (Si+Ge)/B = 33	15.7	8.5	1.1	1.5	9.3
Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 20	15.8	8.8	1.1	1.6	9.3
Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 20	15.8	8.9	1.1	1.8	9.1

Tabla 6.8. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de B-ITQ-57.

La realización de varias series de experimentos en el **Capítulo 6.2**, ha permitido la obtención de la zeolita ITQ-57 con varias relaciones molares de Si/Ge, Al/(Si+Ge) y B/(Si+Ge). Estos materiales se han analizado para poder determinar su composición (**Tablas 6.9 y 6.10**):

	Si/Ge = 2 (Si+Ge)/Al = 50	Si/Ge = 3.5 (Si+Ge)/Al = 50
Si/Ge _{muestra}	1.9	3.9
(Si+Ge)/Al _{muestra}	69	68
%Si	20.7	27.3
%Ge	27.5	17.6
%Al	0.4	0.9
Fórmula Molecular	(PMDF) _{0.11} (Si _{0.66} O ₂)(Ge _{0.34} O ₂)(Al ₂ O ₃) _{0.015}	(PMDF) _{0.11} (Si _{0.80} O ₂)(Ge _{0.20} O ₂)(Al ₂ O ₃) _{0.027}

Tabla 6.9. Análisis Químicos de las muestras de zeolita Al-ITQ-60.

	Si/Ge = 2 (Si+Ge)/B = 33	Si/Ge = 3.5 (Si+Ge)/B = 33
Si/Ge _{muestra}	2.0	4.0
(Si+Ge)/B _{muestra}	125	71
%Si	21.1	27.5
%Ge	26.9	17.7
%B	0.1	0.2
Fórmula Molecular	(PMDF) _{0.11} (Si _{0.67} O ₂)(Ge _{0.33} O ₂)(B ₂ O ₃) _{0.008}	(PMDF) _{0.11} (Si _{0.80} O ₂)(Ge _{0.20} O ₂)(B ₂ O ₃) _{0.014}

	Si/Ge = 3.5 (Si+Ge)/B = 20
Si/Ge _{muestra}	3.7
(Si+Ge)/B _{muestra}	47
%Si	26.9
%Ge	18.5
%B	0.3
Fórmula Molecular	(PMDF) _{0.11} (Si _{0.79} O ₂)(Ge _{0.21} O ₂)(B ₂ O ₃) _{0.021}

Tabla 6.10. Análisis Químicos de las muestras de zeolita B-ITQ-60.

Podemos observar que una parte importante del aluminio se incorpora a la red cristalina. Sin embargo, el boro que se incorpora a la red cristalina del material lo hace en una proporción muy pequeña, aunque también es de destacar que cuanto menor es la presencia de germanio en el medio de síntesis mayor es la incorporación del boro a la red.

En cuanto al contenido en germanio de las muestras, podemos observar que no varía demasiado con respecto a los geles de partida, por tanto, este se incorpora casi en su totalidad a la red del material.

El espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 6.15**) obtenido corrobora que el agente director de estructura (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) se encuentra intacto en los canales de la zeolita, como se observaba por el análisis del material.

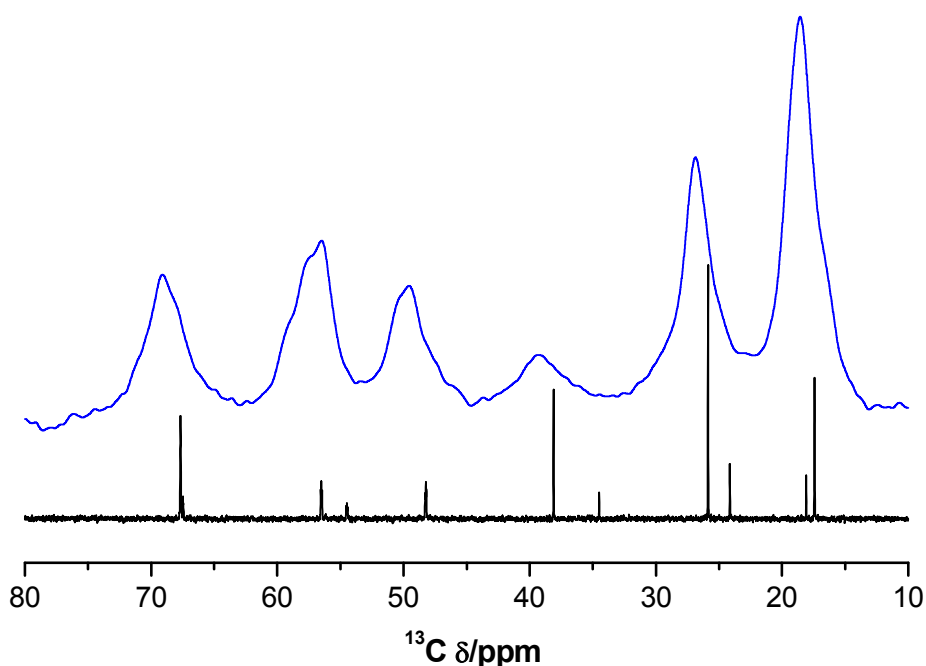


Figura 6.15. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-57 (azul) y del PMD (negro).

El espectro de RMN de ^{19}F de la zeolita ITQ-57 (**Figura 6.16**) viene caracterizado por la presencia de dos bandas de resonancia. Una banda presenta un desplazamiento químico $\delta = -10$ ppm, que corresponde a los aniones F^- localizados en unidades de dobles anillos de 4 ricas en germanio (3 o 4 átomos de germanio). La segunda banda aparece a -20 ppm y pertenece a aniones F^- localizados en dobles anillos de 4 que

contienen un solo átomo de germanio, por lo que en la estructura de la zeolita ITQ-57 deben existir estas unidades de construcción.

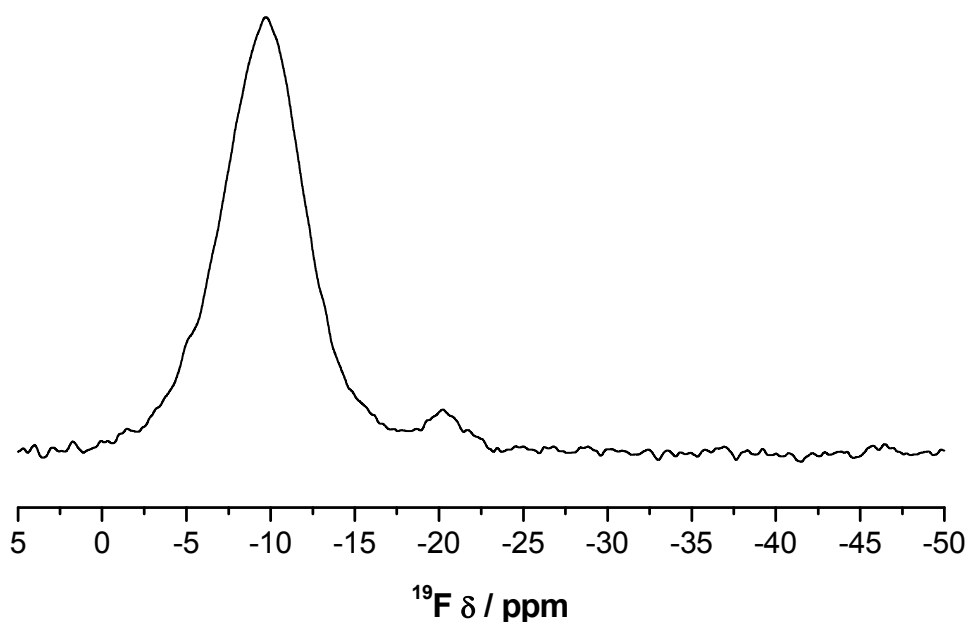


Figura 6.16. RMN de ^{19}F de la zeolita ITQ-57.

El espectro de RMN de ^{27}Al (**Figura 6.17**) de las muestras de ITQ-57 con relaciones $\text{Si/Ge} = 2$ y $(\text{Si+Ge})/\text{Al} = 50$ muestra una única banda de resonancia localizada a aproximadamente 53 ppm, asignada a la presencia de aluminio en la red de la zeolita con una coordinación tetraédrica.

Por su parte, las muestras de ITQ-57 con relaciones $\text{Si/Ge} = 3.5$ y $(\text{Si+Ge})/\text{Al} = 50$, presentan un espectro de RMN de ^{27}Al con una banda adicional situada a 0 ppm y que presenta una baja intensidad, lo que indica que sólo una pequeña fracción de los átomos de aluminio se encuentra en coordinación octaédrica, lo que se asigna a átomos extra-red.

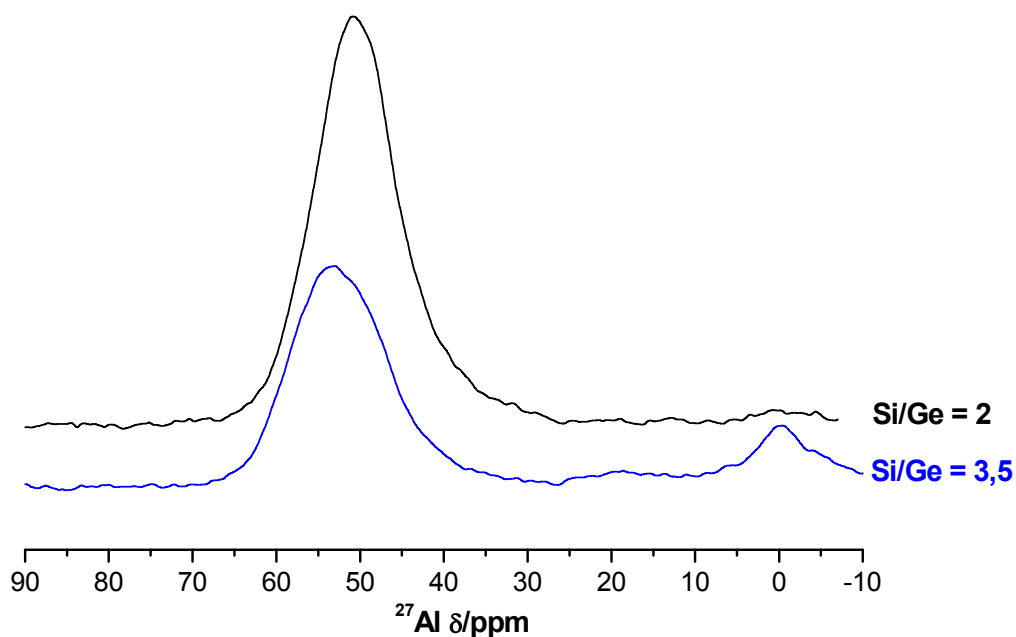


Figura 6.17. RMN de ^{27}Al de la zeolita Al-ITQ-57.

El espectro de RMN de ^{29}Si obtenido para la zeolita ITQ-57 (**Figura 6.18**) muestra la existencia de dos bandas de resonancia.

Por un lado tenemos una banda muy ancha aproximadamente entre -97 y -117 ppm, que englobaría posiciones Q^3 , tanto defectos estructurales como entornos $\text{Si}(3\text{Si} \ 1 \ \text{Ge})$, y posiciones Q^4 , que corresponde a entornos $\text{Si}(4\text{Si})$.

Además se observa una banda más estrecha a un desplazamiento químico $\delta = -120/-122$ ppm, atribuida a posiciones Q^4 en entornos $\text{Si}(4\text{Si})$, con un ángulo promedio elevado, observada generalmente en zeolitas en que uno de los ángulos Si-O-Si es cercano a 180° .

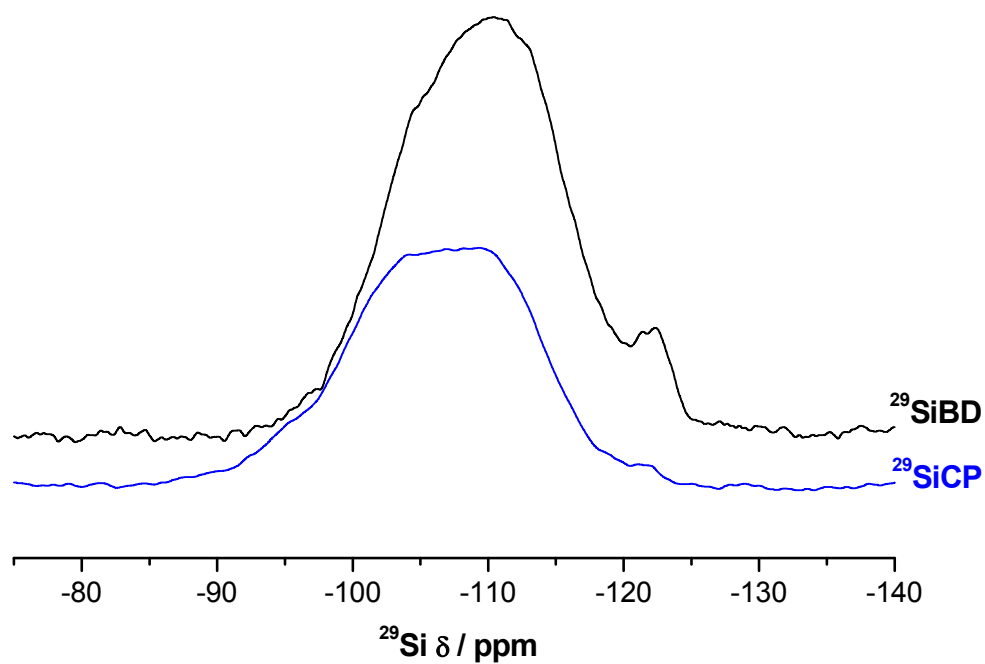


Figura 6.18. Comparación de los RMN de ^{29}Si BD (negro) y CP de protón (azul) de la zeolita ITQ-57.

Las propiedades texturales de la zeolita ITQ-57 han podido determinarse a partir de las medidas de adsorción de argón y nitrógeno. La isoterma de nitrógeno del material se muestra en la **Figura 6.19**. A partir de estos datos se determinan las propiedades microporosas de la zeolita, que se muestran en la **Tabla 6.11** tanto para el material sintetizado como las calculadas para el puramente silíceo.

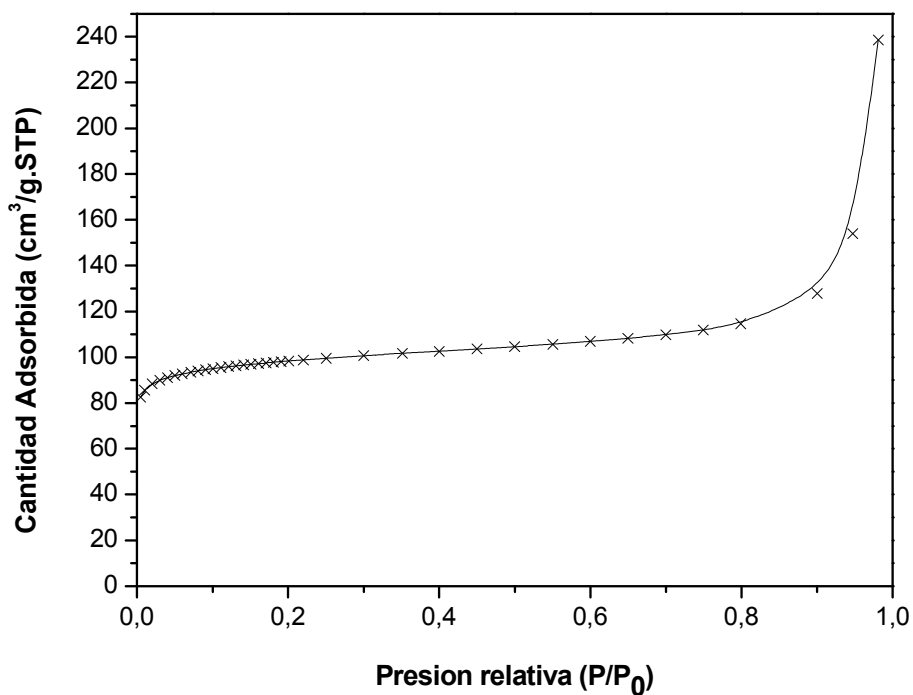


Figura 6.19. Isoterma de adsorción de nitrógeno de la zeolita ITQ-57.

	Si/Ge = 3.5	SiO ₂
Área BET (m ² /g)	317	367
Área Microporo (m ² /g)	279	322
Volumen Microporo (cm ³ /g)	0.14	0.16

Tabla 6.11. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-57 obtenida y calculadas para la forma puramente silícea.

Por su parte, a partir de los datos de adsorción de argón (**Figura 6.20**) podemos determinar la distribución de poro: observamos dos poros de tamaño 6.4 Å y 7.6 Å.

Es muy poco habitual la presencia de dos picos en la gráfica de distribución de poro, y menos solamente con un Armstrong de diferencia. Esto podría ser debido a la existencia de dos sistemas de canales diferentes en la estructura.

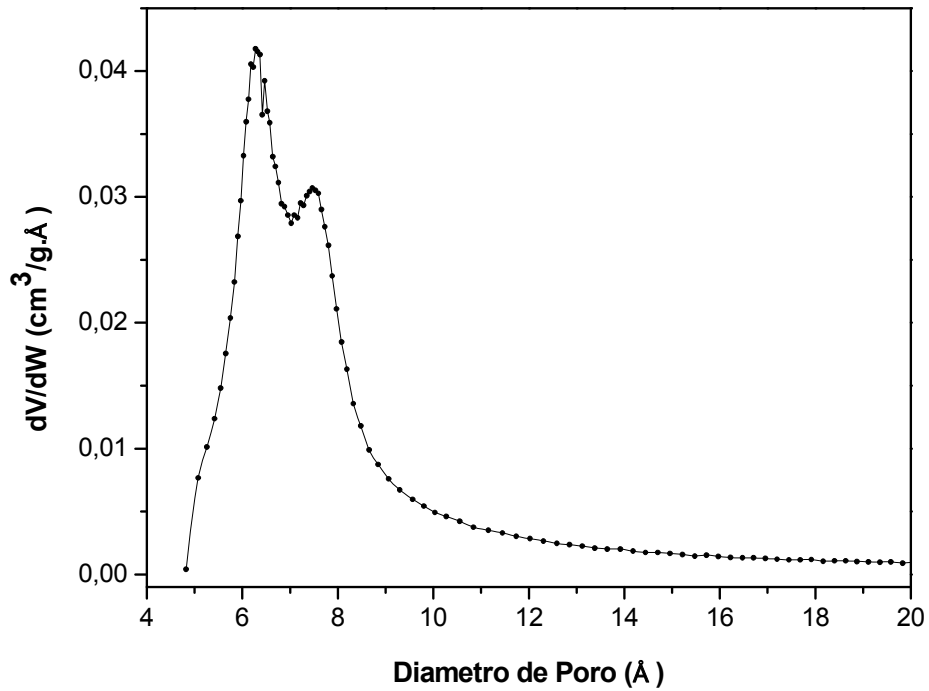


Figura 6.20. Distribución de poro de la zeolita ITQ-57.

En la **Figura 6.21** se muestran varias imágenes de la zeolita ITQ-57 obtenidas mediante FESEM (Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo). Podemos observar que el material está formado por pequeñas láminas muy intercrecidas.

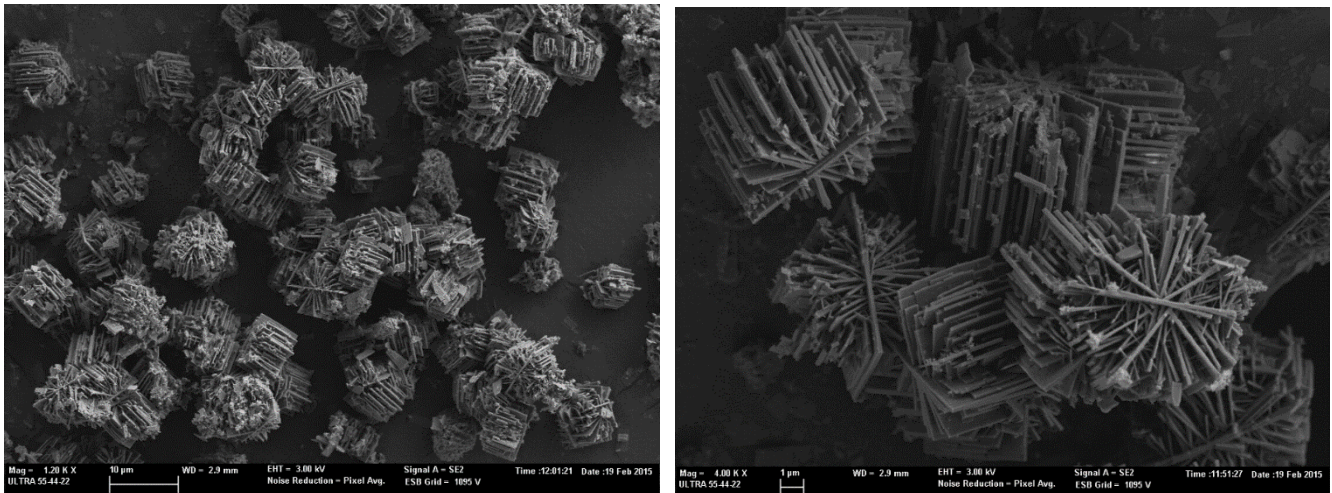


Figura 6.21. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-57.

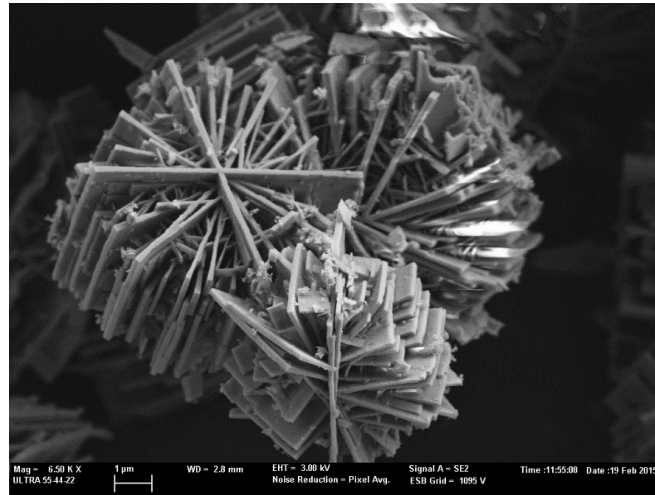


Figura 6.21 (Continuación). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-57

CAPÍTULO 7. ITQ-60.

7.1. INTRODUCCIÓN.

La zeolita *ITQ-60* es un nuevo material microporoso obtenido en esta tesis doctoral. Un aspecto destacado de esta nueva fase es que ha podido cristalizarse a partir de dos agentes directores de estructura distintos: *DMP* (*N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina) y *TIMP* (*N,N'*-dipropil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina) (**Figura 7.1**).

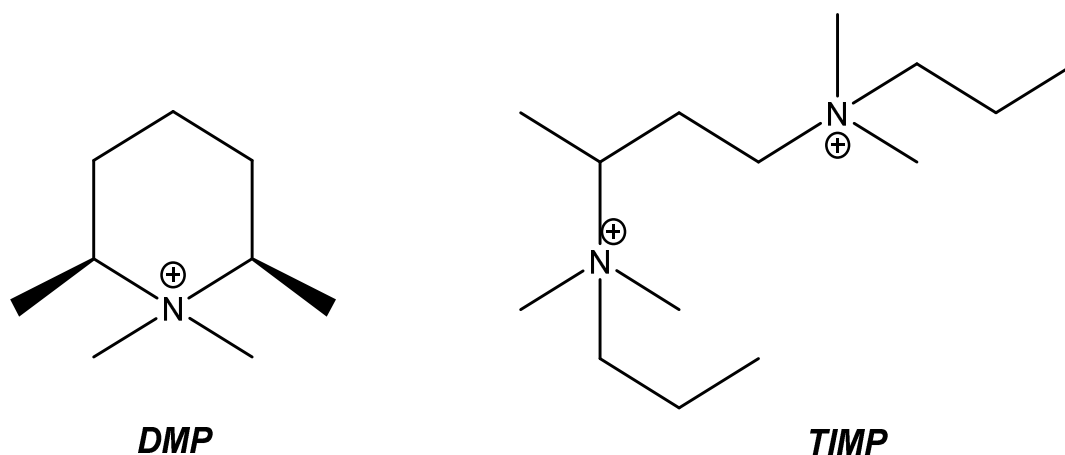


Figura 7.1. Estructuras de los ADEs *DMP* y *TIMP*.

7.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60.

7.2.1. INTRODUCCIÓN.

Los experimentos iniciales llevados a cabo en los **Capítulos 4.3.2** y **4.4.3**, han permitido obtener la nueva zeolita *ITQ-60*, como silicogermanato, a partir de los ADEs *DMP* y *TIMP*.

Con *DMP* como ADE, la zeolita *ITQ-60* se obtiene a partir de medios de síntesis muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) y que contienen aniones fluoruro. En ausencia de elementos trivalentes es posible la formación del material en forma pura, pero con aluminio o boro en el medio, se obtienen mezclas con otras zeolitas como *Beta* y *SSZ-35*.

Empleando *TIMP* como ADE en los experimentos iniciales, esta zeolita se ha obtenido siempre con impurezas de otros materiales. En medios de síntesis muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$) con altos contenidos en ADE ($TIMP/(Si+Ge) = 0.25$) y flúor ($F/(Si+Ge) = 0.50$), se obtienen mezclas con la zeolita *ZSM-5*.

Para medios algo más concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) que presentan con bajos contenidos en flúor ($F/(Si+Ge) = 0.25$) y TIMP ($TIMP/(Si+Ge) = 0.125$), se obtienen mezclas de las zeolitas ITQ-60 e ITQ-17, tanto en presencia de boro como en ausencia de elementos trivalentes. Para mayores contenidos en ADE y flúor y en presencia de aluminio, también aparecen mezclas de ITQ-60 e ITQ-17.

Dado que es posible sintetizar ITQ-60 con dos agentes directores de estructura diferentes, el siguiente paso es determinar el rango de composición y las condiciones de síntesis adecuadas para obtener esta zeolita.

7.2.2. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 CON DMP.

En la obtención de la zeolita ITQ-60 con DMP como ADE (**Capítulo 4.3.2**), los elementos trivalentes parecen tener una gran influencia. En ausencia de trivalentes la zeolita puede obtenerse en forma pura, mientras que con aluminio y boro en el medio de síntesis se obtienen mezclas con las zeolitas Beta y SSZ-35, respectivamente.

Como consecuencia de esto, realizaremos varias series de experimentos para intentar conseguir la formación de la zeolita, sin impurezas, en todos los casos.

7.2.2.1. En ausencia de elementos trivalentes.

En este caso, el parámetro determinante para la formación de la zeolita ITQ-60 es la relación Si/Ge, pues en todo el rango de composición estudiado parece necesaria la presencia de germanio para su formación. También es importante la concentración de H_2O , ya que se requieren medios muy diluidos para que cristalice.

Teniendo en cuenta estos aspectos, realizamos un diseño factorial de experimentos (**Tabla 7.1**) para estudiar cómo influyen estos parámetros en la obtención de nuestra zeolita.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
t (días)	1	14						
Si/Ge	7	2	3	5	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	4	10	15	20	30			
DMP/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
T(°C)	1	175						

Tabla 7.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en ausencia de trivalentes.

Los resultados obtenidos se muestran en los diagramas de fases que aparecen en la **Figura 7.2**, para una relación $(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.25$, y en la **Figura 7.3**, para $(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.50$.

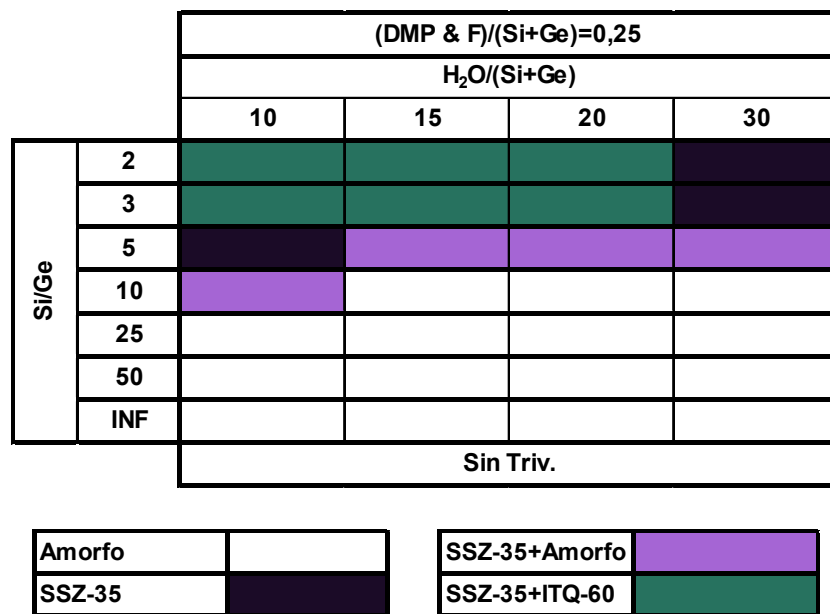


Figura 7.2. Diagrama de fases obtenido para $(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.25$.

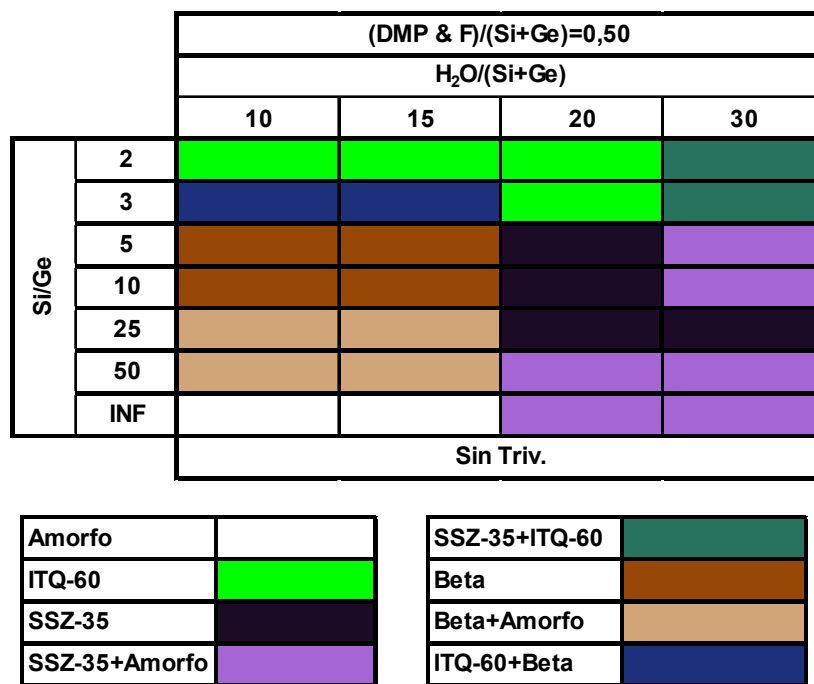


Figura 7.3. Diagrama de fases obtenido para $(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.50$.

Observamos que el rango de composición en el que la zeolita *ITQ-60* puede cristalizar es bastante limitado, es decir, medios de síntesis muy diluidos, con altos contenidos en *DMP* y flúor ($(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.50$) y relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3 .

Para relaciones molares de $(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.50$, la disminución del contenido en germanio no favorece la cristalización de la zeolita *ITQ-60*, ya tiene lugar la formación de las zeolitas *Beta* o *SSZ-35* en función de la concentración de H_2O presente.

Por otro lado, para bajos contenidos en ADE y flúor la zeolita *ITQ-60* no ha podido obtenerse pura. Para relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3 , la zeolita cristaliza junto con *SSZ-35*, que acaba dominando en los medios más diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 30$). Y a medida que aumenta la relación de Si/Ge (disminuye el contenido en Ge), la formación de materiales cristalinos se ve más desfavorecida.

Determinadas las mejores condiciones de síntesis en las que poder obtener *ITQ-60* sin impurezas, decidimos diseñar un nuevo conjunto de experimentos (**Tabla 7.2**) en el que estudiar la influencia que pueden ejercer factores como la temperatura de cristalización o trabajar en condiciones estáticas y dinámicas.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	3	1	2	3
Si/Ge	2	2	3	
H ₂ O/(Si+Ge)	3	10	15	20
DMP/(Si+Ge)	1	0.50		
F/(Si+Ge)	1	0.50		
T(°C)	3	175	150	135

Tabla 7.2. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos en ausencia de trivalentes.

Los diagramas de fases correspondientes a este segundo diseño de experimentos se muestran en la **Figura 7.4**, para los experimentos llevados a cabo en condiciones estáticas, y en la **Figura 7.5** para los experimentos en dinámico.

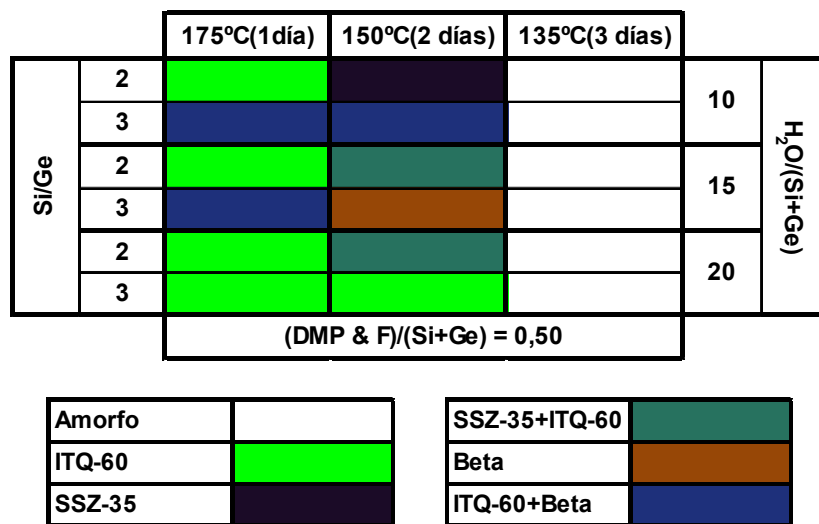


Figura 7.4. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

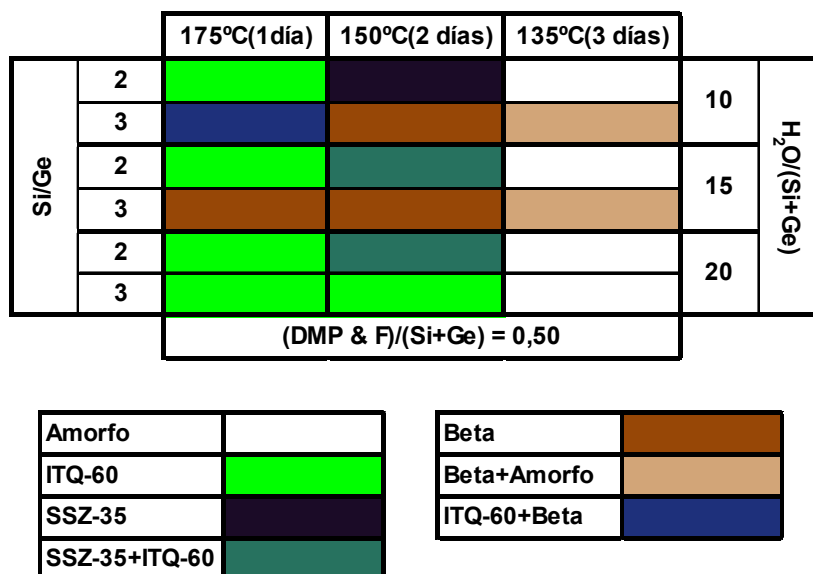


Figura 7.5. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Observamos que la temperatura de síntesis tiene una clara influencia en el desarrollo de la cristalización de la zeolita.

Para una relación Si/Ge de 2, la zeolita ITQ-60 se obtiene en forma pura, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, independientemente del contenido en H₂O, pero tan sólo para una temperatura de cristalización de 175°C. Si la temperatura es de 150°C, se favorece la formación de la zeolita SSZ-35, y a 135°C no llega a cristalizar ningún material.

Para una relación de Si/Ge = 3, la formación de la zeolita ITQ-60 sólo tiene lugar con el mayor contenido en H₂O ($H_2O/(Si+Ge) = 20$), pero a dos temperaturas de cristalización: 175°C y 150°C, tanto en condiciones estáticas como dinámicas. El resto de condiciones de síntesis dirigen hacia la formación de la zeolita Beta.

Dado que los compuestos de germanio son caros y los silicogermanatos menos estables que los silicatos, desde el punto de vista industrial, interesan materiales zeolíticos con el menor contenido en germanio posible, por lo que decidimos realizar un último estudio (**Tabla 7.3**) para intentar reducir la presencia de este elemento en la zeolita ITQ-60. En este caso llevaremos a cabo la cristalización tanto en condiciones estáticas como dinámicas, adicionando cristales de siembra y variando la temperatura de cristalización entre 175 y 135°C, reproduciendo las condiciones en las que se obtiene la mejor muestra de ITQ-60.

VARIABLES	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
t(días)	3	7	10	14	
Si/Ge	4	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	1	20			
DMP/(Si+Ge)	1	0.50			
F/(Si+Ge)	1	0.50			
T(°C)	3	175	150	135	

Tabla 7.3. Variables y niveles seleccionados en el 3º diseño de experimentos en ausencia de trivalentes.

Los diagramas de fases correspondientes a este nuevo diseño de experimentos se muestran en la **Figura 7.6** para condiciones estáticas y en la **Figura 7.7** para condiciones dinámicas.

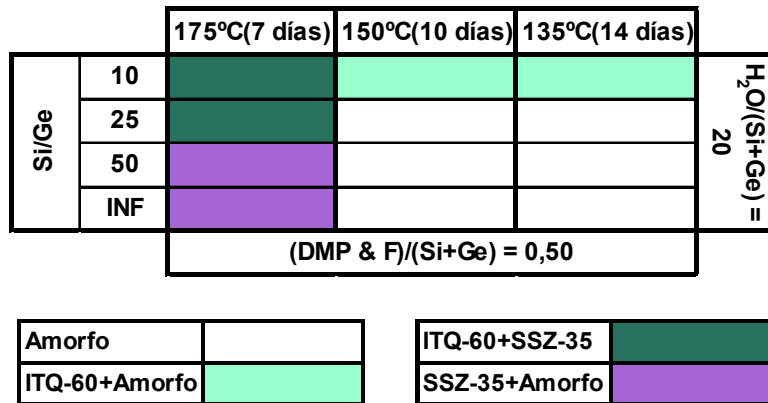


Figura 7.6. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

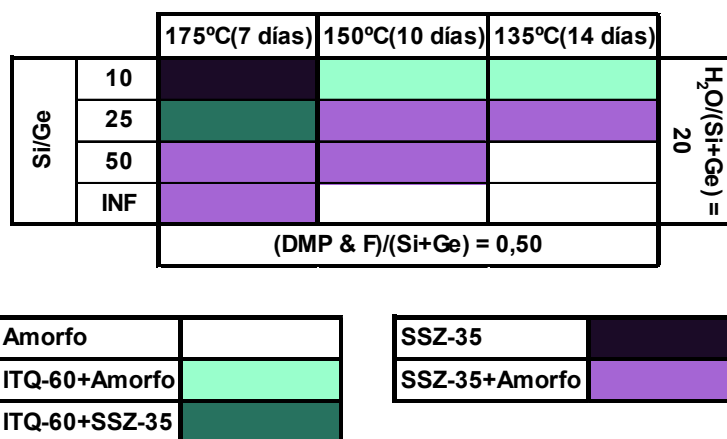


Figura 7.7. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

En las condiciones de síntesis anteriores, se observa que una disminución del contenido en germanio no favorece la formación de la zeolita *ITQ-60*. Para relaciones de $Si/Ge = 10$ y 25 , se obtienen mezclas con *SSZ-35*. Por su parte, para relaciones de $Si/Ge = 25$ y 50 y en condiciones estáticas prácticamente no se obtiene ningún material cristalino, mientras que en condiciones dinámicas se forma la zeolita *SSZ-35*, aunque no es totalmente cristalina.

Por tanto, tras la realización de todos los experimentos anteriores, las mejores condiciones para obtener *ITQ-60* son medios de síntesis diluidos, con altos contenidos en *DMP* y flúor ($(DMP \& F)/(Si+Ge) = 0.50$) y relaciones de $Si/Ge = 2$ y 3 .

7.2.2.2. En presencia de Aluminio.

Cuando en el medio de síntesis está presente el aluminio (**Capítulo 4.3.2**), la zeolita *ITQ-60* no se obtiene pura, sino que se obtienen mezclas con la zeolita *Beta* en geles de síntesis muy diluidos que contienen aniones fluoruro.

Dado el interés catalítico que tiene la incorporación de aluminio en los materiales zeolíticos, decidimos diseñar un conjunto de experimentos (**Tabla 7.4**) en los que intentaremos obtener pura la zeolita *Al-ITQ-60*.

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
t (días)	1	14						
Si/Ge	7	2	3	5	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	4	10	15	20	30			
Al/(Si+Ge)	2	0.03	0.05					
DMP/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
T(°C)	1	175						

Tabla 7.4. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de aluminio.

Los diagramas de fases obtenidos tras la realización de estos experimentos aparecen representados en las **Figuras 7.8** y **7.9**.

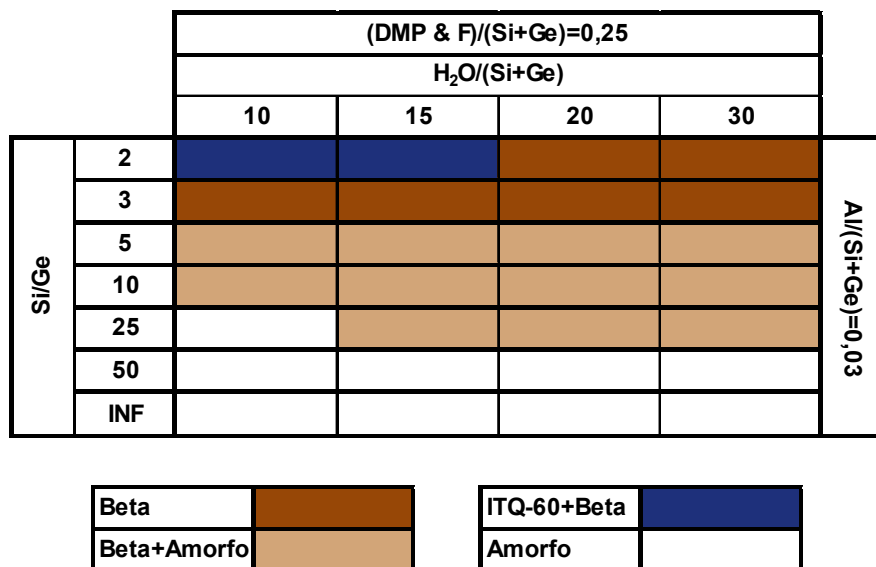


Figura 7.8.a). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.03 en estático.

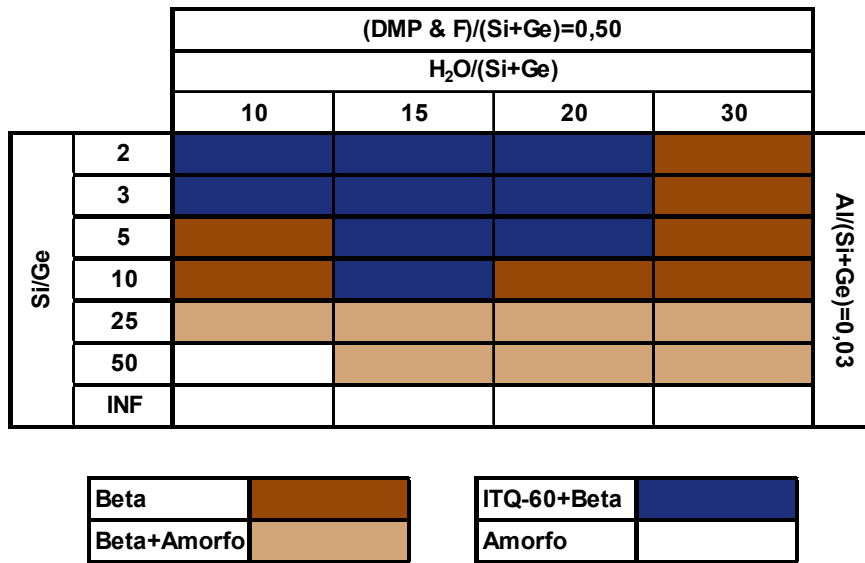


Figura 7.8.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.03 en estático.

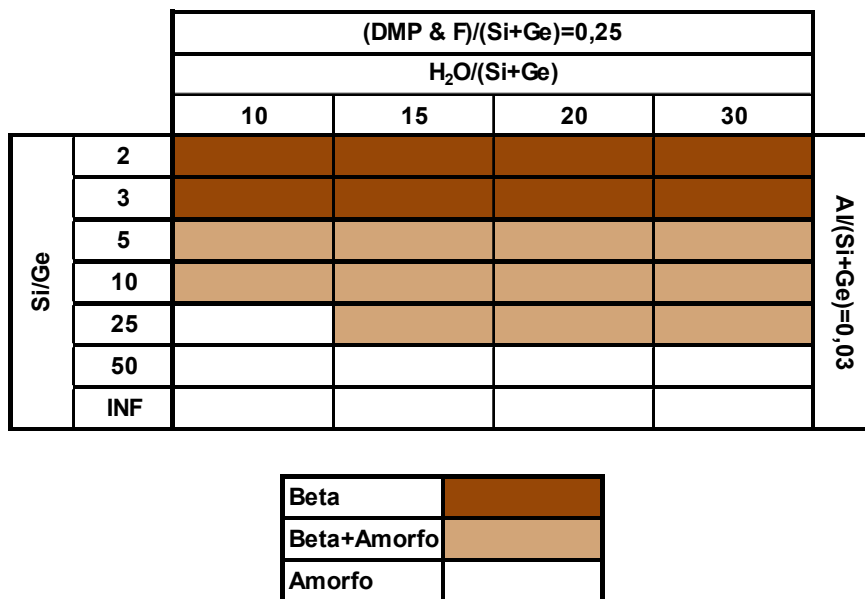


Figura 7.8.b). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.03 en dinámico.

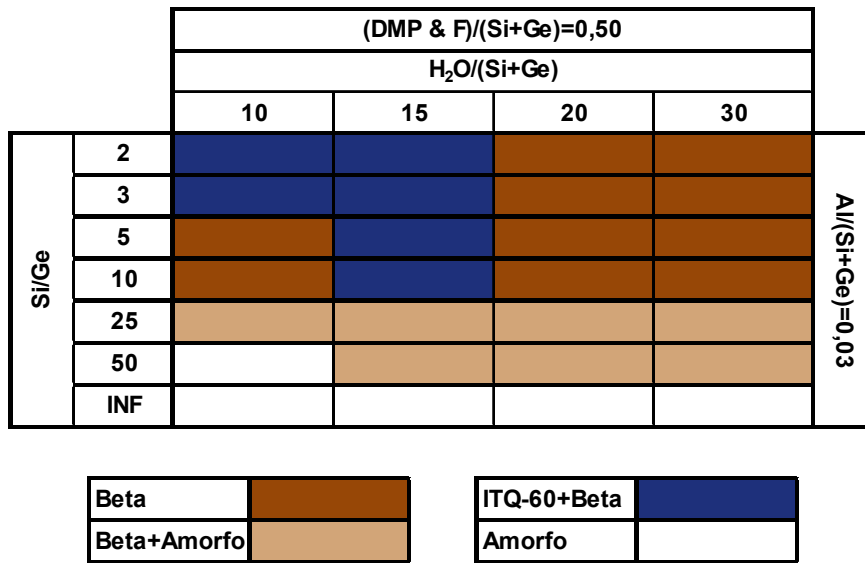


Figura 7.8.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.03 en dinámico.

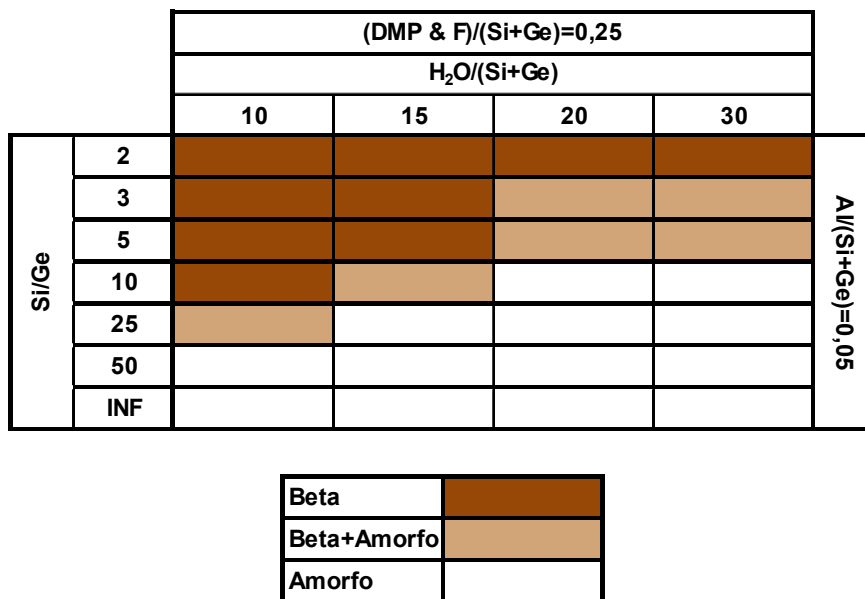


Figura 7.9.a). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.05 en estático.

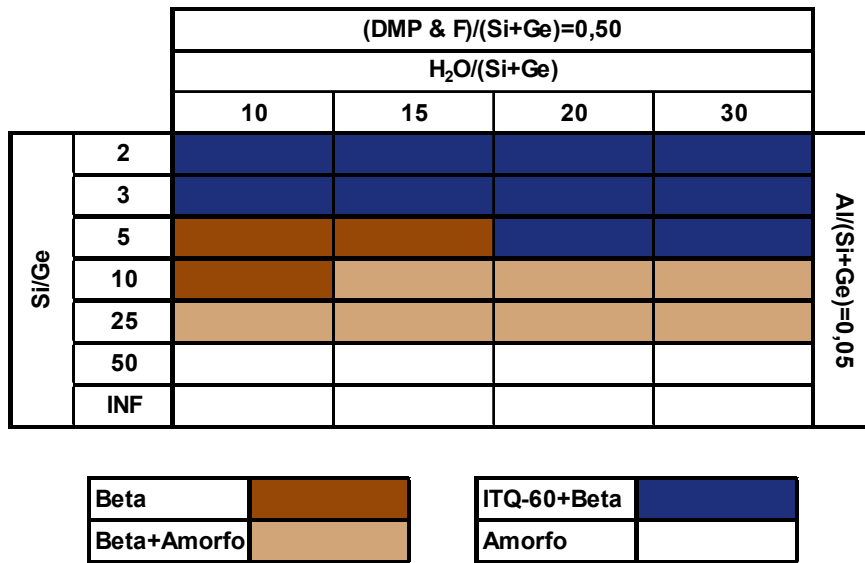


Figura 7.9.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.05 en estático.

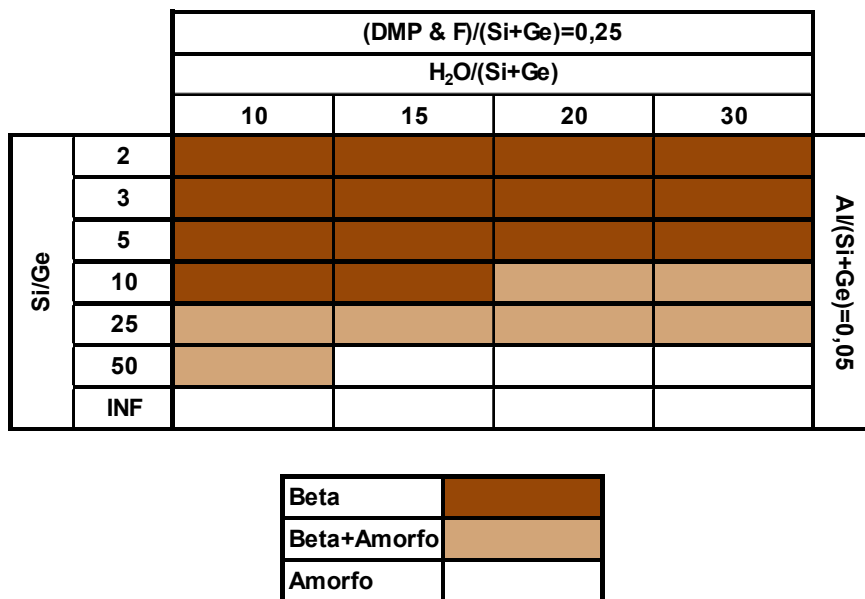


Figura 7.9.b). Diagramas de fases obtenidos para Al/(Si+Ge) = 0.05 en dinámico.

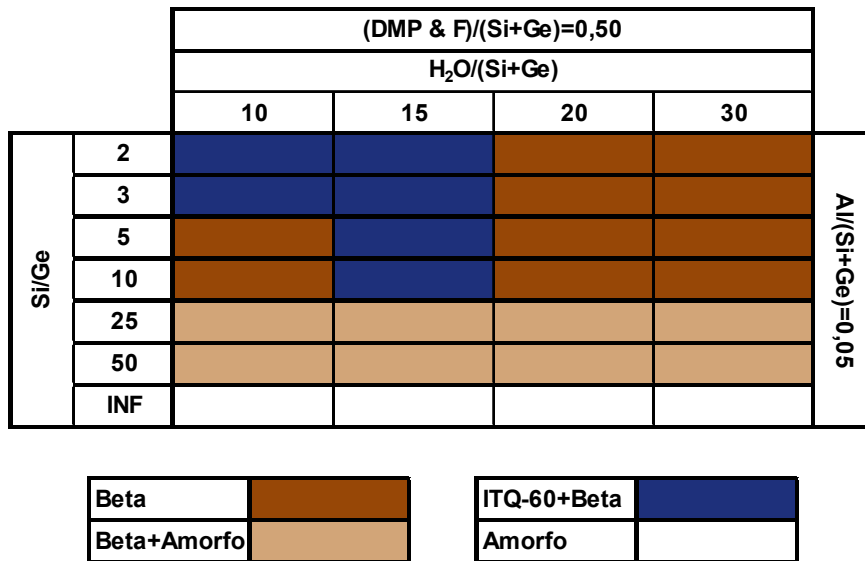


Figura 7.9.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.

Observamos que, en las condiciones en las que se ha trabajado, no es posible evitar la formación de la zeolita *Beta*. Aunque se obtiene *ITQ-60*, ésta siempre aparece en mezclas con zeolita *Beta*, que es el material predominante a medida que aumenta la relación Si/Ge (disminuye el contenido en germanio).

Dado que en algunos de los experimentos se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-60* y *Beta*, decidimos repetir esos experimentos para intentar inhibir la formación de la zeolita *Beta* adicionando cristales de siembra, variando la temperatura de cristalización y llevando a cabo el proceso tanto en condiciones estáticas como dinámicas (**Tabla 7.5**)

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
t (días)	3	7	10	14				
Si/Ge	7	2	3	5	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	4	10	15	20	30			
Al/(Si+Ge)	2	0.03	0.05					
DMP/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
F ⁻ /(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
T(°C)	3	175	150	135				

Tabla 7.5. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como dinámico.

Tras la realización de este nuevo conjunto de experimentos observamos que ni la adición de siembra ni la variación de la temperatura de cristalización permiten inhibir la formación de la zeolita *Beta*, que sigue compitiendo en el medio de síntesis con la zeolita *ITQ-60*.

7.2.2.3. En presencia de Boro.

La adición de boro al medio de síntesis hace que la zeolita *ITQ-60* compita con la zeolita *SSZ-35* (**Capítulo 4.3.2**) en geles muy diluidos que contienen aniones fluoruro.

Al igual que hicimos en el caso del aluminio, intentaremos favorecer la cristalización de la zeolita *B-ITQ-60* variando aquellos parámetros que consideramos más importantes (**Tabla 7.6**):

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
t (días)	1	14						
Si/Ge	7	2	3	5	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	4	10	15	20	30			
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05					
DMP/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
F ⁻ /(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
T(°C)	1	175						

Tabla 7.6. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de boro.

Tras la realización de esta serie de experimentos, obtenemos los resultados que aparecen representados en la **Figura 7.10** para una relación de $B/(Si+Ge) = 0.03$, y en la **Figura 7.11** para una relación de $B/(Si+Ge) = 0.05$.

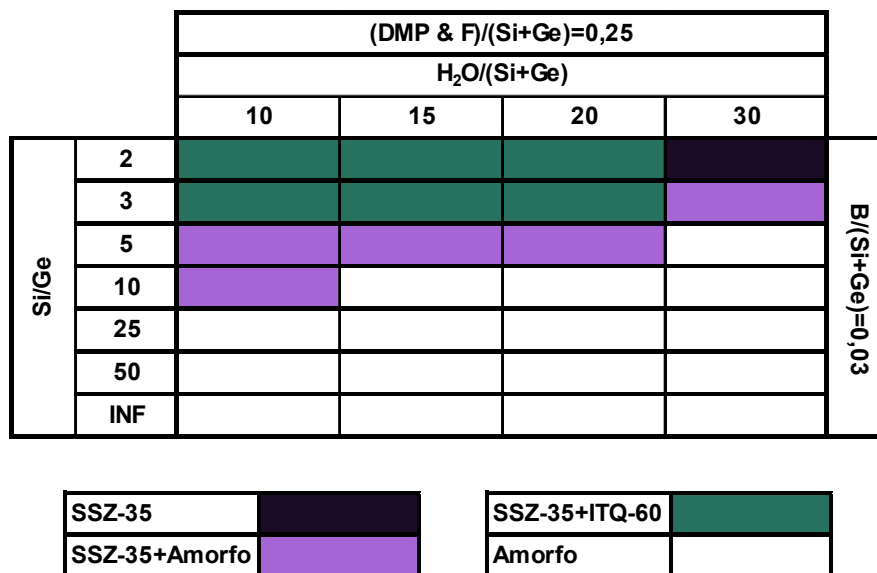


Figura 7.10.a). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en estático.

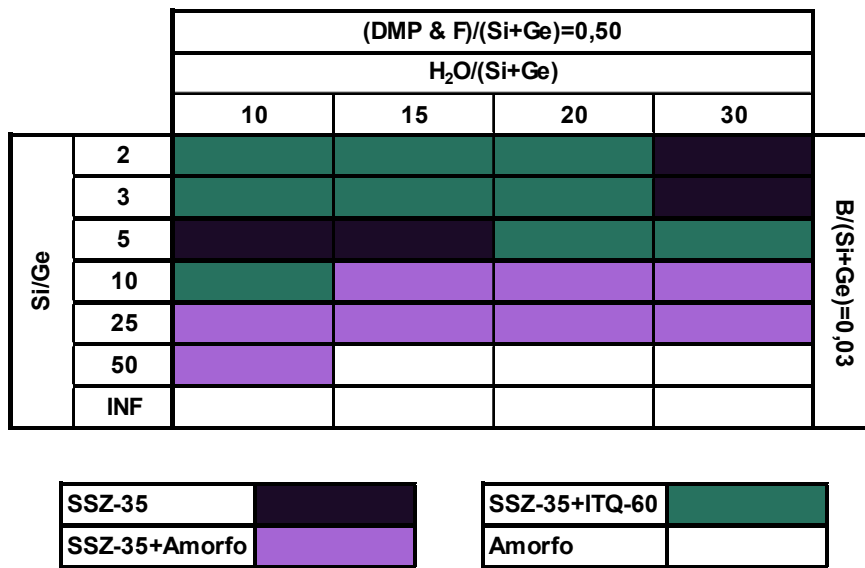


Figura 7.10.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en estático.

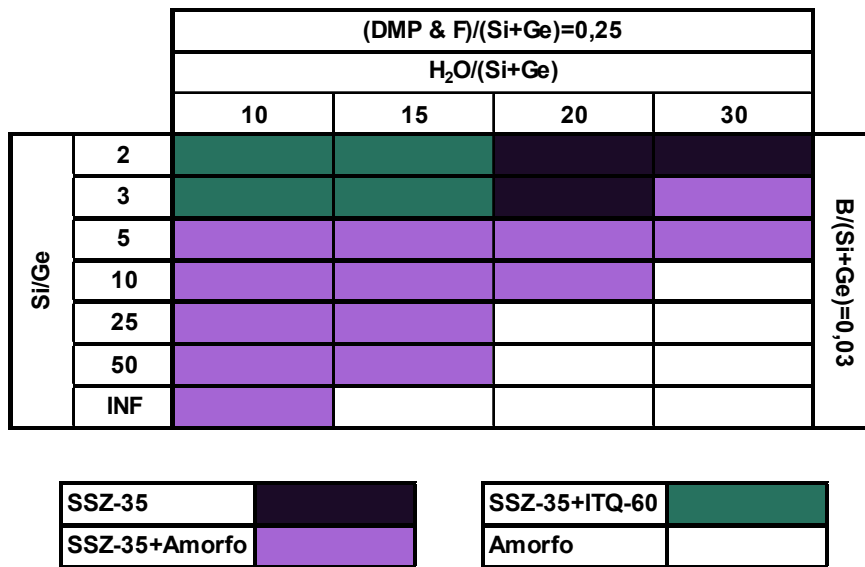


Figura 7.10.b). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en dinámico.

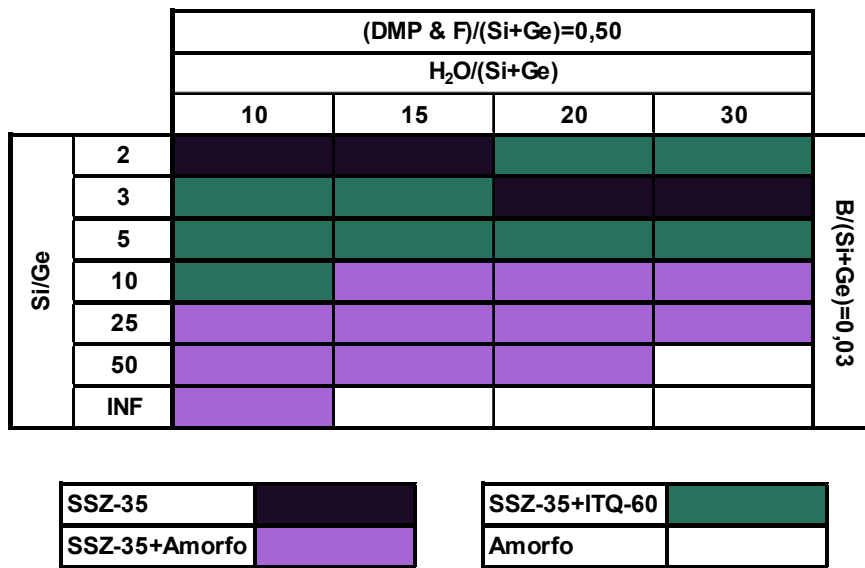


Figura 7.10.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en dinámico.

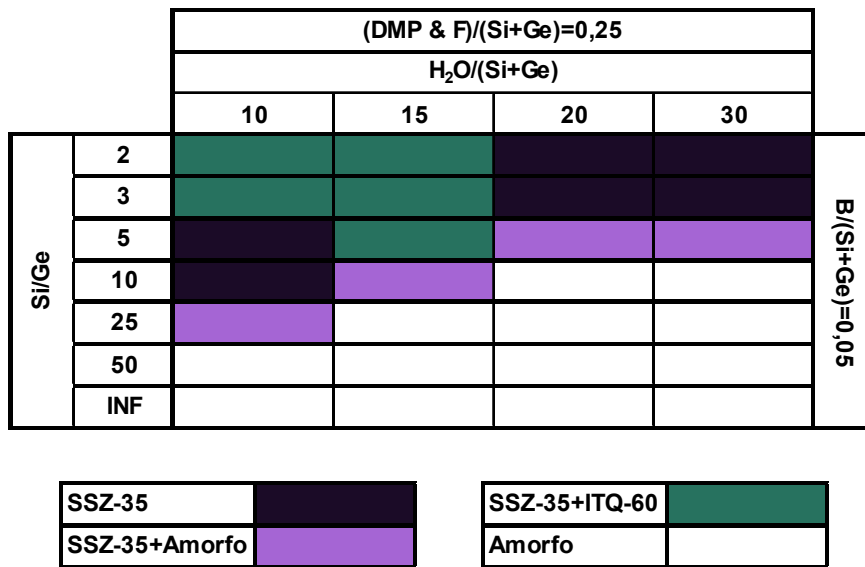


Figura 7.11.a). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en estático.

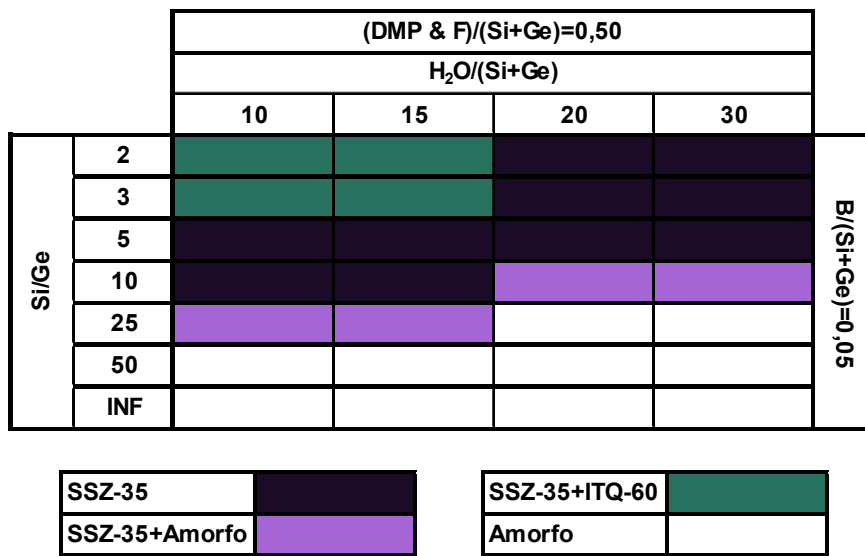


Figura 7.11.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para B/(Si+Ge) = 0.05 en estático.

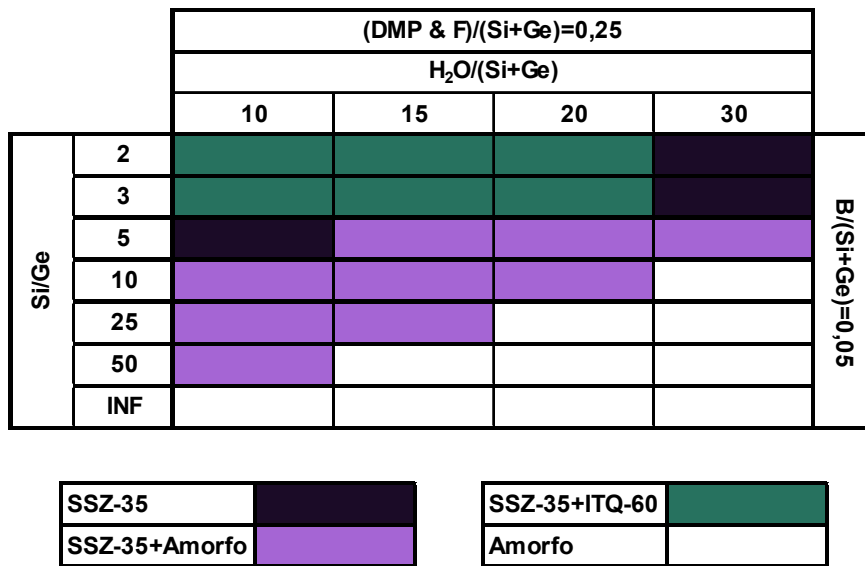


Figura 7.11.b). Diagramas de fases obtenidos para B/(Si+Ge) = 0.05 en dinámico.

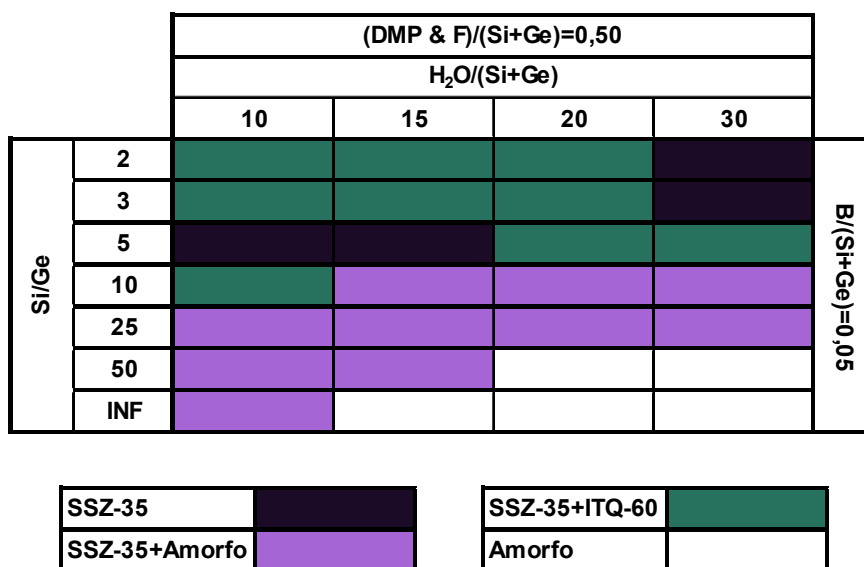


Figura 7.11.b (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.

Cuando tratamos de incorporar boro a la estructura de la zeolita *ITQ-60* también obtenemos mezclas como en el caso del aluminio. Ahora es la zeolita *SSZ-35* la que compite en presencia de altos contenidos en germanio y es el único material que acaba cristalizando en el medio a medida que se incrementa el contenido en H_2O .

A medida que aumentamos la relación *Si/Ge* (reducimos la presencia de germanio), la zeolita *SSZ-35* que se forma cada vez es menos cristalina, hasta el punto que para relaciones de *Si/Ge* = 50 e *INF* no se forma ningún material cristalino.

Con el fin de favorecer la obtención de *B-ITQ-60* y evitar la zeolita *SSZ-35*, decidimos repetir los experimentos anteriores (**Tabla 7.7**), pero en este caso a tres temperaturas de cristalización distintas, adicionando cristales de siembra y llevando a cabo la cristalización tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6	Nivel 7
t (días)	3	7	10	14				
Si/Ge	7	2	3	5	10	25	50	∞
H ₂ O/(Si+Ge)	4	10	15	20	30			
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05					
DMP/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50					
T(°C)	3	175	150	135				

Tabla 7.7. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como dinámico.

Tal y como ocurría en el caso de la zeolita *Al-ITQ-60*, la adición de cristales de siembra y la variación de la temperatura de cristalización no favorecen la formación de la zeolita *B-ITQ-60* pura, pues se siguen obteniendo mezclas de las zeolitas *ITQ-60* y *SSZ-35* en un rango de composición más amplio.

En conclusión, las mejores condiciones para obtener *ITQ-60* son: medios de síntesis muy diluidos que presentan altos contenidos en ADE y flúor y relaciones *Si/Ge* = 2 y 3.

7.2.3. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 CON TIMP.

Cuando se emplea *TIMP* como ADE (**Capítulo 4.5.3**), no se ha conseguido obtener la zeolita *ITQ-60* en forma pura, ya que se obtienen mezclas con otras zeolitas. En medios de síntesis muy diluidos con altos contenidos en *TIMP* y flúor ($F/(Si+Ge) = 0.50$), se obtienen mezclas con la zeolita *ZSM-5*. Mientras que en medios algo más concentrados con bajos contenidos en flúor y *TIMP*, se obtienen mezclas con la zeolita *ITQ-17*, tanto en presencia de boro como en ausencia de elementos trivalentes. Si los contenidos en ADE y flúor aumentan, la mezcla de los dos materiales tiene lugar en presencia de aluminio.

Dados estos resultados, llevaremos a cabo una serie de experimentos variando aquellos parámetros que creemos pueden tener una mayor influencia en la cristalización de la zeolita, para favorecer su obtención en forma pura.

7.2.3.1. En ausencia de elementos trivalentes.

Cuando la síntesis se realiza en ausencia de elementos trivalentes la zeolita *ITQ-60* cristaliza en forma de mezclas con las zeolitas *ZSM-5* e *ITQ-17*. Diseñamos un estudio (**Tabla 7.8**) en el que variaremos aquellos parámetros que consideremos que puedan influir en la fase obtenida, como son la relación Si/Ge, la concentración del gel de síntesis ($H_2O/(Si+Ge)$) y los contenidos en *TIMP* y F.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t (días)	1	14					
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
$H_2O/(Si+Ge)$	2	5	10				
$TIMP/(Si+Ge)$	2	0.125	0.25				
$F/(Si+Ge)$	2	0.25	0.50				
T(°C)	1	175					

Tabla 7.8. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en ausencia de trivalentes.

En la **Figura 7.12** se muestran los resultados correspondientes a relaciones de $DMP/(Si+Ge) = 0.125$ y $TIMP/(Si+Ge) = 0.25$, mientras que en la **Figura 7.13**, aparecen los resultados correspondientes para $DMP/(Si+Ge) = 0.25$ y $TIMP/(Si+Ge) = 0.50$.

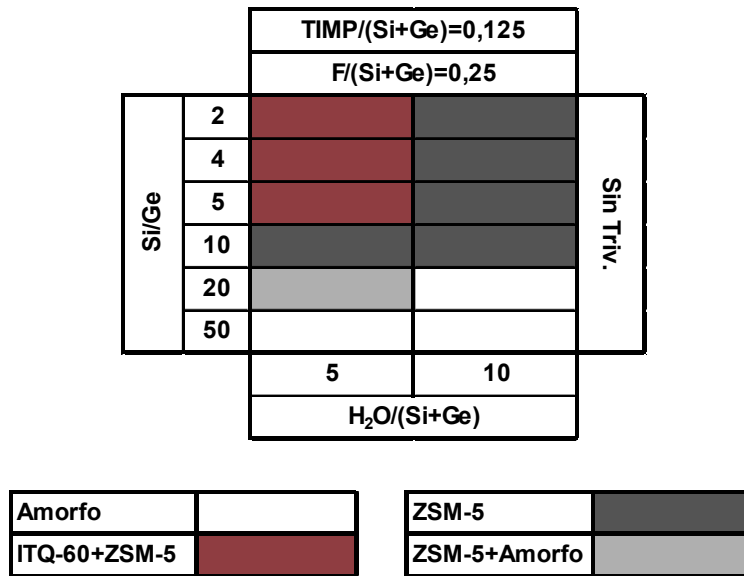


Figura 7.12. Diagrama de fases obtenido para $Timp/(Si+Ge) = 0.125$ y $F/(Si+Ge) = 0.25$.

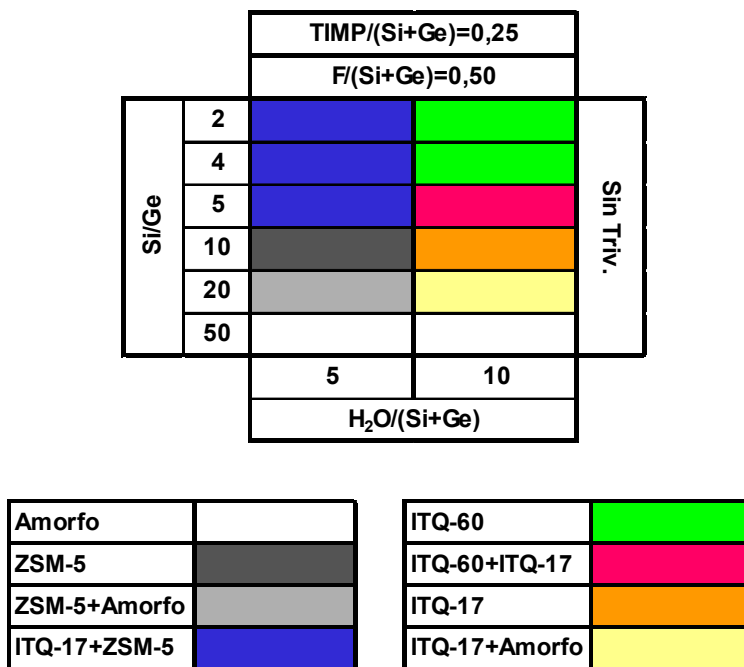


Figura 7.13. Diagrama de fases obtenido para $Timp/(Si+Ge) = 0.25$ y $F/(Si+Ge) = 0.50$.

Los resultados muestran que es posible obtener la zeolita ITQ-60 en forma pura, aunque tan sólo a partir de medios de síntesis muy diluidos, con altos contenido en Timp y flúor y relaciones de Si/Ge = 2 y 4.

Para el resto de condiciones de síntesis, se obtienen o mezclas de las zeolitas ITQ-60 y ZSM-5 o mezclas de las zeolitas ZSM-5 e ITQ-17.

Dado que el rango de composición en el que se obtiene pura la zeolita ITQ-60 es pequeño, decidimos repetir parte de los experimentos anteriores a varias temperaturas de cristalización y tanto en condiciones estáticas como dinámicas, intentando aumentar el rango de composición del material y reducir, a su vez, el contenido en germanio (**Tabla 7.9**).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t(horas, días)	4	12 h	24 h	7 d	14 d		
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	1	10					
TIMP/(Si+Ge)	1	0.25					
F/(Si+Ge)	1	0.50					
T(°C)	4	200	175	150	135		

Tabla 7.9. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos sin trivalentes.

Los resultados obtenidos aparecen representados en la **Figura 7.14** para condiciones estáticas (condiciones estáticas) y en la **Figura 7.15** para condiciones dinámicas.

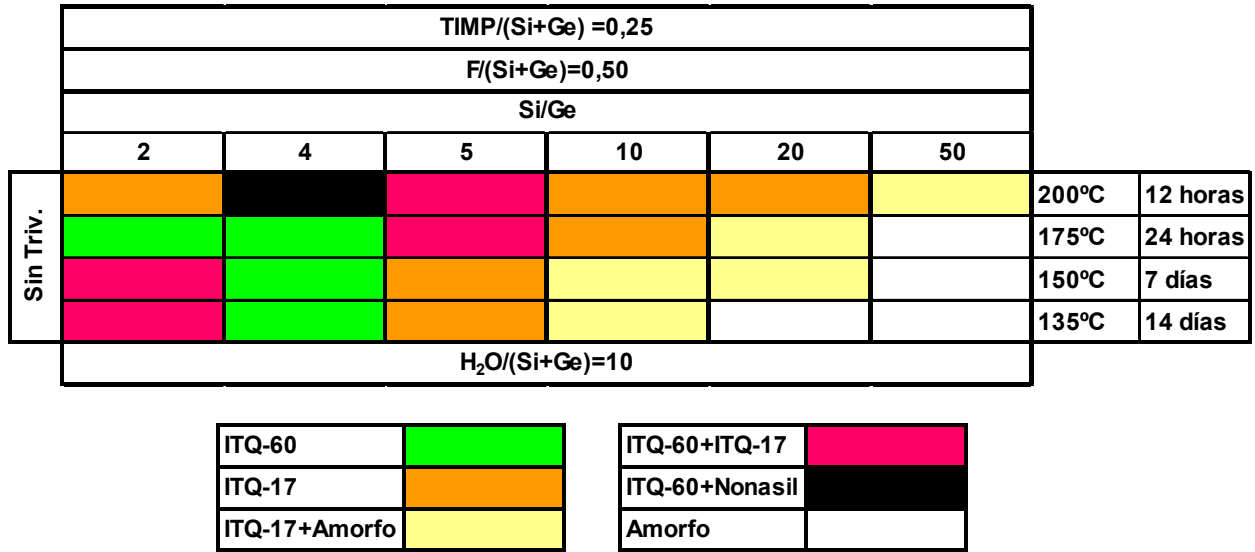


Figura 7.14. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.

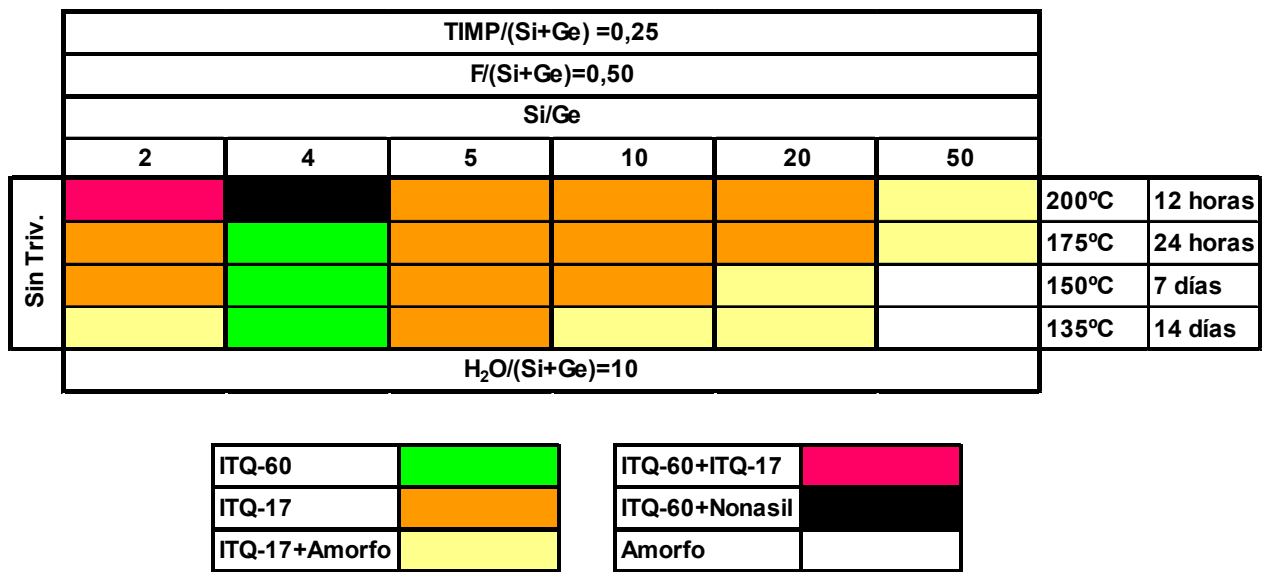


Figura 7.15. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.

Los diagramas de fases obtenidos muestran que la zeolita *ITQ-60* sigue cristalizando con altos contenidos en germanio y para un rango de composición bastante concreto.

Para una relación de $Si/Ge = 2$, la zeolita cristaliza en condiciones estáticas y para una temperatura de 175°C. Mientras que para una relación de $Si/Ge = 4$, la cristalización tiene lugar tanto en estático como en dinámico y a las cuatro temperaturas que se han manejado: 200°C, 175°C, 150°C y 135°C.

Para los contenidos más bajos en germanio, tiene lugar la formación de la zeolita ITQ-17.

Dado que seguimos obteniendo ITQ-60 sólo con altos contenidos en germanio, repetimos los experimentos anteriores adicionando una cierta cantidad de cristales de siembra, para que puedan actuar como núcleos de cristalización y así intentar favorecer la formación de la zeolita ITQ-60 con un menor contenido en germanio (Tabla 7.10).

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t(horas, días)	4	12 h	24 h	7 d	14 d		
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	1	10					
TIMP/(Si+Ge)	1	0.25					
F/(Si+Ge)	1	0.50					
T(°C)	4	200	175	150	135		

Tabla 7.10. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado con siembra.

Pero los resultados obtenidos no han mostrado diferencias significativas con los experimentos anteriores. La zeolita ITQ-60 sigue obteniéndose pura para el mismo rango de composición, mientras que para el resto de condiciones domina la formación de la zeolita ITQ-17. Por lo que, a pesar de la presencia de cristales de siembra, el germanio sigue siendo uno de los parámetros más importantes para la obtención de ITQ-60.

Por tanto, en ausencia de elementos trivalentes en el medio de síntesis, la síntesis de la zeolita ITQ-60 se ve favorecida en medios diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$), que presentan altos contenidos en TIMP y flúor ($TIMP/(Si+Ge) = 0.25$ y $F/(Si+Ge) = 0.50$) y relaciones de $Si/Ge = 2$ y 4 .

7.2.3.2. En presencia de Aluminio.

En el **Capítulo 4.4.3** de esta tesis, hemos podido observar que en presencia de aluminio se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-60* e *ITQ-17* en geles de síntesis moderadamente concentrados ($H_2O/(Si+Ge) = 5$) con altos contenidos en *TIMP* y flúor

Por tanto, considerando las condiciones de síntesis en las se obtienen mezclas de *ITQ-60* e *ITQ-17*, diseñamos un conjunto de experimentos (**Tabla 7.11**) en el que intentaremos favorecer la cristalización de la zeolita *Al-ITQ-60* en forma pura.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t (días)	1	14					
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	2	5	10				
Al/(Si+Ge)	2	0.03	0.05				
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25				
F ⁻ /(Si+Ge)	2	0.25	0.50				
T(°C)	1	175					

Tabla 7.11. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de aluminio.

Las **Figuras 7.16** y **7.17** muestran los resultados obtenidos para relaciones de $Al/(Si+Ge) = 0.03$ y 0.05 .

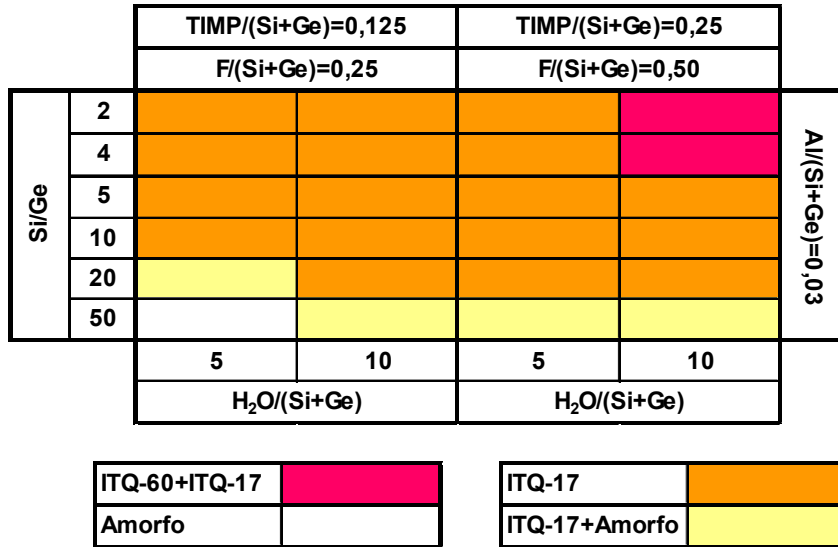


Figura 7.16. Diagrama de fases obtenido para Al/(Si+Ge) = 0.03.

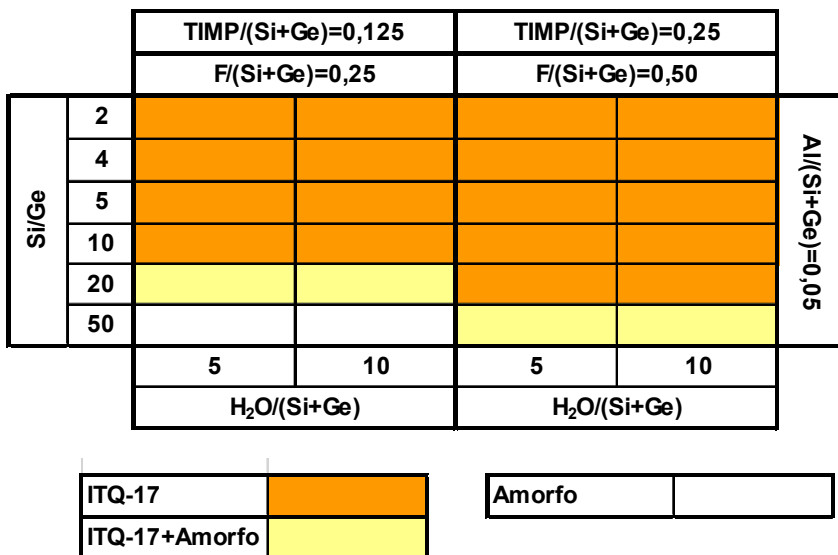


Figura 7.17. Diagrama de fases obtenido para Al/(Si+Ge) = 0.05.

A pesar del amplio rango de composición en el que hemos trabajado, no hemos conseguido obtener pura la zeolita Al-ITQ-60, pues sólo se obtiene en forma de mezclas, y es la zeolita ITQ-17 la que domina en el medio de síntesis.

Aun así decidimos realizar un último intento por obtener nuestra zeolita pura, repitiendo los experimentos anteriores (**Tabla 7.12**) adicionado cristales de siembra y

llevando a cabo la cristalización a cuatro temperaturas distintas (200°C, 175°C, 150°C, 135°C) y tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t (días)	3	7	10	14			
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	2	5	10				
Al/(Si+Ge)	2	0.03	0.05				
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25				
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50				
T(°C)	3	175	150	135			

Tabla 7.12. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como dinámico.

En estos últimos experimentos realizados observamos que sigue favoreciéndose la cristalización de la zeolita *ITQ-17*. En condiciones estáticas, dada la presencia de cristales de siembra de *ITQ-60* se amplía el rango de composición en el cual se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-60* e *ITQ-17*, pero en ningún caso es posible obtener *ITQ-60* pura. Por otro lado, en condiciones dinámicas el único material que se forma es *ITQ-17*. Por tanto, podemos concluir que en todo el rango estudiado no ha sido posible obtener *Al-ITQ-60* pura.

7.2.3.3. En presencia de Boro.

La adición de boro al medio de síntesis (**Capítulo 4.5.3**) también da lugar a la formación de mezclas de las zeolitas *ITQ-60* e *ITQ-17*, en geles que presentan bajos contenidos en *TIMP* y flúor ($TIMP/(Si+Ge) = 0.125$ y $F/(Si+Ge) = 0.25$) y relaciones de $H_2O/(Si+Ge) = 5$.

Por tanto, seleccionamos una serie de experimentos (**Tabla 7.13**), en los que teniendo en cuenta los contenidos en germanio y boro, intentaremos favorecer la cristalización de la zeolita *B-ITQ-60* en forma pura.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t (días)	1	14					
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	2	5	10				
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05				
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25				
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50				
T(°C)	1	175					

Tabla 7.13. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de boro.

Los resultados correspondientes al diseño de experimentos anterior se muestran en los diagramas de fases de las **Figuras 7.18** y **7.19**.

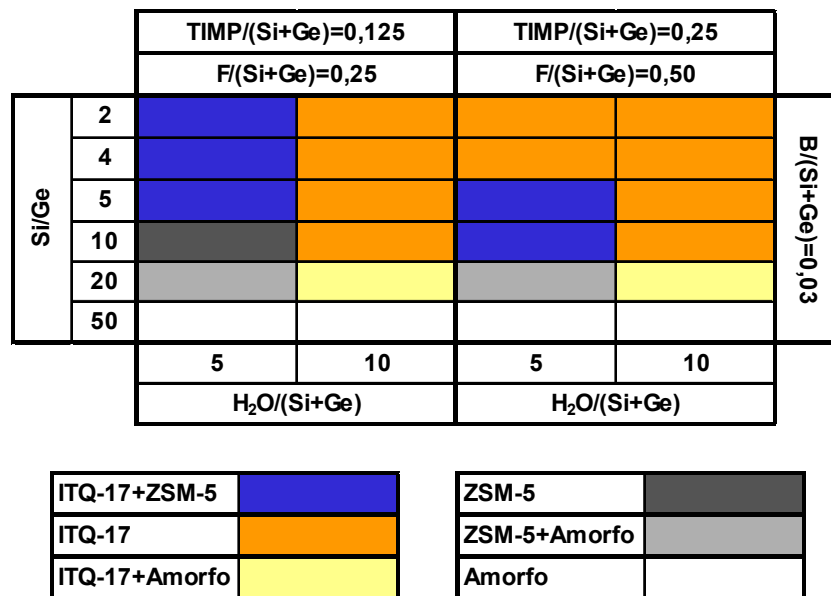


Figura 7.18. Diagrama de fases obtenido para $B/(Si+Ge) = 0.03$.

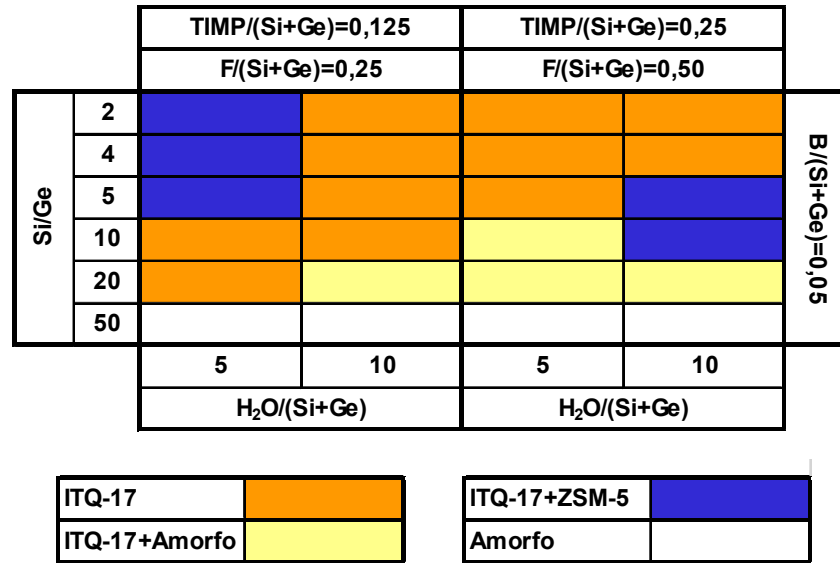


Figura 7.19. Diagrama de fases obtenido para B/(Si+Ge) =0.05.

A partir de los diagramas de fase obtenidos podemos observar que, con boro en el medio, no se obtiene *ITQ-60* en ningún caso y que se vuelve a ver favorecida la formación de la zeolita *ITQ-17*. A pesar de esto, decidimos repetir los experimentos anteriores (**Tabla 7.14**) adicionando cristales de siembra y llevando a cabo la cristalización a cuatro temperaturas distintas (200°C, 175°C, 150°C, 135°C), tanto en condiciones estáticas como dinámicas, por si de esta manera consiguiésemos favorecer el crecimiento de la zeolita *B-ITQ-60*.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
t (días)	3	7	10	14			
Si/Ge	6	2	4	5	10	20	50
H ₂ O/(Si+Ge)	2	5	10				
B/(Si+Ge)	2	0.03	0.05				
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25				
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.50				
T(°C)	3	175	150	135			

Tabla 7.14. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como dinámico.

Tras analizar los resultados obtenidos en este último diseño de experimentos, comprobamos que no hemos sido capaces de favorecer la formación de la zeolita *B-ITQ-60* en su forma pura. En condiciones estáticas, debido a la presencia de cristales de siembra se obtienen mezclas de las zeolitas *ITQ-17* e *ITQ-60*. Mientras que en condiciones dinámicas, tan sólo se amplía el rango de composición en el cual tiene lugar la formación de la zeolita *ZSM-5*.

En conclusión, tras trabajar con diferentes condiciones de síntesis, con *TIMP* como ADE, la cristalización de la zeolita *ITQ-60* tan sólo se ha visto favorecida en ausencia de elementos trivalentes y en medios muy diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 10$), que presentan altos contenidos en ADE y flúor ($TIMP/(Si+Ge) = 0.25$ y $F/(Si+Ge) = 0.50$) y relaciones de $Si/Ge = 2$ y 4 .

7.2.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ITQ-60 COMBINANDO TIMP Y DMP.

7.2.4.1. Introducción.

Como se ha descrito anteriormente, es posible la cristalización de la zeolita *ITQ-60* empleando como agentes directores de estructura *DMP* (*N,N-dimetil-cis-2,6-dimetilpiperidina*) y *TIMP* (*N,N'-dipropil-N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina*). Por

tanto, decidimos intentar llevar a cabo la síntesis de esta zeolita combinando ambas moléculas orgánicas y así llevar a cabo un estudio sobre cómo afecta esta combinación a la formación de *ITQ-60* y determinar qué papel tiene cada uno de los ADEs en el proceso de síntesis.

7.2.4.2. Síntesis de la zeolita *DMP*, *TIMP-ITQ-60*.

Para intentar obtener la zeolita *DMP*, *TIMP-ITQ-60* hemos tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- ✓ Medios de síntesis bastante diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 15$), ya que en los estudios realizados con cada uno de los ADEs por separado, la formación de la zeolita se ve favorecida por contenidos en H_2O bastante altos.
- ✓ Bajas relaciones de Si/Ge (altos contenidos en germanio), ya que, tal y como se ha podido comprobar, son las que han permitido la cristalización de la zeolita.
- ✓ Varios contenidos en *DMP*, *TIMP* y F, para intentar cubrir el mayor rango de composición posible.
- ✓ Varias temperaturas de cristalización (175°C, 150°C, 135°C), ya que la temperatura puede afectar tanto a la nucleación como al crecimiento cristalino.
- ✓ Dos fuentes de sílice distintas: *LUDOX* y *TEOS*.
- ✓ Cristalización del material tanto en condiciones estáticas y dinámicas.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores, diseñamos el siguiente conjunto de experimentos (**Tabla 7.15**):

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	3	7	14	21
Si/Ge	2	2	4	
H ₂ O/(Si+Ge)	1	15		
DMP/(Si+Ge)	1	0.25		
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25	
F/(Si+Ge)	2	0.50	0.75	
T(°C)	3	175	150	135
Fuente Sílice	2	LUDOX	TEOS	

Tabla 7.15. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos combinando TIMP y DMP.

Las **Figuras 7.20** y **7.21** muestran los resultados correspondientes a una relación molar de Si/Ge = 2 y 4, respectivamente.

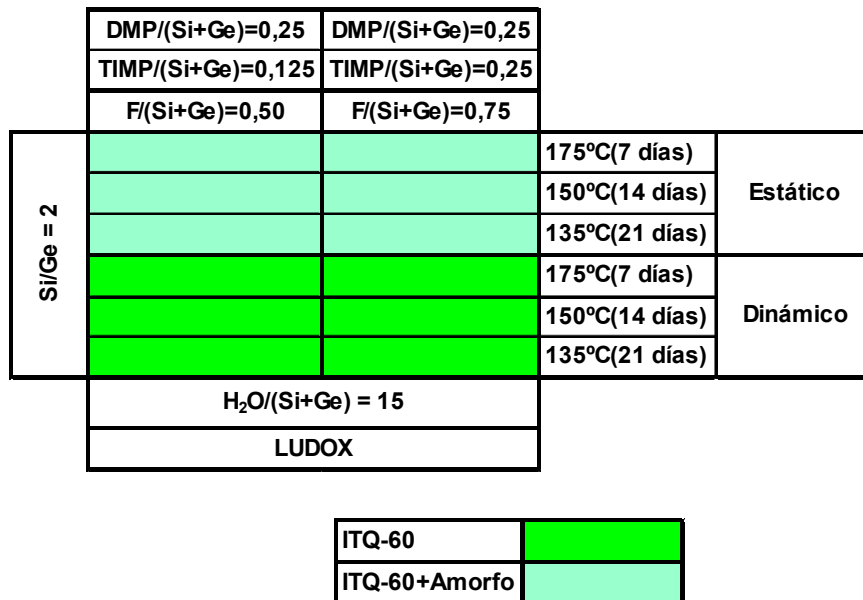


Figura 7.20. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 2.

		DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
		TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
		F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 2				175°C(7 días)	Estático
				150°C(14 días)	
				135°C(21 días)	
				175°C(7 días)	Dinámico
				150°C(14 días)	
				135°C(21 días)	
		H ₂ O/(Si+Ge) = 15			
		TEOS			

ITQ-60	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.20 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 2.

		DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
		TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
		F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 4				175°C(7 días)	Estático
				150°C(14 días)	
				135°C(21 días)	
				175°C(7 días)	Dinámico
				150°C(14 días)	
				135°C(21 días)	
		H ₂ O/(Si+Ge) = 15			
		LUDOX			

Amorfo	
ITQ-60	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.21. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 4.

	DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
	TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
	F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 4			175°C(7 días)	Estático
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
			175°C(7 días)	Dinámico
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
H ₂ O/(Si+Ge) = 15				
TEOS				

ITQ-60	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.21 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 4.

A partir de los resultados obtenidos, podemos comprobar que es posible la cristalización de la zeolita *ITQ-60* combinando *DMP* y *TIMP* en el gel de síntesis. La zeolita se obtiene para relaciones de Si/Ge = 2 y 4, tanto empleando *LUDOX* como *TEOS* como fuente de sílice.

Las tres temperaturas de cristalización permiten la formación del material y además parecen obtenerse mejores resultados si la cristalización se lleva a cabo en condiciones dinámicas, ya que en estático en algunos casos la zeolita no es totalmente cristalina.

Comprobado que es posible la formación de la zeolita *ITQ-60* combinando los dos ADEs, intentamos reducir su contenido en germanio. Para ello llevaremos a cabo la cristalización tanto en estático como en dinámico, trabajaremos en presencia de cristales de siembra para que puedan actuar como núcleos de cristalización y favorecer así la formación del material, además de variar la temperatura de cristalización y utilizar dos fuentes de sílice (*LUDOX* y *TEOS*).

Para llevar a cabo este estudio, seleccionamos el siguiente diseño factorial de experimentos (**Tabla 7.16**):

Variabes	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
t(días)	3	7	14	21
Si/Ge	2	10	20	
H ₂ O/(Si+Ge)	1	15		
DMP/(Si+Ge)	1	0.25		
TIMP/(Si+Ge)	2	0.125	0.25	
F/(Si+Ge)	2	0.50	0.75	
T(°C)	3	175	150	135
Fuente Sílice	2	LUDOX	TEOS	

Tabla 7.16. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos combinando DMP y TIMP.

Los diagramas de fases obtenidos aparecen representados en la **Figura 7.22**, para una relación molar de Si/Ge = 10, y en la **Figura 7.23**, para Si/Ge = 20.

	DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
	TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
	F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 10			175°C(7 días)	Estático
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
			175°C(7 días)	Dinámico
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
	H ₂ O/(Si+Ge) = 15			
	LUDOX			
	Amorfo			
	ITQ-60+Amorfo			

Figura 7.22. Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 10.

	DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
	TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
	F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 10			175°C(7 días)	Estático
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
			175°C(7 días)	Dinámico
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
H ₂ O/(Si+Ge) = 15				
TEOS				

Amorfo	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.22 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 10.

	DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
	TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
	F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 20			175°C(7 días)	Estático
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
			175°C(7 días)	Dinámico
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
H ₂ O/(Si+Ge) = 15				
LUDOX				

Amorfo	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.23. Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 20.

	DMP/(Si+Ge)=0,25	DMP/(Si+Ge)=0,25		
	TIMP/(Si+Ge)=0,125	TIMP/(Si+Ge)=0,25		
	F/(Si+Ge)=0,50	F/(Si+Ge)=0,75		
Si/Ge = 20			175°C(7 días)	Estático
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
			175°C(7 días)	Dinámico
			150°C(14 días)	
			135°C(21 días)	
H ₂ O/(Si+Ge) = 15				
TEOS				

Amorfo	
ITQ-60+Amorfo	

Figura 7.23 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 20.

Al reducir el contenido en germanio, la zeolita *ITQ-60* llega a formarse en el medio de síntesis, pero no se obtiene totalmente cristalina pese a la adición de cristales de siembra. También destaca que a la temperatura de cristalización más baja (135°C) no llega a formarse ningún material cristalino en ninguno de los experimentos realizados.

En conclusión, combinando *DMP* (*N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina) y *TIMP* (*N,N'*-dipropil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina), la síntesis de la zeolita *ITQ-60* se ve favorecida en medios diluidos ($H_2O/(Si+Ge) = 15$), con altos contenidos en germanio ($Si/Ge = 2$ y 4) y relaciones de $DMP/(Si+Ge) = 0.25$, de $TIMP/(Si+Ge) = 0.125$ y 0.25 y de $F/(Si+Ge) = 0.50$ y 0.75 .

7.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA *ITQ-60*.

Los patrones de difracción de Rayos X de polvo correspondientes a la zeolita *ITQ-60* sintetizada con *DMP* (*N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina), *TIMP* (*N,N'*-dipropil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina) y con una combinación de ambos agentes directores de estructura, se muestra en la **Figura 7.24**. En la figura podemos observar que el primer pico de difracción aparece a un ángulo 2θ bajo: $\approx 4^\circ$. También es de

destacar que el mejor patrón de difracción de Rayos X para la zeolita *ITQ-60*, se obtiene al sintetizar el material combinando los dos agentes directores de estructura.

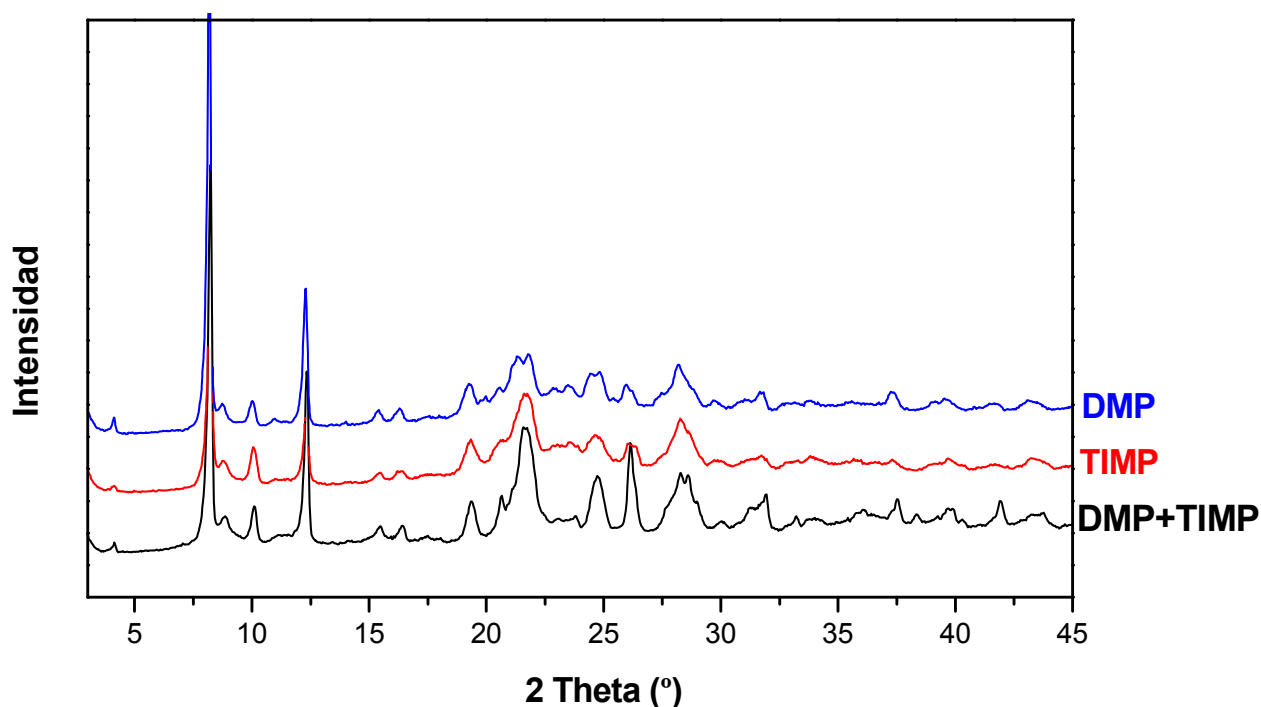
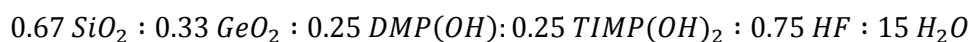


Figura 7.24. Patrones de difracción de RX de la zeolita *ITQ-60*.

La resolución de la estructura de la zeolita *ITQ-60* se ha llevado a cabo mediante TEM y Difracción de Monocristal. Mientras que para el refinamiento se utilizó una muestra de zeolita *ITQ-60* calcinada y obtenida en las siguientes condiciones de síntesis:



La cristalización se llevó a cabo a 150°C, durante 14 días y en condiciones dinámicas. El difractograma de la muestra calcinada se muestra en la **Figura 7.25**.

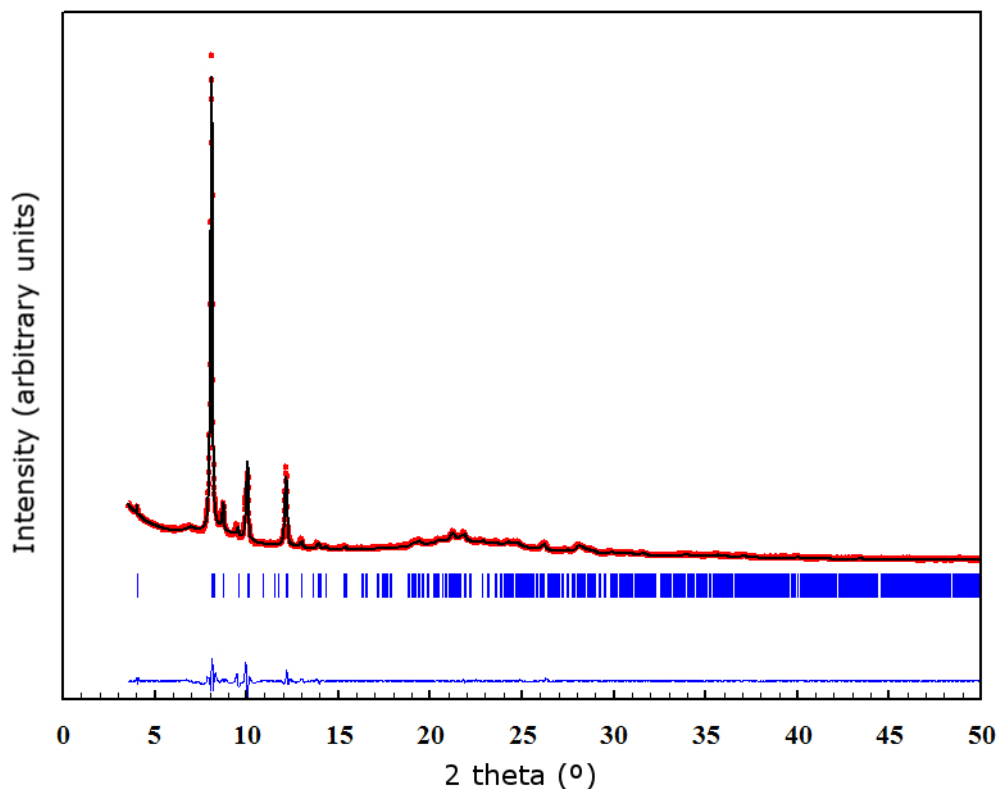


Figura 7.25. Perfil de refinamiento de la zeolita ITQ-60 calcinada.

La baja resolución de los datos del patrón de difracción de Rayos X de la muestra calcinada no permite la realización de un refinamiento de Rietveld apropiado de la estructura calcinada. Sin embargo, estos datos de difracción de Rayos X, permitieron evaluar que el material prácticamente conserva su estructura después de retirar el agente director estructura por calcinación, y que la estructura propuesta es representativa de la muestra completa y no sólo una impureza. Además, este refinamiento permite determinar los parámetros de celda unidad del material calcinado libre de agente director de estructura.

La estructura de la zeolita *ITQ-60* presenta una simetría monoclinica, con unos parámetros de celda unidad de $a = 17.89 \text{ \AA}$, $b = 13.54 \text{ \AA}$, $c = 21.92 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.74^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$ ($\text{Volumen}_{\text{celda unidad}} = 5310 \text{ \AA}^3$). A partir de las condiciones de extinción experimentalmente observadas, la estructura de esta zeolita se asigna al grupo espacial $C2/m$.

Las coordenadas atómicas y las ocupaciones de la estructura refinada se muestran en el **Anexo 1**.

La zeolita *ITQ-60* es un material intercrecido cuya estructura contiene dos capas diferentes (**Figuras 7.26 y 7.27**), una nueva capa formada por dobles anillos de 4 (DA4) y átomos T aislados, definida como *ISY* (**Figura 7.27.c**), y capas *STI* correspondientes a zeolitas tipo *STI* (**Figura 7.27.d**). La capa *ISY* se conecta con otras capas *ISY* formando una capa doble *ISY* (*DISY*). Estas capas *DISY* se alternan con las capas *STI* formando la estructura de la zeolita *ITQ-60* (**Figura 7.27.e**). La estructura contiene un sistema bidimensional de canales formados por anillos de 10 y 12 miembros.

Por tanto, la zeolita *ITQ-60* es una zeolita con un sistema 2D de canales en el que la estructura se construye a partir de dos capas diferentes, y hasta donde sabemos, sólo existe en la bibliografía una zeolita de este tipo: TNU-7.^[228]

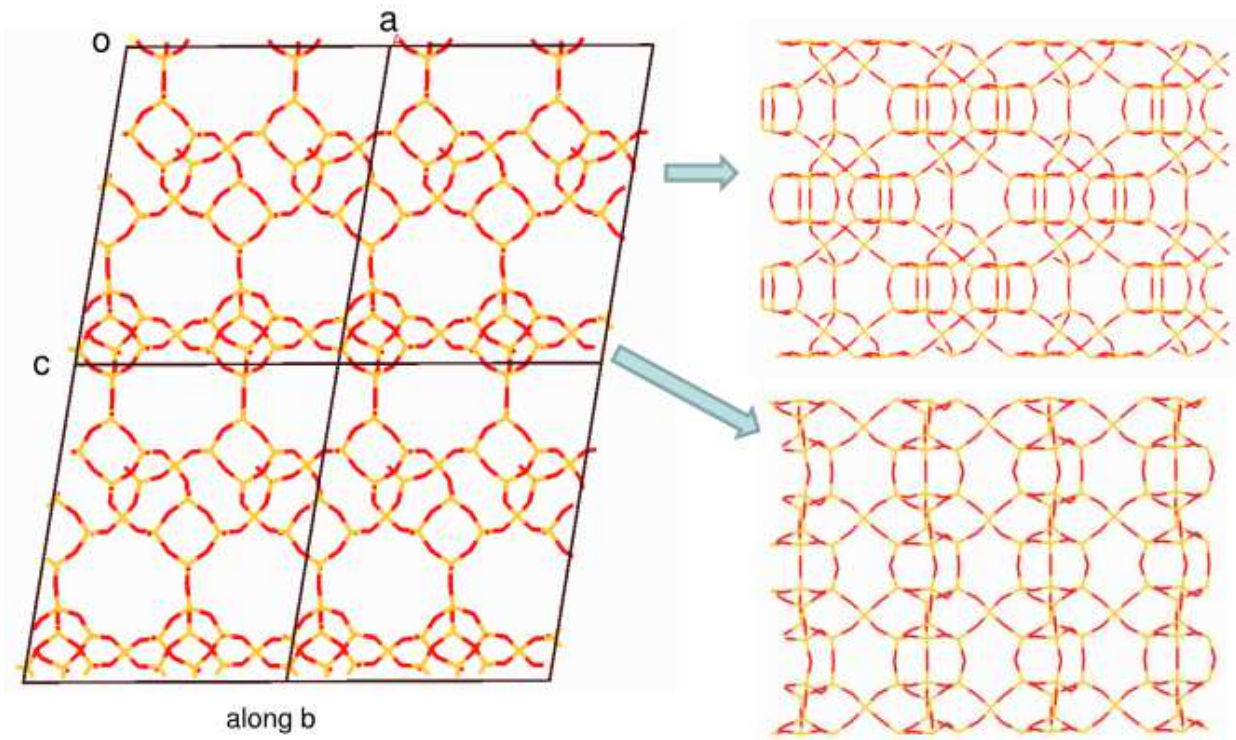


Figura 7.26. Estructura modelo de la zeolita *ITQ-60*.

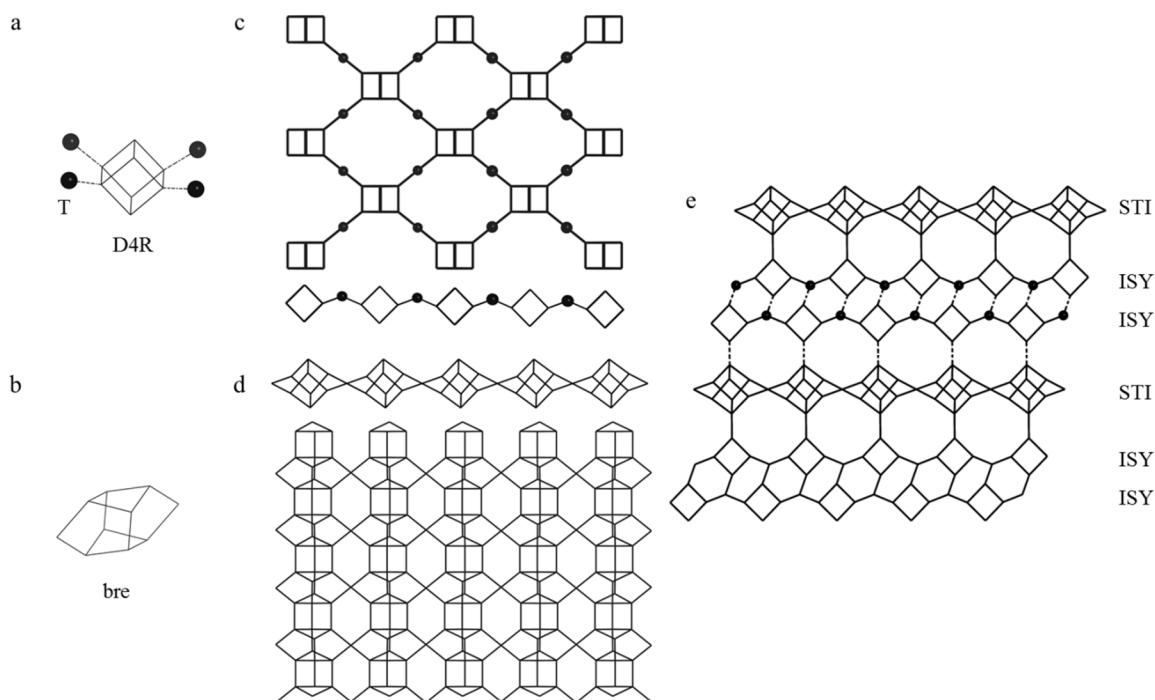


Figura 7.27. Construcción de la estructura de la red de ITQ-60. (a) DA4 y átomos T (b) bre. (c) Capas STI construidas a partir de DA4s y átomos T aislados (arriba), y la proyección de la capa (debajo). (d) La proyección de la capa STI (arriba) y de la capa STI (debajo). (e) Las dos capas ISY conectadas a una a otra para formar las capas dobles ISY (DISY). Las capas DISY y STI se alternan para formar la estructura de la zeolita ITQ-60. Sólo se muestran las conexiones T-T y los átomos T aislados (bolas) para mayor claridad.

Es de destacar la presencia de unidades de dobles anillos de 4 (DA4) fragmentadas en la estructura de la zeolita ITQ-60, en las capas STI (**Figura 7.28**).

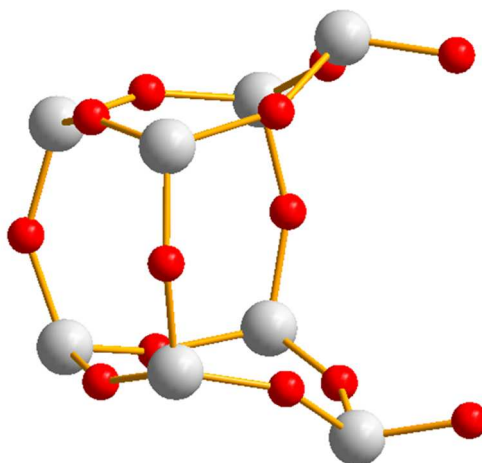


Figura 7.28. Representación del DA4 fragmentado.

La zeolita *ITQ-60* está constituida además por dos polimorfos, a los que se les ha denominado *ITQ-60(A)* e *ITQ-60(B)*. Las estructuras de ambos polimorfos aparecen representadas en la **Figura 7.29**, donde las partes resaltadas muestran las diferencias de orientación entre ambos polimorfos.

Dados los patrones de difracción de Rayos X obtenidos para la zeolita *ITQ-60*, todo parece indicar que los dominios de estos polimorfos no son muy pequeños, ya que los patrones de difracción presentan picos muy estrechos (**Figura 7.24**).

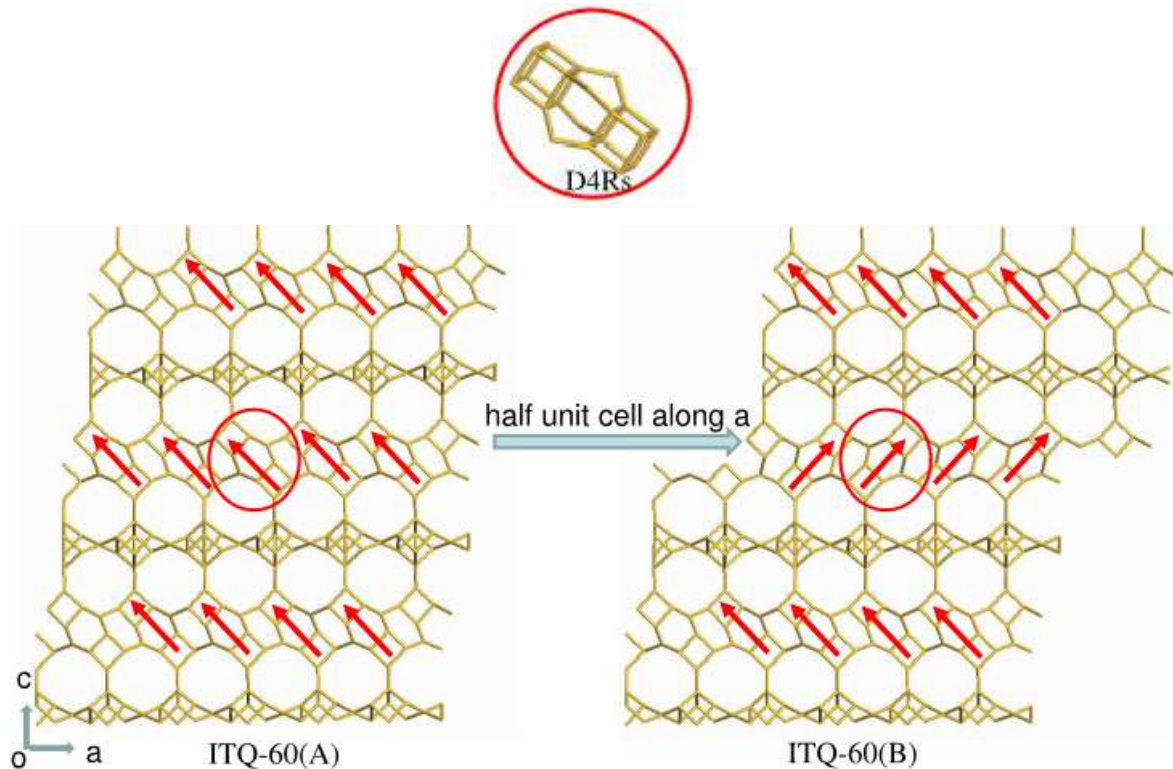


Figura 7.29. Representación de las estructuras de los polimorfos *ITQ-60(A)* e *ITQ-60(B)*.

Como se ha observado a través de la realización de los experimentos correspondientes a los **Capítulos 7.2.2, 7.2.3 y 7.2.4**, la zeolita *ITQ-60* puede cristalizar a partir de dos agentes directores de estructura: *DMP* y *TIMP*, tanto por separado como combinándolos en el medio de síntesis.

El análisis termogravimétrico de la zeolita *DMP-ITQ-60* indica una pérdida de peso de comprendida entre el 11.6 y el 11.9%, la cual tiene lugar principalmente a una temperatura de 470°C. En el caso de *TIMP-ITQ-60* la pérdida de peso es del 11.6-11.7%, teniendo lugar mayoritariamente a una temperatura de 430°C. Mientras que cuando la zeolita *ITQ-60* se sintetiza combinando ambos agentes directores de estructura, el análisis termogravimétrico muestra que la pérdida de peso se encuentra

entre el 15.2 y el 15.8%, y la mayor pérdida de peso tiene lugar a una temperatura de 470°C.

En todos las muestra la pérdida de peso que experimenta el material se corresponde con el contenido en orgánico. En el caso de las muestra de zeolita *DMP, TIMP-ITQ-60*, la pérdida de peso experimentada es mayor que en los demás casos. El contenido en orgánico de la zeolita es mayor, lo cual podría explicar la mayor cristalinidad observada en el patrón de difracción de Rayos X.

La relación C/N obtenida del análisis elemental de las muestras indica que en la zeolita *DMP-ITQ-60* la *N,N-dimetil-cis-2,6-dimetilpiperidina (DMP)* no se ha degradado, pues se obtienen relaciones molares (C/N) entre 8.8 y 9.0 ($DMP \rightarrow C/N = 9$). Lo mismo ocurre con la zeolita *TIMP-ITQ-60*, donde el orgánico incorporado al material parece mantenerse intacto, ya que las relaciones molares de C/N obtenidas proporcionan valores comprendidos entre 6.8 y 7.0 ($TIMP \rightarrow C/N = 7$).

El caso de la zeolita *DMP, TIMP-ITQ-60* los valores obtenidos para la relación molar C/N corresponden al agente director de estructura *N,N-dimetil-cis-2,6-dimetilpiperidina (DMP)*. Esto parece indicar que este ADE es el que principalmente queda incorporado en los canales de la zeolita (**Tablas 7.17, 7.18 y 7.19**).

	%pp	%C	%N	%H	C/N
Si/Ge = 2	11.9	7.0	0.9	1.9	9.0
Si/Ge = 3	11.6	7.6	1.0	1.4	8.9

Tabla 7.17. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de *DMP-ITQ-60*.

	%pp	%C	%N	%H	C/N
Si/Ge = 2	11.6	6.4	1.1	1.3	6.8
Si/Ge = 4	11.7	5.4	0.9	1.2	7.0

Tabla 7.18. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de *TIMP-ITQ-60*.

	%pp	%C	%N	%H	C/N
Si/Ge = 2	15.2	8.9	1.1	1.7	9.4
Si/Ge = 4	15.8	9.5	1.2	1.2	9.1

Tabla 7.19. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de DMP, TIMP-ITQ-60.

Mediante análisis químico ha sido posible determinar tanto la relación Si/Ge de las muestras, así como su fórmula molecular (**Tablas 7.20, 7.21 y 7.22.**).

	Si/Ge = 2	Si/Ge = 3
Si/Ge_{muestra}	2.3	3.9
%Si	23.6	28.8
%Ge	26.1	18.6
Fórmula Molecular	$(DMPF)_{0.07}(Si_{0.70}O_2)(Ge_{0.30}O_2)$	$(DMPF)_{0.07}(Si_{0.80}O_2)(Ge_{0.20}O_2)$

Tabla 7.20. Análisis químico de las muestras de zeolita DMP-ITQ-60 sintetizada.

	Si/Ge = 2	Si/Ge = 4
Si/Ge_{muestra}	3.3	4.7
%Si	27.2	29.9
%Ge	20.9	16.9
Fórmula Molecular	$(TIMPF)_{0.04}(Si_{0.77}O_2)(Ge_{0.23}O_2)$	$(TIMPF)_{0.04}(Si_{0.82}O_2)(Ge_{0.18}O_2)$

Tabla 7.21. Análisis químico de las muestras de zeolita TIMP-ITQ-60 sintetizada.

	Si/Ge = 2	Si/Ge = 4
Si/Ge_{muestra}	2.0	3.0
%Si	21.3	24.9
%Ge	27.2	21.5
Fórmula Molecular	$(DMPF)_{0.1}(Si_{0.67}O_2)(Ge_{0.33}O_2)$	$(DMPF)_{0.1}(Si_{0.75}O_2)(Ge_{0.25}O_2)$

Tabla 7.22. Análisis químico de las muestras de zeolita DMP, TIMP-ITQ-60 sintetizada.

En los cálculos llevados a cabo para determinar la fórmula molecular de la zeolita *DMP, TAMP-ITQ-60*, se ha considerado que todo el agente director de estructura presente en los canales del material corresponde a la molécula de *DMP*. Ya que tal y como se demuestra a partir de los valores de la relación C/N y de los espectros de RMN de ^{13}C obtenidos, este agente director de estructura es el que se encuentra mayoritariamente localizado en la estructura.

A partir de los valores obtenidos en los análisis químicos realizados podemos observar que el contenido en germanio de las muestras sintetizadas varía respecto al de los geles de síntesis de partida. Donde más se aprecia esta variación es en las muestras de la zeolita *TAMP-ITQ-60*, cuyo contenido en germanio es inferior al de los geles de síntesis.

Los espectros de RMN de ^{13}C obtenidos para las muestras de zeolita *DMP-ITQ-60* y *TAMP-ITQ-60* (**Figuras 7.30 y 7.31**) confirman que ambos agentes directores de estructura se encuentran intactos en el interior de los canales del material.

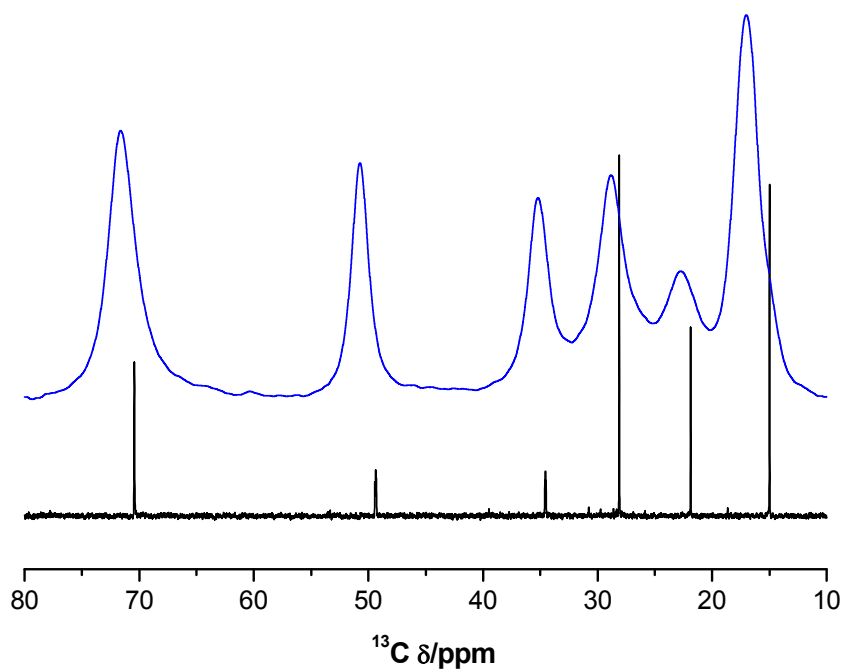


Figura 7.30. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-60 (azul) y de DMP (negro).

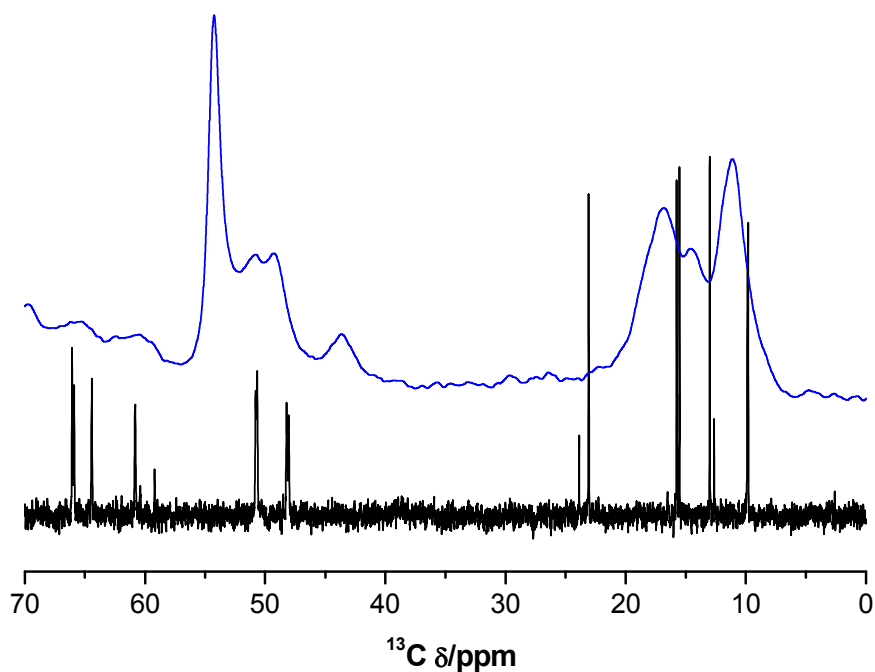


Figura 7.31. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-60 (azul) y de TIMP (negro).

En el caso de la zeolita *DMP*, *TIMP-ITQ-60*, el espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 7.32**) confirma lo que ya indicaran los valores obtenidos para la relación C/N, es decir, la *N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina (*DMP*) es principalmente la molécula orgánica que queda ocluida intacta en los canales de la zeolita.

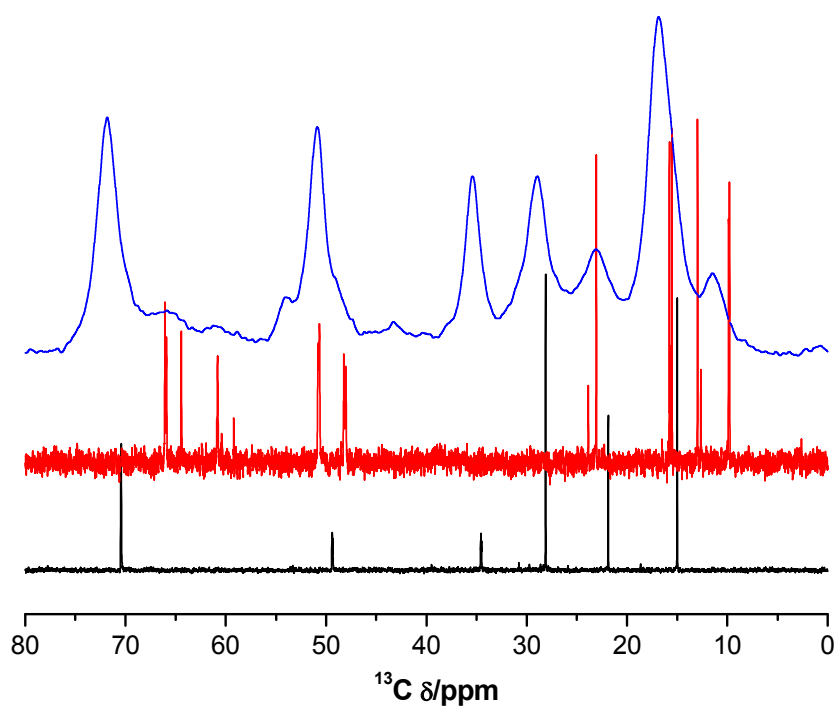


Figura 7.32. RMN de ^{13}C de ITQ-60 (azul), de TIMP (rojo) y de DMP (negro).

Los espectros de RMN de ^{19}F de las muestras de zeolita ITQ-60 obtenidas se muestran en la **Figura 7.33**. Para todas las muestras de ITQ-60 se observan dos bandas de resonancia. La banda que aparece a un desplazamiento químico $\delta \approx -10$ ppm, corresponde a los aniones F^- localizados en unidades de dobles anillos de 4 caras en germanio, con 3 o 4 átomos de germanio. Estas unidades pueden observarse en la capa 1 que conforma la estructura de la zeolita ITQ-60.

La segunda banda de resonancia aparece a aproximadamente entre -1 y -1.5 ppm. Esta banda, hasta el momento, parece que no ha sido observada en zeolitas y se cree que puede corresponder a aniones F^- localizados en unidades de dobles anillos de 4 abiertas, en las que uno de los enlaces Ge-O-Ge que conforman el borde del cubo se ha roto.^[229]

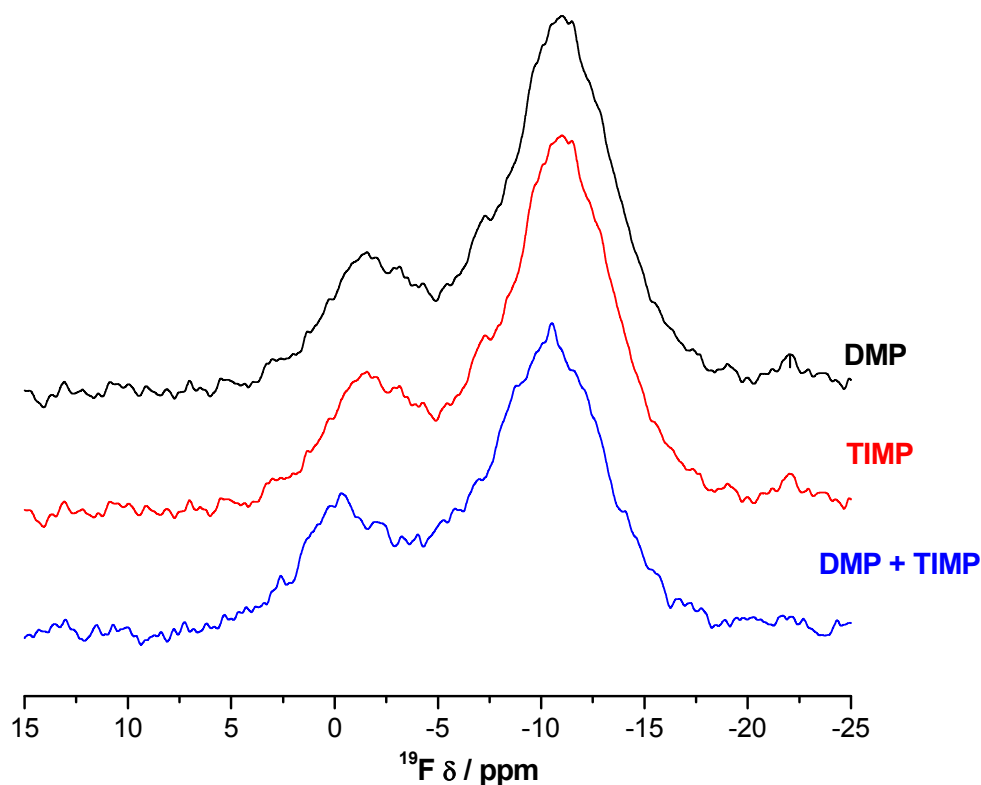


Figura 7.33. Comparación RMNs de ^{19}F de la zeolita ITQ-60.

En las **Figuras 7.34**, **7.35** y **7.36** se muestran los espectros de RMN de ^{29}Si de las muestras de ITQ-60 sintetizada con DMP, TIMP y con una combinación de ambos agentes directores de estructura. En los tres casos podemos observar una banda de resonancia muy ancha a un desplazamiento aproximadamente $\delta = -95/-120$ ppm. Esta banda englobaría entornos Si(4Si) y entornos Si(3Si, 1Ge), así como defectos presentes en la estructura de la zeolita.

En el espectro de polarización cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$, se observa un gran aumento de la banda de resonancia centrada a ≈ -103 ppm. Esto es debido a la existencia de un gran número de defectos, demasiado grande como para atribuirse únicamente a defectos de conectividad o a límites de cristal. Sugiere la presencia de defectos estructurales, como se observa en la resolución de la estructura (posición cristalográfica).

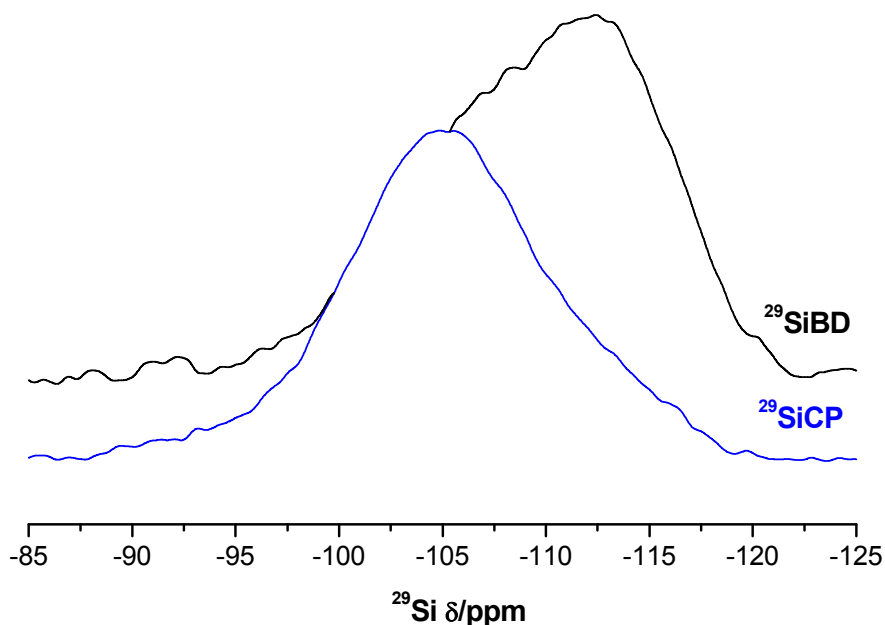


Figura 7.34. Comparación RMNs de ^{29}Si -BD (negro) y ^{29}Si -CP de protón (azul) para DMP-ITQ-60.

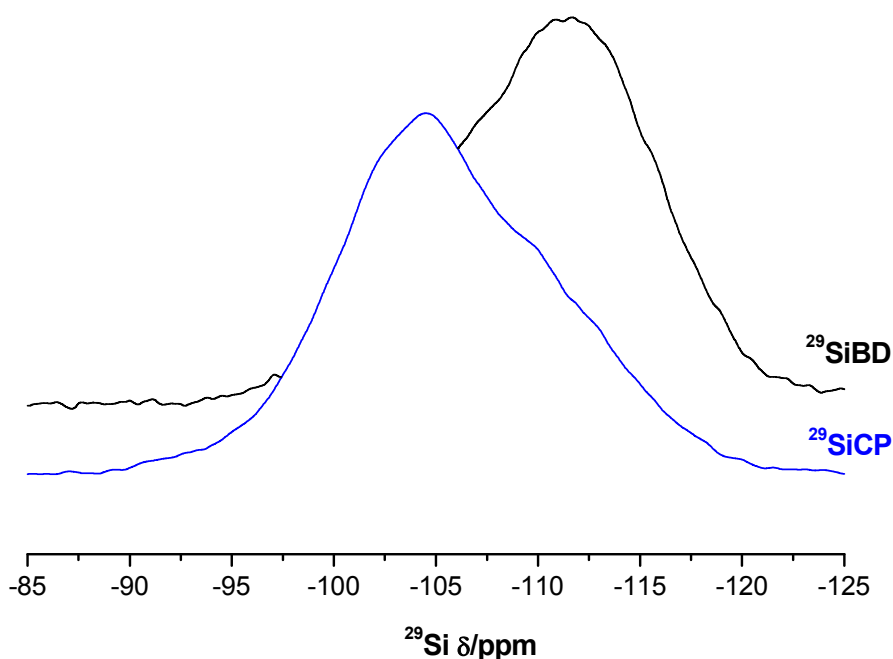


Figura 7.35. Comparación RMNs de ^{29}Si -BD (negro) y ^{29}Si -CP de protón (azul) para TIMP-ITQ-60.

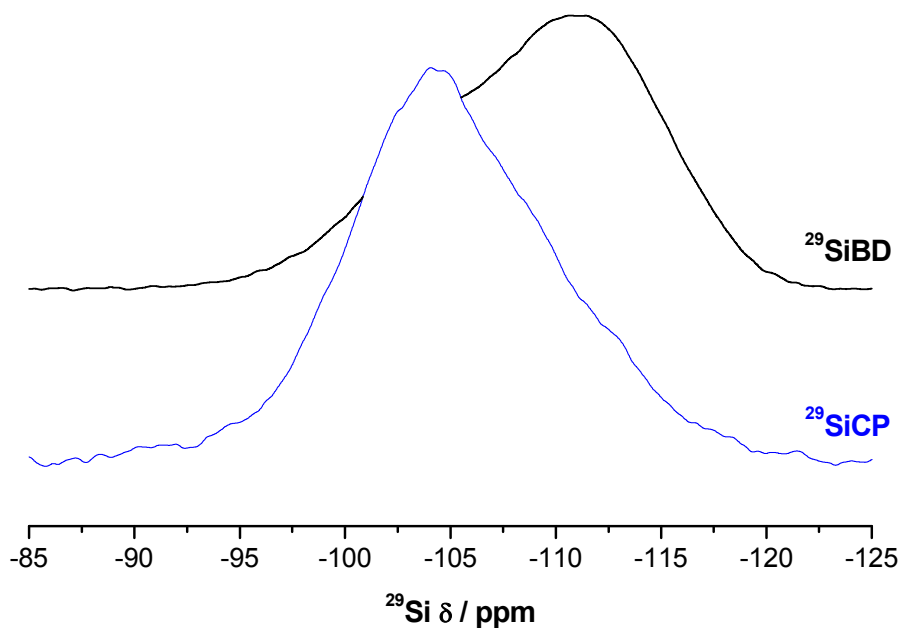


Figura 7.36. Comparación RMNs de ^{29}Si -BD (negro) y ^{29}Si -CP de protón (azul) para DMP, TIMP-ITQ-60.

Con el fin de determinar las características texturales de la zeolita ITQ-60, se llevan a cabo medidas de adsorción de argón y nitrógeno. En la **Figura 7.37** se muestra la isoterma de nitrógeno de la zeolita, a partir de la cual se han podido determinar las propiedades microporosas de la zeolita ITQ-60. A partir de estos datos se han estimado los que corresponderían a un material puramente silíceo (**Tabla 7.23**).

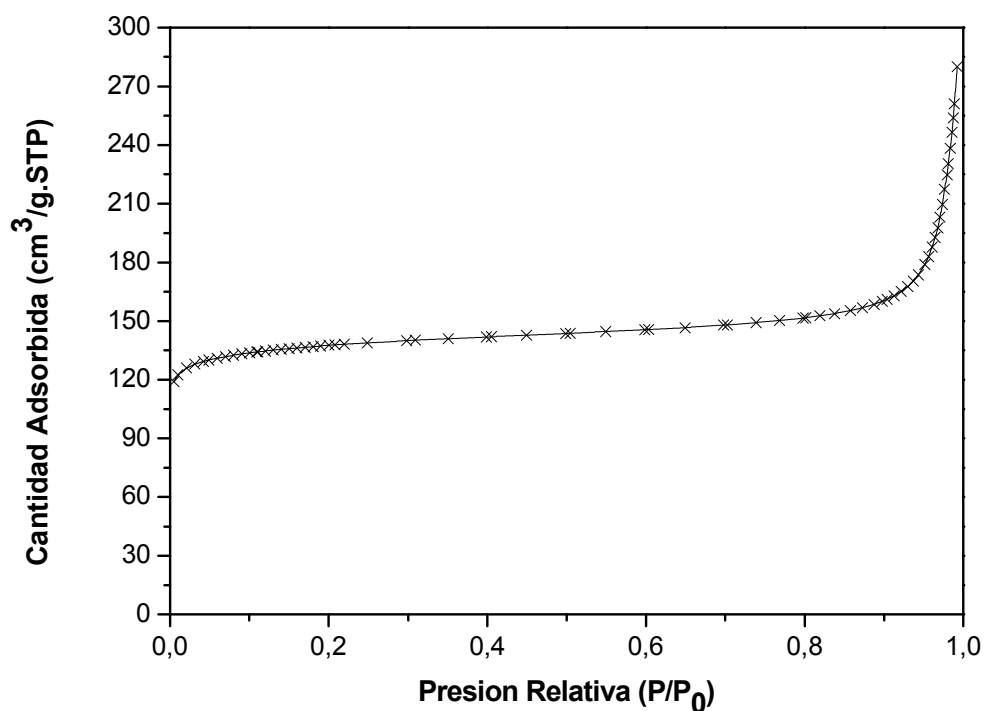


Figura 7.37. Isotherma de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-60.

	Si/Ge = 2	SiO ₂
Área BET (m ² /g)	442	553
Área Microporo (m ² /g)	410	512
Volumen Microporo (cm ³ /g)	0.20	0.25

Tabla 7.23. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-60 obtenida y calculadas para la forma puramente silíceica.

La distribución de poro de la zeolita se calcula mediante adsorción de Ar empleando el formalismo de Horvarth-Kawazoe. A partir de los datos de adsorción de argón podemos determinar la distribución de poro, que se encuentra centrada en torno a 6 Å (**Figura 7.38**), lo cual se corresponde con la presencia de canales formados por anillos de 10 miembros en la estructura de la zeolita ITQ-60.

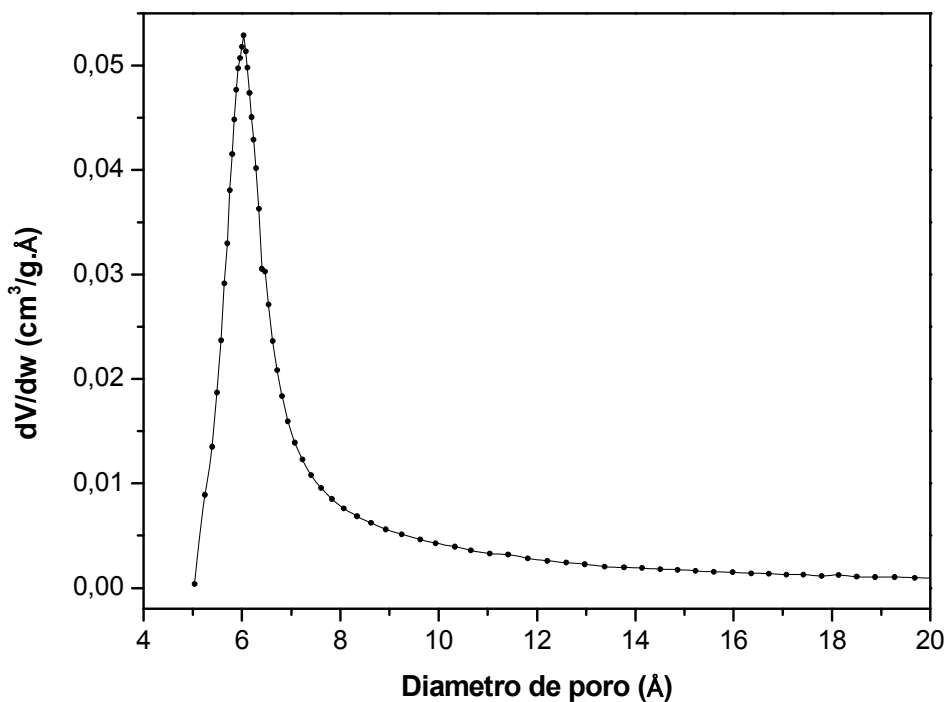


Figura 7.38. Distribución de poro de la zeolita ITQ-60 obtenida por adsorción de Ar.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido varias imágenes de la zeolita ITQ-60 (**Figura 7.39**). En ellas podemos observar que el material está formado por cristales de gran tamaño (aproximadamente 60 µm de largo por 40 µm

de ancho) que se caracterizan por tener forma hexagonal y presentar un elevado intercrecimiento. Destacar que las muestras de *ITQ-60* obtenidas empleando *TEOS* como fuente de sílice presentan cristales de mayor tamaño y con una forma mucho más definida.

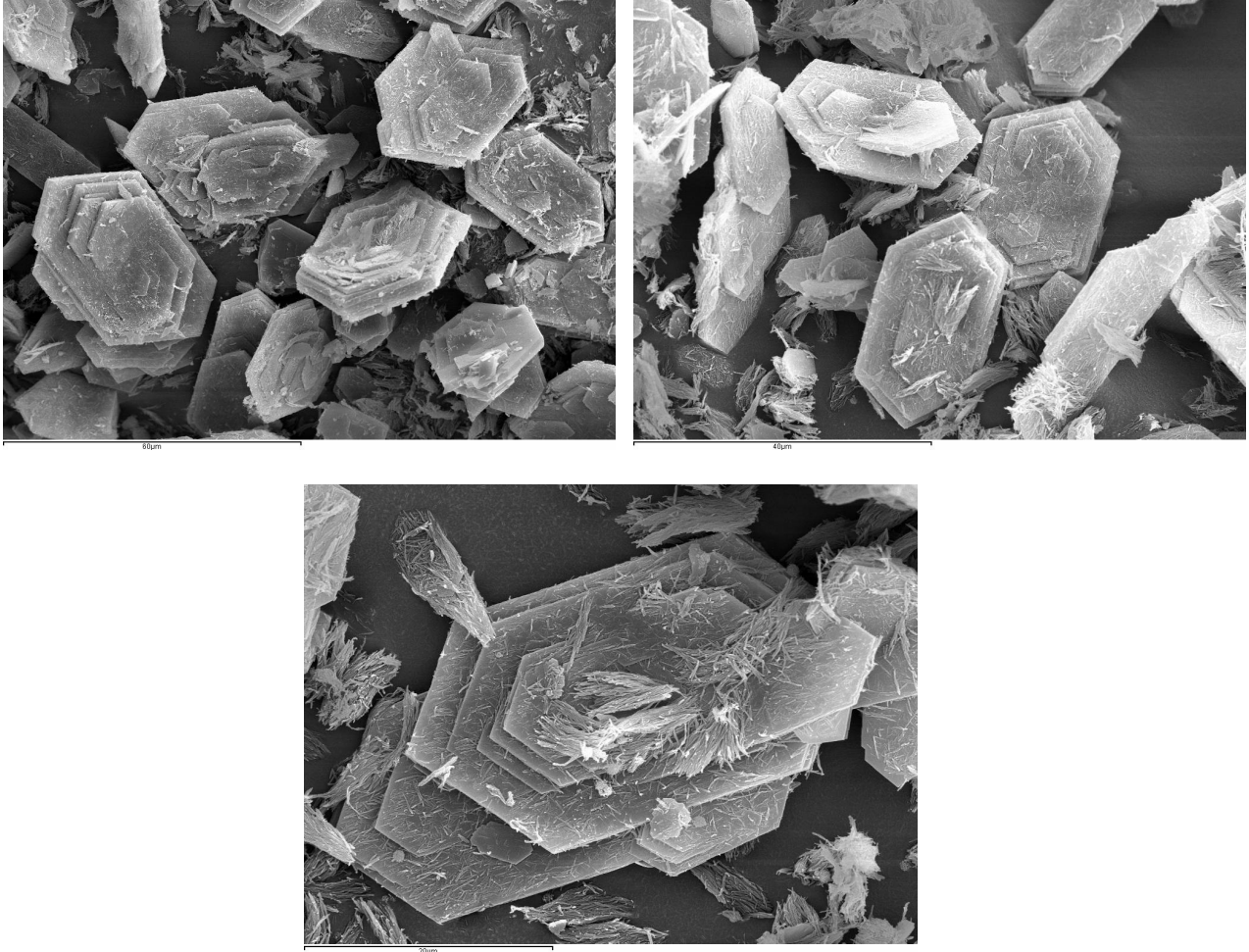


Figura 7.39. Imágenes SEM de la zeolita ITQ-60.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.

8.1. FAMILIA DERIVADA DE 3,5-DIMETILPIPERIDINA.

8.1.1. PMD COMO ADE.

- ✓ Con PMD (*N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina) como agente director de estructura destaca la formación de una nueva zeolita a la que se ha denominado ITQ-57. Esta zeolita se obtiene como silicogermanato en medio fluoruro. Permite además la incorporación tanto de aluminio ($Al/(Si+Ge) = 0.02$) como de boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$ y 0.05).
- ✓ La zeolita se caracteriza por presentar un área BET de 317 m²/g, un área de microporo de 279 m²/g y un volumen de microporo de 0.14 cm³/g. Además, presenta dos tipos de poro de tamaño 6.4 Å y 7.6 Å, lo cual es muy poco habitual.
- ✓ La utilización de *N,N*-dimetil-3,5-dimetilpiperidina también ha permitido la obtención de la zeolita ITQ-43 como silicogermanato, a partir de medios de síntesis que contienen aniones fluoruro y boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$).
- ✓ La zeolita permite la incorporación de aluminio, pero sólo en combinación con el boro, que parece ejercer un efecto director en el proceso. Se ha utilizado la zeolita *Al,B*-ITQ-43 como catalizador ácido en la alquilación en fase líquida de benceno con propileno y el craqueo catalítico de hidrocarburos.

8.1.2. PED COMO ADE.

- ✓ Destaca la obtención, siempre en presencia de germanio, de las zeolitas ITQ-7, ITQ-15 e ITQ-44.
 - La zeolita ITQ-7 cristaliza en medio fluoruro a partir de geles muy diluidos que contienen aluminio ($Al/(Si+Ge) = 0.03$) o boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$).
 - La formación de la zeolita ITQ-15 tiene lugar en medio básico a partir de geles moderadamente concentrados, permitiendo la incorporación de boro.
 - La zeolita ITQ-44 se obtiene como silicogermanato tanto en medio básico como en medio fluoruro. En medio básico puede obtenerse tanto en ausencia de elementos trivalente como incorporando aluminio ($Al/(Si+Ge) = 0.03$). Mientras que en medio fluoruro es posible la incorporación de boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$).

8.2. FAMILIA DERIVADA DE CIS-2,6-DIMETILPIPERIDINA.

8.2.1. DMP COMO ADE.

- ✓ Destaca la formación de una nueva zeolita a la que se le ha denominado *ITQ-60*, que cristaliza como silicogermanato en medio fluoruro, no siendo posible la incorporación ni de aluminio ni de boro. Es un material intercrecido formado por dos capas. Además presenta un sistema bidimensional de canales formados por anillos de 10 y 12 miembros, está constituida por dos polimorfos y presenta un número elevado de defectos estructurales.
- ✓ Se caracteriza por un área BET de 442 m²/g, un área de microporo de 410 m²/g y un volumen de microporo de 0.20 cm³/g. Además la distribución de poro se encuentra centrada en torno a 6 Å, lo cual se corresponde con la presencia de canales formados por anillos de 10 miembros.
- ✓ La utilización de *DMP* (*N,N-dimetil-cis-2,6-dimetilpiperidina*) también ha permitido la formación de las zeolitas *ITQ-24* y *SSZ-35*.
 - La zeolita *ITQ-24* cristaliza como silicogermanato tanto en medio básico como en medio fluoruro. En medio básico no es posible la incorporación de elementos trivalentes. Mientras que en medio fluoruro es posible la obtención del material tanto con aluminio con sin elementos trivalentes.
 - La zeolita *SSZ-35* cristaliza en presencia de aniones OH⁻ a partir de medios que presentan boro. En medio fluoruro no se consigue incorporar elementos trivalentes a la estructura.

8.2.2. DEP COMO ADE.

- ✓ Con este agente director de estructura destacamos la obtención de las zeolitas *SSZ-44*, *ITQ-21* e *ITQ-3*.
 - La zeolita *SSZ-44* cristaliza tanto en medio básico como en medio fluoruro. En medio básico se obtiene tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes. Por su parte, en medio fluoruro cristaliza como silicogermanato sin incorporar elementos trivalentes.
 - La zeolita *ITQ-21* se obtiene como silicogermanato en medio fluoruro y a partir de geles de síntesis muy concentrados.

- La zeolita *ITQ-3* cristaliza en medio fluoruro permitiendo la incorporación de aluminio en su estructura.

8.3. FAMILIA DERIVADA DE N,N,N',N'-TETRAMETIL-1,3-BUTANODIAMINA.

8.3.1. TIM COMO ADE.

- ✓ Este agente director de estructura tan sólo favorece la formación de *Octadecasil* y *Nonasil*.
 - Se obtiene *Octadecasil* como silicogermanato en medio básico y en medio fluoruro, tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes.
 - La obtención de *Nonasil* tiene lugar en medio fluoruro a partir de geles moderadamente concentrados.

8.3.2. TIMP COMO ADE.

- ✓ Es de destacar la formación de la zeolita *ITQ-60* con este agente director de estructura, también como germanosilicato y en medio fluoruro. Al igual que ocurría empleando *DMP* como ADE, con *TIMP* no es posible la incorporación ni de aluminio ni de boro en la estructura.
- ✓ Se combinan *DMP* y *TIMP* para intentar obtener *ITQ-60*. Con esta combinación es posible la cristalización de la zeolita tanto con LUDOX como con TEOS como fuente de sílice y a tres temperaturas de cristalización distintas (175°C, 150°C, 135°C).

8.3.3. TIMB COMO ADE.

- ✓ El empleo de esta molécula orgánica como agente director de estructura tan sólo permite la cristalización de la zeolita *ITQ-17* como silicogermanato en medio fluoruro.

8.4. FAMILIA DERIVADA DE 1,8-DIAZABICICLO[5.4.0]UNDEC-7-ENO.

8.4.1. NELO-I COMO ADE.

- ✓ Lo más destacado de la utilización de *NELO-I* como agente director de estructura es la obtención de la zeolita quirral *SU-32*. Esta zeolita cristaliza como silicogermanato en medio fluoruro tanto en ausencia de elementos trivalentes como en presencia de boro ($B/(Si+Ge) = 0.03$).
- ✓ Mediante cálculos teóricos se ha podido comprobar que cada uno de los enantiómeros de *NELO-I* es capaz de dirigir hacia la formación de cada uno de los enantiómeros de *SU-32*. Por tanto, el siguiente paso y en el que nos encontramos actualmente es conseguir sintetizar por separado cada uno de los enantiómeros de *NELO-I*.
- ✓ Además de *SU-32*, con *NELO-I* como ADE ha sido posible la obtención de las zeolitas *ITQ-15* e *ITQ-21*.
 - La zeolita *ITQ-15* se obtiene en presencia de aluminio ($Al/(Si+Ge) = 0.03$).
 - La zeolita *ITQ-21* se forma en medio fluoruro tanto en presencia como en ausencia de elementos trivalentes.

8.4.2. NELO-II COMO ADE.

- ✓ Con *NELO-II* (*1-etil-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno*) también es posible la obtención de *SU-32*, pero no se obtiene pura sino como mezclas con la zeolita *ITQ-7*
- ✓ Además de *SU-32*, con *NELO-II* cristalizan las zeolitas *ITQ-7* e *ITQ-15*.
 - La zeolita *ITQ-7* cristaliza en medio fluoruro y es capaz de incorporar boro a su estructura.
 - La cristalización de la zeolita *ITQ-15* tiene lugar en presencia de aluminio.

8.4.3. NELO-B COMO ADE.

- ✓ Dado el volumen de este agente director de estructura, sólo ha sido posible obtener con él la zeolita *ITQ-17*. En medio básico cristaliza en presencia de aluminio, mientras que en medio fluoruro la zeolita es capaz de incorporar aluminio y boro.

8.5. ZEOLITA *ITQ-60*.

La zeolita *ITQ-60* es un nuevo silicogermanato obtenido con dos agentes directores de estructura distintos (*DMP* (*N,N*-dimetil-*cis*-2,6-dimetilpiperidina) y *TIMP* (*N,N'*-dipropil-*N,N,N',N'*-tetrametil-1,3-butanodiamina)), tanto combinados en el medio de síntesis como por separado.

Esta zeolita es un material intercrecido cuya estructura, que se asigna al grupo espacial *C2/m*, se caracteriza por presentar dos capas diferentes: una capa denominada *ISY* formada por dobles anillos de 4 (*DA4*) y átomos T aislados, y capas tipo *STI*.

Las capas *ISY* se conectan entre sí formando capas dobles (*DISY*), que se alternan con las capas *STI* formando la estructura de la zeolita *ITQ-60*. La estructura contiene un sistema bidimensional de canales formados por anillos de 10 y 12 miembros.

La zeolita *ITQ-60* además está constituida por dos polimorfos, denominados *ITQ-60(A)* e *ITQ-60(B)*. Destaca también la presencia de unidades de dobles anillos de 4 (*DA4*) fragmentadas en las capas *STI* de la estructura, así como un elevado número de defectos estructurales.

Las propiedades texturales obtenidas para este material son un área BET de 442 m²/g, un área de microporo de 410 m²/g, un volumen de microporo de 0.20 cm³/g y una distribución de poro centrada en torno a 6 Å, lo cual se corresponde con la presencia de canales formados por anillos de 10 miembros.

ANEXOS.

ANEXO 1. Tabla de coordenadas y ocupaciones de la estructura refinada de la zeolita ITQ-60.

Grupo espacial $C2/m$.

$a = 17.89 \text{ \AA}$, $b = 13.54 \text{ \AA}$, $c = 21.92 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.74^\circ$, $\gamma = 90^\circ$

Átomo	x	y	z	Uiso	Ocupación
Si1	0.55417	0.11441	0.62533	0.01250	1.0
Si2	0.75584	0.11365	0.05770	0.01250	1.0
Si3	0.63970	0.38486	0.03979	0.01250	1.0
Si4	0.61323	0.11511	0.94702	0.01250	1.0
Si5	0.70192	0.38634	0.37144	0.01250	1.0
Si6	0.77473	0.30285	0.13509	0.01250	1.0
Si7	0.65367	0.11440	0.52490	0.01250	1.0
Si8	0.50000	0.24646	0.0000	0.01250	1.0
Si9	0.80208	0.38613	0.27103	0.01250	1.0
Si10	0.58327	0.25332	0.41643	0.01250	1.0
O1	0.40948	0.00000	0.06750	0.01800	1.0
O2	0.65046	0.15900	0.89065	0.01800	1.0
O3	0.57996	0.12396	0.55821	0.01800	1.0
O4	0.38675	0.50000	0.96563	0.01800	1.0
O5	0.67787	0.35569	0.98042	0.01800	1.0
O6	0.64247	0.18485	0.46373	0.01800	1.0
O7	0.70131	0.36824	0.10359	0.01800	1.0
O8	0.46310	0.17710	0.04728	0.01800	1.0
O9	0.82084	0.00000	0.61608	0.01800	1.0
O10	0.78914	0.31496	0.21019	0.01800	1.0
O11	0.46704	0.00000	0.36277	0.01800	1.0
O12	0.74080	0.31292	0.88306	0.01800	1.0
O13	0.72831	0.37927	0.30445	0.01800	1.0
O14	0.76867	0.00000	0.08161	0.01800	1.0

Átomo	x	y	z	Uiso	Ocupación
O15	0.87126	0.18514	0.62896	0.01800	1.0
O16	0.62304	0.15025	0.68017	0.01800	1.0
O17	0.54130	0.33063	0.45582	0.01800	1.0
O18	0.52010	0.18343	0.37397	0.01800	1.0
O19	0.56549	0.31565	0.04032	0.01800	1.0
O20	0.68648	0.00000	0.74926	0.01800	1.0
O21	0.66335	0.00000	0.50489	0.01800	1.0
O22	0.72905	0.14908	0.57374	0.01800	1.0
O23	0.67319	0.12355	0.01238	0.01800	1.0
F1	0.66866	-0.00000	0.62609	0.01800	1.0
F2	0.74050	-0.00000	0.95287	0.01800	1.0

ANEXO 2. Índice de Figuras.

Figura 1.1. Listado de unidades de construcción secundarias (SBU).[8].	4
Figura 1.2. Curva de cristalización de una zeolita.	13
Figura 1.3. Mecanismo propuesto por Barrer. ^[61]	13
Figura 1.4. Mecanismo propuesto por Flanigen y Breck. ^[62]	14
Figura 1.5. Mecanismo propuesto por Kerr. ^[63]	14
Figura 1.6. Mecanismo propuesto por Zhdanov. ^[64]	14
Figura 1.7. Mecanismo propuesto por Derouane y Gabelica. ^[65,66]	15
Figura 1.8. Mecanismo propuesto por Chang y Bell. ^[67]	15
Figura 1.9. Mecanismo propuesto por Davis y Burkett. ^[68,69]	15
Figura 1.10. Metodología de trabajo de las técnicas high-throughput en la síntesis de zeolitas.	29
Figura 1.11. Vista del autoclave desarrollado por Akporiaye. ^[171]	30
Figura 1.12. Esquema de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales diseñado por Choi. ^[172]	31
Figura 1.13. Esquema de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales diseñado por Klein. ^[173]	31
Figura 1.14. Componentes del multiautoclave para 39 síntesis en paralelo diseñado por Klein. ^[173]	32
Figura 1.15. Dispositivo multiautoclave diseñado por Tagliabue ^[175] y utilizado durante la síntesis de zeolitas.	32
Figura 1.16. Multiautoclave diseñado por Caremans ^[176] con capacidad para albergar 15 mezclas de reacción.	33
Figura 1.17. Sistema robotizado diseñado en el ITQ ^[177] para la síntesis de zeolitas.	34
Figura 1.18. Plataforma x-y-z para la caracterización de muestras por DRX empleada por Caremans. ^[176]	35
Figura 1.19. Plataforma x-y-z para la caracterización de muestras por DRX empleada en el ITQ. ^[177]	35
Figura 3.1. Brazo articulado robotizado empleado en el sistema.	47
Figura 3.2. Disposición del sistema robotizado.	48
Figura 3.3. Estación de agitación/evaporación.	49
Figura 3.4. Componentes de la estación de agitación/evaporación.	50
Figura 3.5. Dimensiones de la estación de agitación/evaporación.	50
Figura 3.6. Estación de sólidos en la parte superior de la imagen.	51
Figura 3.7. Dosificación del sólido mediante el brazo robotizado.	51
Figura 3.8. Dosificación de un sólido en la estación de pesado.	52

Figura 3.9. Bombas perfusoras para las jeringas de 5 y 50 ml.	53
Figura 3.10. Detalle parcial lateral del multiautoclave.	53
Figura 3.11. Dimensiones de un vial de teflón.	54
Figura 3.12. Multiautoclave completo.	55
Figura 3.13. Familia derivada de la amina 3,5-dimetilpiperidina.	56
Figura 3.14. Familia derivada de la amina cis-2,6-dimetilpiperidina.	56
Figura 3.15. Familia derivada de la amina N, N, N', N'- tetrametil-1,3-butanodiamina. .	57
Figura 3.16. Familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno.	57
Figura 3.16 (Continuación). Familia derivada de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno.	58
Figura 3.17. Protocolo de síntesis.	63
Figura 3.18. Rampa de temperatura de calcinación.	64
Figura 3.19. Plataforma x-y-z del difractor.	68
Figura 4.1. Estructuras de PMD y PED (Se mantiene la nomenclatura empelada en la tabla representada en el procedimiento experimental de esta tesis).	83
Figura 4.2. Representación de la molécula de PMD.	84
Figura 4.3. Diagrama de fases obtenido en medio OH ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	84
Figura 4.4. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis. ..	85
Figura 4.5. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-57.	85
Figura 4.6. Canales con forma de hoja de trébol de la zeolita ITQ-43. ^[119]	86
Figura 4.7. Representación de las moléculas C ₁₅ H ₂₂ N ⁺ y PMD.	87
Figura 4.8. Diagrama de fases obtenido en ausencia de elementos trivalentes.	88
Figura 4.9. Diagrama de fases obtenido para (PMD & F)/(Si+Ge) = 0.25.	89
Figura 4.10. Diagrama de fases obtenido para (PMD & F)/(Si+Ge) = 0.50.	90
Figura 4.11. Diagrama de fases obtenido para (PMD & F)/(Si+Ge) = 0.25.	91
Figura 4.12. Diagrama de fases obtenido para (PMD & F)/(Si+Ge) = 0.50.	92
Figura 4.13. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	94
Figura 4.14. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	94
Figura 4.15. Patrón de difracción de RX de la zeolita ITQ-43.	95
Figura 4.16. RMN de ²⁷ Al obtenido para la zeolita ITQ-43.	97
Figura 4.17. Espectro de IR de la zeolita ITQ-43 donde se muestra la zona de vibración C=O.	98
Figura 4.18. Espectro de IR de la zeolita ITQ-43 donde se muestra la zona de vibración O-H.	98
Figura 4.19. Gráficas correspondientes a la conversión de propileno.	100
Figura 4.20. Gráficas correspondientes a los rendimientos a cumeno (% peso).	100

Figura 4.21. Gráficas correspondientes a la actividad y selectividad global de la reacción de alquilación.	101
Figura 4.22. Gráficas correspondientes a la actividad y selectividad global de la fracción de gases licuados del petróleo (LPG).	102
Figura 4.23. Representación de la molécula de PED.	103
Figura 4.24. Diagrama de fases obtenido en medio OH ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	104
Figura 4.25. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	104
Figura 4.26. Estructura de la zeolita ITQ-44.	106
Figura 4.27. Representación de las moléculas C ₁₅ H ₂₂ N ⁺ y PED.	107
Figura 4.28. Diagramas de fases obtenidos para H ₂ O/(Si+Ge) = 1.	109
Figura 4.29. Diagramas de fases obtenidos para H ₂ O/(Si+Ge) = 5.	110
Figura 4.30. Diagrama de fases obtenido para (PED & F)/(Si+Ge) = 0.25.	112
Figura 4.31. Diagrama de fases obtenido para (PED & F)/(Si+Ge) = 0.50.	112
Figura 4.32. Patrón de difracción de RX de la zeolita ITQ-44.	114
Figura 4.33. RMN de ¹³ C de la zeolita ITQ-44 (azul) y de PMD (negro).	115
Figura 4.34. Imágenes SEM de la zeolita ITQ-44.	115
Figura 4.35. Estructuras de DMP y DEP.	116
Figura 4.36. Representación de la molécula de DMP.	117
Figura 4.37. Diagrama de fases obtenido en medio OH ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	117
Figura 4.38. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	118
Figura 4.39. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-60.	118
Figura 4.40. Proyecciones de la estructura de la zeolita ITQ-24 a lo largo de los ejes cristalográficos. ^[13]	119
Figura 4.41. Sistema de canales de la zeolita SSZ-35 a lo largo de [001]. ^[212]	120
Figura 4.42. Representación de la molécula de DEP.	121
Figura 4.43. Diagrama de fases obtenido en medio OH ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	121
Figura 4.44. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	122
Figura 4.45. Celda unidad de la zeolita ITQ-21. ^[116]	123
Figura 4.46. Representación de la estructura de ITQ-3 en la dirección [010]. ^[213]	123

Figura 4.47. Representación de las moléculas $C_{14}H_{24}N^+$ y DEP.	124
Figura 4.48. Diagrama de fases obtenido en presencia de boro.	125
Figura 4.49. Diagrama de fases obtenido en presencia de aluminio.	126
Figura 4.50. Patrón de difracción de RX de la zeolita ITQ-3.	128
Figura 4.51. RMN de ^{27}Al obtenido para la zeolita ITQ-3.	129
Figura 4.52.a). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 175°C.	130
Figura 4.52.b). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 150°C.	130
Figura 4.52.c). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-3 sintetizada a 135°C.	131
Figura 4.53. Estructuras de TIM, TIMP y TIMB.	132
Figura 4.54. Representación de la estructura de TIM.	133
Figura 4.55. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	133
Figura 4.56. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	134
Figura 4.57. Representación de la estructura de TIMP.	135
Figura 4.58. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	135
Figura 4.59. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	136
Figura 4.60. Representación de la estructura de TIMB.	137
Figura 4.61. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	138
Figura 4.62. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	138
Figura 4.63. Estructuras de NELO-I, NELO-II y NELO-B.	140
Figura 4.64. Representación de la estructura de NELO-I.	141
Figura 4.65. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	141
Figura 4.66. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	142
Figura 4.67. Representación de la estructura de NELO-II.	143
Figura 4.68. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	144
Figura 4.69. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ a 175°C y 14 días de síntesis.	144
Figura 4.70. Representación de la estructura de NELO-B.	146

Figura 4.71. Diagrama de fases obtenido en medio OH a 175°C y 14 días de síntesis.	146
Figura 4.72. Diagrama de fases obtenido en medio F a 175°C y 14 días de síntesis.	147
Figura 5.1. Representación de los canales helicoidales de los dos enantiómeros de la zeolita SU-32. ^[214]	153
Figura 5.2. Representación de las moléculas de DIPA y NELO-I.	154
Figura 5.3. Diagrama de fases obtenido para H ₂ O/(Si+Ge) = 1.	156
Figura 5.4. Diagrama de fases obtenido para H ₂ O/(Si+Ge) = 5.	156
Figura 5.5. Diagrama de fases obtenido en estático y dinámico.	157
Figura 5.6. Diagrama de fases obtenido en estático y dinámico, con siembra.	157
Figura 5.7. Diagrama de fases para Si/Ge = 5 y siembra.	159
Figura 5.8. Diagrama de fase para Si/Ge = 10 y siembra.	159
Figura 5.9. Diagrama de fases obtenido para B/(Si+Ge) = 0.03.	161
Figura 5.10. Diagrama de fases obtenido para B/(Si+Ge) = 0.05.	161
Figura 5.11. Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 2.	163
Figura 5.12. Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 5.	163
Figura 5.13. Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 10.	163
Figura 5.13. (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para Si/Ge = 10.	164
Figura 5.14. Patrón de difracción de Rayos X de polvo de la zeolita SU-32.	166
Figura 5.15. RMN de ¹³ C de la zeolita SU-32 (azul) y del NELO-I (negro).	168
Figura 5.16. RMN de ¹⁹ F de la zeolita SU-32.	169
Figura 5.17. RMN de ²⁹ Si de la zeolita SU-32.	169
Figura 5.18. Isoterma de adsorción de nitrógeno de la zeolita SU-32.	170
Figura 5.19. Isoterma de adsorción de argón de la zeolita SU-32.	171
Figura 5.20. Imágenes SEM de los cristales de la zeolita SU-32.	171
Figura 5.20 (Continuación). Imágenes SEM de los cristales de la zeolita SU-32.	172
Figura 5.21. Estructura de NELO-I con su centro quiral.	173
Figura 5.22. Cavidades de los enantiómeros SU-32a y SU-32b.	173
Figura 5.23. Optimización de geometría de NELO-I.	174
Figura 5.24. Geometrías más estables para los sistemas SU-32a-Nelo1a y SU-32a-Nelo1b.	175
Figura 5.25. Geometrías más estables para los sistemas SU-32b-Nelo1a y SU-32b-Nelo1b.	175
Figura 5.26. Estructura del ácido L(+)-tartárico.	177
Figura 5.27. Estructura del ácido (1R)-(-)-canforsulfónico.	177
Figura 6.1. Estructura del ADE PMD.	181

Figura 6.2. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	182
Figura 6.3. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	183
Figura 6.4. Diagrama de fases obtenido a distintas temperaturas en condiciones estáticas.	184
Figura 6.5. Diagrama de fases obtenido a distintas temperaturas en condiciones dinámicas.	184
Figura 6.6. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	186
Figura 6.7. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	186
Figura 6.8. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	188
Figura 6.9. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	188
Figura 6.10. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	190
Figura 6.11. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	190
Figura 6.12. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	192
Figura 6.13. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	192
Figura 6.14. Patrón de difracción de Rayos X de polvo de la zeolita ITQ-57.	193
Figura 6.15. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-57 (azul) y de PMD (negro).	196
Figura 6.16. RMN de ^{19}F de la zeolita ITQ-57.	197
Figura 6.17. RMN de ^{27}Al de la zeolita ITQ-57.	198
Figura 6.18. Comparación de los RMN de ^{29}Si BD (negro) y CP de protón (azul) de la zeolita ITQ-57.	199
Figura 6.19. Isotherma de adsorción de nitrógeno de la zeolita ITQ-57.	200
Figura 6.20. Distribución de poro de la zeolita ITQ-57.	201
Figura 6.21. Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-57.	201
Figura 6.21 (Continuación). Imágenes FESEM de la zeolita ITQ-57.	202
Figura 7.1. Estructuras de los ADES DMP y TIMP.	205
Figura 7.2. Diagrama de fases obtenido para $(\text{DMP} \& \text{F})/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.25$	207
Figura 7.3. Diagrama de fases obtenido para $(\text{DMP} \& \text{F})/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.50$	208
Figura 7.4. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	209
Figura 7.5. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	210
Figura 7.6. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	211
Figura 7.7. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	212
Figura 7.8.a). Diagramas de fases obtenidos para $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.03$ en estático.	213
Figura 7.8.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.03$ en estático.	214
Figura 7.8.b). Diagramas de fases obtenidos para $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.03$ en dinámico.	214
Figura 7.8.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.03$ en dinámico.	215

Figura 7.9.a). Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$ en estático.	215
Figura 7.9.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$ en estático.	216
Figura 7.9.b). Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.	216
Figura 7.9.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.	217
Figura 7.10.a). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en estático.	219
Figura 7.10.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en estático.	220
Figura 7.10.b). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en dinámico.	220
Figura 7.10.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$ en dinámico.	221
Figura 7.11.a). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en estático.	221
Figura 7.11.a) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en estático.	222
Figura 7.11.b). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.	222
Figura 7.11.b) (Continuación). Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$ en dinámico.	223
Figura 7.12. Diagrama de fases obtenido para $TIMP/(Si+Ge) = 0.125$ y $F/(Si+Ge) = 0.25$	226
Figura 7.13. Diagrama de fases obtenido para $TIMP/(Si+Ge) = 0.125$ y $F/(Si+Ge) = 0.50$	226
Figura 7.14. Diagrama de fases obtenido en condiciones estáticas.	228
Figura 7.15. Diagrama de fases obtenido en condiciones dinámicas.	228
Figura 7.16. Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.03$	231
Figura 7.17. Diagramas de fases obtenidos para $Al/(Si+Ge) = 0.05$	231
Figura 7.18. Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.03$	233
Figura 7.19. Diagramas de fases obtenidos para $B/(Si+Ge) = 0.05$	234
Figura 7.20. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con $Si/Ge = 2$	237
Figura 7.20 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con $Si/Ge = 2$	238
Figura 7.21. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con $Si/Ge = 4$	238

Figura 7.21 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 4.	239
Figura 7.22. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 10.	240
Figura 7.22 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 10.	241
Figura 7.23. Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 20.	241
Figura 7.23 (Continuación). Diagramas de fases obtenidos combinando DMP y TIMP con Si/Ge = 20.	242
Figura 7.24. Patrones de difracción de RX de la zeolita ITQ-60.	243
Figura 7.25. Perfil de refinamiento de la zeolita ITQ-60 calcinada.	244
Figura 7.26. Estructura modelo de la zeolita ITQ-60.	245
Figura 7.27. Construcción de la estructura de la red de la zeolita ITQ-60.	246
Figura 7.28. Representación del DA4 fragmentado.	246
Figura 7.29. Representación de las estructuras de los polimorfos ITQ-60(A) e ITQ-60(B).	247
Figura 7.30. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-60 (azul) y de DMP (negro).	250
Figura 7.31. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-60 (azul) y de TIMP (negro).	251
Figura 7.32. RMN de ^{13}C de la zeolita ITQ-60 (azul), de TIMP (rojo) y de DMP (negro).	251
Figura 7.33. Comparación RMNs de ^{19}F de la zeolita ITQ-60.	252
Figura 7.34. Comparación RMNs de ^{29}Si BD (negro) y CP de protón (azul) para DMP-ITQ-60.	253
Figura 7.35. Comparación RMNs de ^{29}Si BD (negro) y CP de protón (azul) para TIMP-ITQ-60.	253
Figura 7.36. Comparación RMNs de ^{29}Si BD (negro) y CP de protón (azul) para DMP, TIMP-ITQ-60.	254
Figura 7.37. Isoterma de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-60.	254
Figura 7.38. Distribución de poro de la zeolita ITQ-60 obtenida por adsorción de Ar. ...	255
Figura 7.39. Imágenes SEM de la zeolita ITQ-60.	256

ANEXO 3. Índice de Tablas.

Tabla 3.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos. ...	65
Tabla 4.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos. ...	82
Tabla 4.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos sin elementos trivalentes.	88
Tabla 4.3. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos en presencia de Al.	89
Tabla 4.4. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial de experimentos en presencia de B.	91
Tabla 4.5. Variables y niveles seleccionados combinando Al y B.	93
Tabla 4.6. Análisis Químicos de las muestras de ITQ-43 obtenidas.	96
Tabla 4.7. Comparativa de las propiedades texturales de las zeolitas Beta e ITQ-43 utilizadas en el estudio catalítico.	99
Tabla 4.8. Rendimientos al 75% de conversión correspondientes a un craqueo catalítico de un gasoil e vacío en MAT, T = 500°C, Patm, TOS = 60 s, mcat = 0.5 g.	102
Tabla 4.9. Diseño factorial de experimentos en medio básico.	108
Tabla 4.10. Diseño factorial de experimentos en medio fluoruro.	111
Tabla 4.11. Variables y niveles seleccionados para el diseño de experimentos con boro.	125
Tabla 4.12. Variables y niveles seleccionados para el diseño de experimentos con aluminio.	126
Tabla 4.13. Análisis Químicos de las muestras de zeolita Al-ITQ-3 obtenidas.	128
Tabla 4.14. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos.	148
Tabla 5.1. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.	155
Tabla 5.2. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos para la reducción del contenido en Ge.	158
Tabla 5.3. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.	160
Tabla 5.4. Variables y niveles seleccionados en el estudio comparativo.	163
Tabla 5.5. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de SU-32.	167
Tabla 5.6. Análisis Químico de la zeolita SU-32.	167
Tabla 5.7. Análisis Químico de la zeolita B-SU-32.	167
Tabla 5.8. Propiedades texturales de la zeolita SU-32 sintetizada y calculadas para la forma puramente silíceas.	170
Tabla 5.9. Resumen de las energías de Van der Waals de las geometrías más estables de Su-32a y SU-32b con Nelo1a y Nelo1b.	176
Tabla 6.1. Variables y niveles seleccionados en el 1º diseño de experimentos.	182

Tabla 6.2. Variables y niveles seleccionados en el 2° diseño de experimentos.	183
Tabla 6.3. Variables y niveles seleccionados en el 1° diseño de experimentos.	185
Tabla 6.4. Variables y niveles seleccionados en el 2° diseño de experimentos.	187
Tabla 6.5. Variables y niveles seleccionados en el 1° diseño de experimentos.	189
Tabla 6.6. Variables y niveles seleccionados en el 2° diseño de experimentos.	191
Tabla 6.7. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de Al-ITQ-57.	194
Tabla 6.8. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de B-ITQ-57.	194
Tabla 6.9. Análisis Químico de las muestras de zeolita Al-ITQ-57.	195
Tabla 6.10. Análisis Químico de las muestras de zeolita B-ITQ-57.	195
Tabla 6.11. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-57 obtenida y calculadas para la forma puramente silíceas.	200
Tabla 7.1. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en ausencia de elementos trivalentes.	207
Tabla 7.2. Variables y niveles seleccionados en el 2° diseño de experimentos en ausencia de elementos trivalentes.	209
Tabla 7.3. Variables y niveles seleccionados en el 3° diseño de experimentos en ausencia de elementos trivalentes.	211
Tabla 7.4. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de aluminio.	213
Tabla 7.5. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como en dinámico.	218
Tabla 7.6. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de boro.	219
Tabla 7.7. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como en dinámico.	224
Tabla 7.8. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en ausencia de elementos trivalentes.	225
Tabla 7.9. Variables y niveles seleccionados en el 2° diseño de experimentos sin trivalentes.	227
Tabla 7.10. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado con siembra.	229
Tabla 7.11. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de aluminio.	230

Tabla 7.12. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como en dinámico.	232
Tabla 7.13. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos en presencia de boro.	233
Tabla 7.14. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos realizado a varias temperaturas de cristalización, con siembra y tanto en estático como en dinámico.	235
Tabla 7.15. Variables y niveles seleccionados en el diseño de experimentos combinando TIMP y DMP.	237
Tabla 7.16. Variables y niveles seleccionados en el 2º diseño de experimentos combinando TIMP y DMP.	240
Tabla 7.17. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de DMP-ITQ-60.	248
Tabla 7.18. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de TIMP-ITQ-60.	248
Tabla 7.19. Análisis termogravimétrico y elemental de las muestras de DMP, TIMP-ITQ-60.	249
Tabla 7.20. Análisis Químico de las muestras de zeolita DMP-ITQ-60 sintetizada.	249
Tabla 7.21. Análisis Químico de las muestras de zeolita TIMP-ITQ-60 sintetizada.	249
Tabla 7.22. Análisis Químico de las muestras de zeolita DMP, TIMP-ITQ-60 sintetizada.	249
Tabla 7.23. Propiedades texturales de la zeolita ITQ-60 obtenida y calculadas para la forma puramente silíceas.	255

RESÚMENES.

Resumen en Castellano.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos que presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en su interior. La principal ventaja de estos materiales es su elevada estabilidad térmica y química, así como la posibilidad de poder variar la topología y dimensiones de los canales y cavidades.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es la obtención de nuevos materiales microporosos (zeolitas) y ampliar el rango de composición de alguno ya existente, empleando técnicas de síntesis y caracterización de alta capacidad.

Para la obtención de estos materiales microporosos se sintetizan cuatro familias de agentes directores de estructura (ADEs), formadas por cationes tetraalquilamonio cuaternarios. En cada familia de ADEs se aumentan el tamaño y el volumen del agente para poder realizar un estudio sobre cómo afecta este aumento sobre el tipo de zeolita que cristaliza.

Obtenidos y caracterizados los agentes directores de estructura, se lleva a cabo un diseño factorial de experimentos para cada uno de ellos teniendo en cuenta cada una de las variables que influyen sobre la síntesis hidrotermal de zeolitas e intentando cubrir el mayor rango posible de composición. Los materiales de interés obtenidos en estos experimentos se someten a una caracterización exhaustiva, para poder determinar su estructura y propiedades.

Con los ADEs con los que se ha trabajado se ha obtenido materiales conocidos entre los que destacan las zeolitas *ITQ-3*, *ITQ-43* e *ITQ-44*. Pero lo más importante de la realización de esta tesis ha sido la obtención de dos nuevos materiales, a los que se les ha denominado *ITQ-57* e *ITQ-60*. La estructura de la zeolita *ITQ-60* está completamente determinada y podemos concluir que es un material intercrecido, formado por dos capas y que presenta un sistema bidimensional de canales formados por anillos de 10 y 12 miembros. Por otro lado, la estructura de la zeolita *ITQ-57* se encuentra en sus últimas etapas de determinación, pero ha podido determinarse que presenta una celda unidad ortorrómbica de grandes dimensiones.

También es de destacar la obtención de un método optimizado de síntesis de la zeolita quiral *SU-32*. Esta zeolita se ha sintetizado en forma de mezcla racémica y empleando un ADE quiral. Mediante cálculos teóricos se ha podido comprobar que cada uno de los enantiómeros del ADE es capaz de dirigir hacia la formación de cada uno de los enantiómeros de la zeolita quiral. El último paso consiste en sintetizar por separado los enantiómeros del ADE, lo que nos permitirá obtener las dos zeolitas quirales.

Resum en Valencià.

Les zeolites son materials cristal·lins microporosos que presenten canals i cavitats de dimensions moleculars al seu interior. El gran avantatge de estos materials és la seua estabilitat tèrmica i química, així com la possibilitat de poder variar la topologia i dimensions dels canals i cavitats.

El principal objectiu de esta tesi doctoral es l'obtenció de nous materials microporosos (zeolites) i ampliar el rang de composició d'algú ja existent, fent ús de tècniques de síntesi i caracterització d'alta capacitat.

Per a l'obtenció d'estos materials microporosos se sintetitzen quatre famílies d'agents directors d'estructura (ADEs), formades per cationes tetraalquilamoni cuaternaris. En cada familia d'ADEs s'augmenta la grandària i el volum de l'agent per a poder realitzar un estudi sobre com afecta esta augment sobre el tipus de zeolita que cristal·litza.

Obtinguts i caracteritzats els agents directors d'estructura, es du a terme un disseny factorial d'experiments per a cadascun d'ells tenint en compte cadascuna de les variables que influïxen sobre la síntesi hidrotermal de zeolites i intentant cobrir el major rang possible de composició. El materials d'interés obtinguts en estos experiments es sotmeten a una caracterització exhaustiva, per a poder determinar la seua estructura i propietats.

Amb els ADEs amb els quals s'ha treballat s'han obtingut materials coneguts entre els quals destaquen les zeolites *ITQ-3*, *ITQ-43* i *ITQ-44*. Però el més important de la realització d'esta tesi ha sigut l'obtenció de dos nous materials, al quals se'ls ha denominat *ITQ-57* i *ITQ-60*. L'estructura de la zeolita *ITQ-60* està completament determinada i podem concloure que és un material intercrecut, format per dos capes i que presenta un sistema bidimensional de canals format per anells de 10 i 12 membres. D'altra banda, l'estructura de la zeolita *ITQ-57* es trova en les seues últimes etapes de determinació, però ha pogut determinar-se que presenta una cel·la unitat ortoròmbica de grans dimensions.

També cal destacar l'obtenció d'un método optimitzat de síntesi de la zeolita quirals *SU-32*. Esta zeolita s'ha sintetitzat en forma de mescla racèmica i emprant un ADE quirals. Per mitjà de càlculs teòrics s'ha pogut comprobar que cadascun dels enantiòmers de la zeolita quirals. L'últim pas consisteix a sintetitzar per separat els enantiòmers de l'ADE, la qual cosa ens permetrà obtindre les dos zeolites quirals.

Abstract.

Zeolites are microporous crystalline materials showing channels and cavities of molecular dimensions in its interior. The main advantage of these materials is their high thermal and chemical stability as well as the possibility to change the topology and dimensions of the channels and cavities.

The main goal of this thesis is to obtain new microporous materials (zeolites) and to widen the composition range of some existing materials, using high-throughput techniques of synthesis and characterization.

Four families of structure directing agents (SDAs) are synthesized to obtain these microporous materials and each family is formed by quaternary tetraalkylammonium cations. The size and the volume of the members of each SDA family are increased to carry out a study on how it affects this increase on the type of zeolite that crystallizes

Taking into account the importance of each of the various parameters that influence on the hydrothermal synthesis of zeolites and trying to cover all the possible range of composition, a factorial design of experiments for each obtained and characterized SDA is performed. The materials of interest obtained in these experiments are subjected to an exhaustive characterization, in order to determine its structure and properties.

Known materials such as zeolites *ITQ-3*, *ITQ-43* and *ITQ-44* have been obtained with the SDAs used. But the most important thing of this thesis has been obtaining two new materials, which we refer to as *ITQ-57* and *ITQ-60*. The structure of the zeolite *ITQ-60* is completely determined and we can conclude that it is an intergrown material, formed by two layers and presenting a two-dimensional system of 10 x 12 MR channels. On the other hand, the structure of the zeolite *ITQ-57* is in its final stages of definition, but we are able to determine is that it presents a large orthorhombic unit cell.

We must also mention the obtaining of an optimized synthesis method of the chiral zeolite *SU-32*. This zeolite has been synthesized as a racemic mixture with a chiral SDA. Using theoretical calculations it has been found that every one of the enantiomers of the SDA is able to lead to the formation of each one of the enantiomers of chiral zeolite. The last step is to synthesize each enantiomer of the SDA separately, allowing us to obtain the two chiral zeolites.

BIBLIOGRAFÍA.

-
- [1] R. Xu; W. Pang; J. Yu; Q. Huo; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials-Synthesis and Structure. Structural Chemistry of Microporous Materials.*; John Wiley & Sons (Asia), **2007**.
- [2] Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [3] E. M. Flanigen; R. W. Broach; Wilson, S. T. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Introduction.*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [4] Guth, J.-L.; Kessler, H. *Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silica-based materials*; Springer: **1999**, p 1.
- [5] Loewenstein, W. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92.
- [6] P.A. Wright; Pearce, G. M. *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications. Structural Chemistry of Zeolites.*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**; Vol. 1.
- [7] Huo, Q. *Synthetic chemistry of the inorganic ordered porous materials*; Elsevier B.V.: **2011**, p 339.
- [8] Ch. Baerlocher; L. B. McCusker; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types 6th Edition*, **2007**.
- [9] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [10] Sun, J.; Bonneau, C.; Cantin, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Moliner, M.; Zhang, D.; Li, M.; Zou, X. *Nature (London, U. K.)* **2009**, *458*, 1154.
- [11] Jiang, J.; Yun, Y.; Zou, X.; Jorda, J. L.; Corma, A. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 480.
- [12] Burton, A.; Elomari, S.; Chen, C.-y.; Medrud, R. C.; Chan, I. Y.; Bull, L. M.; Kibby, C.; Harris, T. V.; Zones, S. I.; Vittoratos, E. S. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 5737.
- [13] Castaneda, R.; Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F.; Rius, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7820.
- [14] Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabanas, M. J.; Rey, F.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8862.
- [15] Burton, A. W., Jr., WO2010042397A2, *Synthesis of SSZ-82 zeolites*, Chevron U.S.A. Inc., USA . **2010**.
- [16] Hong, S. B.; Nam, I. S.; Min, H. K.; Shin, C. H.; Warrender, S. J.; Wright, P. A.; Cox, P. A.; Gramm, F.; Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170A*, 151.
- [17] Hong, S. B.; Lear, E. G.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Cox, P. A.; Shin, C.-H.; Park, J.-H.; Nam, I.-S. *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 5817.
- [18] Casci, J. L.; Shannon, M. D.; Cox, P. A.; Andrews, S. J. *Zeolite NU-87: aspects of its synthesis, characterization, structure, and properties* **1992**; Vol. 1, p 359.

- [19] Staples, L. W.; Gard, J. A. *Mineral. Mag.* **1959**, *32*, 261.
- [20] Reed, T. B.; Breck, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5972.
- [21] Marler, B.; Dehnbostel, N.; Eulert, H. H.; Gies, H.; Liebau, F. *J. Inclusion Phenom.* **1986**, *4*, 339.
- [22] Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- [23] Flanigen, E. M. *NATO ASI Ser., Ser. E* **1984**, *80*, 3.
- [24] Umansky, B.; Engelhardt, J.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1991**, *127*, 128.
- [25] Beaumont, R.; Barthomeuf, D. *J. Catal.* **1972**, *26*, 218.
- [26] Corma, A.; Fornes, V.; Martin-Aranda, R. M.; Garcia, H.; Primo, J. *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237.
- [27] Vermeiren, W.; Gilson, J. P. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131.
- [28] Millini, R. *Zeolites and Ordered Porous Materials: Fundamentals and Applications. Zeolites in Refining and Petrochemistry.*; C. Martínez, Pérez-Pariente, J., Eds. Valencia (Spain), **2011**, p 211.
- [29] Adair, B.; Chen, C.-Y.; Wan, K.-T.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 261.
- [30] Climent, M. J.; Corma, A.; Velty, A.; Susarte, M. *J. Catal.* **2000**, *196*, 345.
- [31] Bellussi, G.; Carati, A.; Millini, R. *Industrial potential of zeolites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2010**; Vol. 2, p 449.
- [32] Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. *Nature (London, U. K.)* **2001**, *412*, 423.
- [33] B. Bogdanov; D. Georgiev; K. Angelova; Hristov, Y. *Synthetic Zeolites and Their Industrial and Environmental Applications. Review.* Stara Zagora, Bulgaria, **2009**; Vol. IV Natural & Mathematical science, p 1.
- [34] Rhodes, C. J. *Sci. Prog. (St. Albans, U. K.)* **2010**, *93*, 223.
- [35] Weh, K.; Noack, M.; Hoffmann, K.; Schroder, K. P.; Caro, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 15.
- [36] De la Iglesia, O.; Mallada, R.; Menendez, M.; Coronas, J. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2007**, *131*, 35.
- [37] Wan, Y. S. S.; Chau, J. L. H.; Gavriilidis, A.; Yeung, K. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42*, 157.
- [38] Lai, Z.; Bonilla, G.; Diaz, I.; Nery, J. G.; Sujaoti, K.; Amat, M. A.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Thompson, R. W.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D. G. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *300*, 456.
- [39] Sahner, K.; Hagen, G.; Schoenauer, D.; Reiss, S.; Moos, R. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 2416.

- [40] Bein, T.; Mintova, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *157*, 263.
- [41] Davis, M. E. *Nature (London, U. K.)* **2002**, *417*, 813.
- [42] Wang, Z.; Wang, H.; Mitra, A.; Huang, L.; Yan, Y. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2001**, *13*, 746.
- [43] Zaarour, M.; Dong, B.; Naydenova, I.; Retoux, R.; Mintova, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 11.
- [44] Calzaferri, G.; Huber, S.; Maas, H.; Minkowski, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732.
- [45] Atienzar, P.; Valencia, S.; Corma, A.; Garcia, H. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1115.
- [46] Kim, H. S.; Jeong, N. C.; Yoon, K. B. *Langmuir* **2011**, *27*, 14678.
- [47] Sakaguchi, K.; Matsui, M.; Mizukami, F. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *67*, 306.
- [48] Monteiro, D. R.; Gorup, L. F.; Takamiya, A. S.; Ruvollo-Filho, A. C.; Rodrigues de Camargo, E.; Barbosa, D. B. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2009**, *34*, 103.
- [49] Kaali, P.; Perez-Madriral, M. M.; Stroemberg, E.; Aune, R. E.; Czel, G.; Karlsson, S. *eXPRESS Polym. Lett.* **2011**, *5*, 1028.
- [50] Nagy, A.; Harrison, A.; Sabbani, S.; Munson, R. S., Jr.; Dutta, P. K.; Waldman, W. J. *Int. J. Nanomed.* **2011**, *6*, 1833.
- [51] Pavelic, K.; Hadzija, M. *Medical applications of zeolites*; Marcel Dekker, Inc.: **2003**, p 1141.
- [52] Sebastian, V.; Casado, C.; Coronas, J. *Special applications of zeolites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2010**; Vol. 2, p 389.
- [53] Nijkamp, M. G.; Raaymakers, J. E. M. J.; Van Dillen, A. J.; De Jong, K. P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, *72*, 619.
- [54] Dueren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 2683.
- [55] Centi, G.; Perathoner, S. *Environmental catalysis over zeolites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2010**; Vol. 2, p 745.
- [56] Sobalik, Z. *Environmental catalysis with zeolites*; Transworld Research Network: **2008**, p 333.
- [57] J-P. Gilson; O. Marie; S. Mintova; Valtchev, V. *Zeolites and Ordered Porous Materials: Fundamentals and Applications. Emerging Applications of Zeolites.*; C. Martínez, Pérez-Pariente, J., Eds. Valencia (Spain), **2011**, p 245.
- [58] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *103*, 663.
- [59] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1.
- [60] Barrer, R. M.; Riley, D. W. *J. Chem. Soc.* **1948**, 133.

- [61] Barrer, R. M.; Hinds, L.; White, E. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1466.
- [62] Barrer, R. M.; Denny, P. J. *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.
- [63] Barrer, R. M.; Marcilly, C. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2735.
- [64] Milton, R. M., US2882243, *Molecular-sieve adsorbents*, Union Carbide Corp. . **1959**.
- [65] Milton, R. M. *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 1.
- [66] Francis, R. J.; O'Hare, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3133.
- [67] Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [68] E. M. Flanigen; Breck, D. W. *137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry* Cleveland (OH), **1960**.
- [69] Kerr, G. T. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1047.
- [70] Zhdanov, S. P. *Advan. Chem. Ser.* **1971**, 101, 20.
- [71] Derouane, E. G.; Detremmerie, S.; Gabelica, Z.; Blom, N. *Appl. Catal.* **1981**, 1, 201.
- [72] Gabelica, Z.; Blom, N.; Derouane, E. G. *Appl. Catal.* **1983**, 5, 227.
- [73] Chang, C. D.; Bell, A. T. *Catal. Lett.* **1991**, 8, 305.
- [74] Burkett, S. L.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647.
- [75] Burkett, S. L.; Davis, M. E. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 920.
- [76] J. L. Guth; Kessler, H. *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications.*; Springer, **1998**.
- [77] Flanigen, E. M.; Patton, R. L., US4073865A, *Silica polymorph*, Union Carbide Corp., USA . **1978**.
- [78] Guth, J. P.; Kessler, H.; Caullet, P.; Hazm, J.; Merrouche, A.; Patarin, J. *F-: A multifunctional tool for microporous solids - mineralizing, structure directing and templating effects in the synthesis*; Butterworth-Heinemann: **1993**; Vol. 1, p 215.
- [79] Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Daric, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 75.
- [80] Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1996**, 2365.
- [81] Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4147.
- [82] Diaz-Cabanas, M.-J.; Barrett, P. A. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1998**, 1881.
- [83] Cambor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Diaz-Cabanas, M. J. *Top. Catal.* **1999**, 9, 59.
- [84] Villaescusa, L. A.; Barrett, P. A.; Cambor, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1997.

- [85] Camblor, M. A.; Barrett, P. A.; Diaz-Cabanas, M.-J.; Villaescusa, L. A.; Puche, M.; Boix, T.; Perez, E.; Koller, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 11.
- [86] Koller, H.; Wolker, A.; Eckert, H.; Panz, C.; Behrens, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *36*, 2823.
- [87] Koller, H.; Woelker, A.; Villaescusa, L. A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Valencia, S.; Camblor, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3368.
- [88] Geisinger, K. L.; Gibbs, G. V.; Navrotsky, A. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *11*, 266.
- [89] Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47.
- [90] Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L. *Zeolites* **1990**, *10*, 546.
- [91] Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16482.
- [92] Dorset, D. L.; Strohmaier, K. G.; Kliewer, C. E.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Rey, F.; Gilmore, C. J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5325.
- [93] Jiang, J.; Jorda, J. L.; Diaz-Cabanas, M. J.; Yu, J.; Corma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4986.
- [94] Burton, A. W.; Zones, S. I.; Elomari, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 211.
- [95] Burton, A. W.; Lee, G. S.; Zones, S. I. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 129.
- [96] K. R. Franklin; Lowe, B. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *49*, 179.
- [97] Dorset, D. L.; Weston, S. C.; Dhingra, S. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2045.
- [98] Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J. *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1990**, *247*, 1319.
- [99] Schmitt, K. D.; Kennedy, G. J. *Zeolites* **1994**, *14*, 635.
- [100] Wagner, P.; Nakagawa, Y.; Lee, G. S.; Davis, M. E.; Elomari, S.; Medrud, R. C.; Zones, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 263.
- [101] Zones, S. I.; Darton, R. J.; Morris, R.; Hwang, S.-J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 652.
- [102] Zones, S. I.; Burton, A. W.; Lee, G. S.; Olmstead, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9066.
- [103] Zones, S. I.; Nakagawa, Y.; Yuen, L. T.; Harris, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7558.
- [104] Lee, G. S.; Zones, S. I. *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 289.
- [105] Helmkamp, M. M.; Davis, M. E. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, *25*, 161.

- [106] Petrovic, I.; Navrotsky, A.; Davis, M. E.; Zones, S. I. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1805.
- [107] Piccione, P. M.; Laberty, C.; Yang, S.; Camblor, M. A.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10001.
- [108] Piccione, P. M.; Woodfield, B. F.; Boerio-Goates, J.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6025.
- [109] Piccione, P. M.; Yang, S.; Navrotsky, A.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3629.
- [110] Brunner, G. O.; Meier, W. M. *Nature (London)* **1989**, *337*, 146.
- [111] Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jiang, J.; Afeworki, M.; Dorset, D. L.; Soled, S. L.; Strohmaierb, K. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 13997.
- [112] Cheetham, T.; Fjellvag, H.; Gier, T. E.; Kongshaug, K. O.; Lillerud, K. P.; Stucky, G. D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 788.
- [113] Annen, M. J.; Davis, M. E.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1175.
- [114] Annen, M. J.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 57.
- [115] McCusker, L. B.; Grosse-Kunstleve, R. W.; Baerlocher, C.; Yoshikawa, M.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 295.
- [116] Park, S. H.; Daniels, P.; Gies, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 129.
- [117] Park, S.-H.; Parise, J. B.; Gies, H.; Liu, H.; Grey, C. P.; Toby, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11023.
- [118] Valerio, G.; Plevert, J.; Goursot, A.; di Renzo, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1091.
- [119] Lobo, R. F.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1994**, *3*, 61.
- [120] Cantin, A.; Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Moliner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4216.
- [121] Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Martinez-Triguero, J.; Rey, F.; Rius, J. *Nature (London, U. K.)* **2002**, *418*, 514.
- [122] Corma, A.; Davis, M. E. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 304.
- [123] Sastre, G.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T.; Rius, J.; Jorda, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Corma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4722.
- [124] Jiang, J.; Jorda, J. L.; Yu, J.; Baumes, L. A.; Mugnaioli, E.; Diaz-Cabanas, M. J.; Kolb, U.; Corma, A. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *333*, 1131.
- [125] Chen, F.-J.; Xu, Y.; Du, H.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9592.
- [126] Thangaraj, A.; Kumar, R.; Sivasanker, S. *Zeolites* **1992**, *12*, 135.
- [127] Reddy, J. S.; Kumar, R. *Zeolites* **1992**, *12*, 95.

- [128] Camblor, M. A.; Corma, A.; Martinez, A.; Perez-Pariente, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 589.
- [129] Fan, W.; Wu, P.; Namba, S.; Tatsumi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *43*, 236.
- [130] Moliner, M.; Serna, P.; Cantin, A.; Sastre, G.; Diaz-Cabanas, M. J.; Corma, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19547.
- [131] Prech, J.; Kubu, M.; Cejka, J. *Catal. Today* **2014**, *227*, 80.
- [132] Blasco, T.; Camblor, M. A.; Corma, A.; Perez-Pariente, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11806.
- [133] Gonthier, S.; Thompson, R. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 43.
- [134] Edelman, R. D.; Kudalkar, D. V.; Ong, T.; Warzywoda, J.; Thompson, R. W. *Zeolites* **1989**, *9*, 496.
- [135] Hou, L. Y.; Thompson, R. W. *Zeolites* **1989**, *9*, 526.
- [136] Gora, L.; Thompson, R. W. *Zeolites* **1995**, *15*, 526.
- [137] R. Xu; W. Pang; J. Yu; Q. Huo; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials-Synthesis and Structure. Synthetic Chemistry of Microporous Compunds (I). Fundamentals and Synthetic Routes.*; Joh Wiley & Sons (Asia), **2007**.
- [138] K. Byrappa; Yoshimiura, M. *Handbook of Hydrothermal Techonology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.*; William Andrew Publications, New York, **2001**.
- [139] Zones, S. I.; Hwang, S.-J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 313.
- [140] Lee, H.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Nature (London, U. K.)* **2003**, *425*, 385.
- [141] Lee, H.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2187.
- [142] Lee, H.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 266.
- [143] Simancas, R.; Dari, D.; Velamazán, N.; Navarro, M. T.; Cantin, A.; Jorda, J. L.; Sastre, G.; Corma, A.; Rey, F. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *330*, 1219.
- [144] Moliner, M. *Top. Catal.* **2015**, *58*, 502.
- [145] Belén Pinar, A.; Gomez-Hortiguera, L.; Perez-Pariente, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5617.
- [146] Pinar, A. B.; Garcia, R.; Perez-Pariente, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 666.
- [147] Marquez-Alvarez, C.; Pinar, A. B.; Garcia, R.; Grande-Casas, M.; Perez-Pariente, J. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1281.
- [148] Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. *Nature (London, U. K.)* **2004**, *431*, 287.

- [149] Martinez-Franco, R.; Cantin, A.; Moliner, M.; Corma, A. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4346.
- [150] Huang, A.; Caro, J. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 4570.
- [151] Martinez-Franco, R.; Moliner, M.; Yun, Y.; Sun, J.; Wan, W.; Zou, X.; Corma, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 3749.
- [152] Ren, L.; Wu, Q.; Yang, C.; Zhu, L.; Li, C.; Zhang, P.; Zhang, H.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15173.
- [153] Ng, E.-P.; Chateigner, D.; Bein, T.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *335*, 70.
- [154] Song, J.; Dai, L.; Ji, Y.; Xiao, F.-S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2775.
- [155] Xie, B.; Song, J.; Ren, L.; Ji, Y.; Li, J.; Xiao, F.-S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4533.
- [156] Itabashi, K.; Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Shimojima, A.; Okubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11542.
- [157] Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Elangovan, S. P.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *163*, 282.
- [158] Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Tatsumi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9884.
- [159] Yoshioka, M.; Yokoi, T.; Liu, M.; Imai, H.; Inagaki, S.; Tatsumi, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 70.
- [160] Zhang, H.; Yang, C.; Zhu, L.; Meng, X.; Yilmaz, B.; Muller, U.; Feyen, M.; Xiao, F.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 1.
- [161] Morris, R. E. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 2990.
- [162] Aidoudi, F. H.; Morris, R. E. *RSC Catal. Ser.* **2014**, *15*, 508.
- [163] Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E. *Nature (London, U. K.)* **2004**, *430*, 1012.
- [164] Wheatley, P. S.; Allan, P. K.; Teat, S. J.; Ashbrook, S. E.; Morris, R. E. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 483.
- [165] Martinez Blanes, J. M.; Szyja, B. M.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Hensen, E. J. M.; Odriozola, J. A.; Ivanova, S. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 2122.
- [166] Xu, W.; Dong, J.; Li, J.; Li, J.; Wu, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 755.
- [167] Matsukata, M.; Ogura, M.; Osaki, T.; Raja, P.; Rao, H. P.; Nomura, M.; Kikuchi, E. *Top. Catal.* **1999**, *9*, 77.
- [168] Wu, Q.; Wang, X.; Qi, G.; Guo, Q.; Pan, S.; Meng, X.; Xu, J.; Deng, F.; Fan, F.; Feng, Z.; Li, C.; Maurer, S.; Muller, U.; Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4019.

- [169] Jin, Y.; Sun, Q.; Qi, G.; Yang, C.; Xu, J.; Chen, F.; Meng, X.; Deng, F.; Xiao, F.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9172.
- [170] Chen, X.; Yan, W.; Cao, X.; Yu, J.; Xu, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 217.
- [171] Li, Y.; Yang, W. *J. Membr. Sci.* **2008**, *316*, 3.
- [172] Houghten, R. A.; Pinilla, C.; Blondelle, S. E.; Appel, J. R.; Dooley, C. T.; Cuervo, J. H. *Nature (London)* **1991**, *354*, 84.
- [173] Lam, K. S.; Salmon, S. E.; Hersh, E. M.; Hruby, V. J.; Kazmierski, W. M.; Knapp, R. J. *Nature (London)* **1991**, *354*, 82.
- [174] Newsam, J. M.; Bein, T.; Klein, J.; Maier, W. F.; Stichert, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 355.
- [175] Pescarmona, P. P.; Van der Waal, J. C.; Maxwell, I. E.; Maschmeyer, T. *Catal. Lett.* **1999**, *63*, 1.
- [176] Akporiaye, D. E.; Dahl, I. M.; Karlsson, A.; Wendelbo, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 609.
- [177] Choi, K.; Gardner, D.; Hilbrandt, N.; Bein, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891.
- [178] Klein, J.; Lehmann, C. W.; Schmidt, H.-W.; Maier, W. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *37*, 3369.
- [179] Pescarmona, P. P.; Rops, J. J. T.; van der Waal, J. C.; Jansen, J. C.; Maschmeyer, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 319.
- [180] Tagliabue, M.; Carluccio, L. C.; Ghisletti, D.; Perego, C. *Catal. Today* **2003**, *81*, 405.
- [181] Caremans, T. P.; Kirschhock, C. E. A.; Verlooy, P.; Paul, J. S.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 62.
- [182] Moliner, M.; Serra, J. M.; Corma, A.; Argente, E.; Valero, S.; Botti, V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *78*, 73.
- [183] Van Hooff, J. H. C.; Roelofsen, J. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 241.
- [184] Bradley, S. A.; Broach, R. W.; Mezza, T. M.; Prabhakar, S.; Sinkler, W. *Zeolite characterization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2010**, p 85.
- [185] Fierro, J. L. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *57*, A1.
- [186] Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L. C.; Michael, J. R.; Editors *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition*; Kluwer, **2003**.
- [187] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

- [188] de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405.
- [189] Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- [190] Stocker, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 429.
- [191] Engelhardt, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 387.
- [192] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature (London, U. K.)* **1958**, *182*, 1659.
- [193] Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. *Nature (London, U. K.)* **1959**, *183*, 1802.
- [194] Lowe, I. J. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285.
- [195] Thomas, J. M.; Klinowski, J. *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 199.
- [196] Datka, J.; Kolidziejski, W.; Klinowski, J.; Sulikowski, B. *Catal. Lett.* **1993**, *19*, 159.
- [197] Fyfe, C. A.; O'Brien, J. H.; Strobl, H. *Nature (London)* **1987**, *326*, 281.
- [198] Ivanova, I. I.; Derouane, E. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 357.
- [199] Tuel, A.; Taarit, Y. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1578.
- [200] McCormick, A. V.; Bell, A. T. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1989**, *31*, 97.
- [201] H. G. Karge; M. Hunger; Beyer, H. K. *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications.I.*; Springer, **1998**.
- [202] Bourgeat-Lami, E.; Massiani, P.; Di Renzo, F.; Espiau, P.; Fajula, F.; Des Courieres, T. *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 139.
- [203] Zones, S. I.; Nakagawa, Y.; Rosenthal, J. W. *Zeolites* **1994**, *11*, 81.
- [204] Kubota, Y.; Helmkamp, M. M.; Zones, S. I.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 213.
- [205] Patarin, J.; Kessler, H.; Souldard, M.; Guth, J. L. *ACS Symp. Ser.* **1989**, *398*, 221.
- [206] Terasaki, O.; Ohsuna, T.; Sakuma, H.; Watanabe, D.; Nakagawa, Y.; Medrud, R. C. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 463.
- [207] Nakagawa, Y., US5645812A, *Preparation of zeolite ZSM-11 using a 3,5-dimethylpiperidinium templating agent*, Chevron U.S.A. Inc., USA . **1997**.
- [208] Caultet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 345.
- [209] Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M. *Nature (London)* **1978**, *272*, 437.
- [210] Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277.

- [211] Kokotailo, G. T.; Chu, P.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. *Nature (London)* **1978**, *275*, 119.
- [212] Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Rey, F.; Nicolopoulos, S.; Boulahya, K. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 1356.
- [213] Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Martinez, C.; Moliner, M. *Nature (London, U. K.)* **2006**, *443*, 842.
- [214] Petkov, P. S.; Aleksandrov, H. A.; Valtchev, V.; Vayssilov, G. N. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2509.
- [215] Wagner, P.; Zones, S. I.; Davis, M. E.; Medrud, R. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1269.
- [216] Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; De Gruyter, C. B. *Proc. R. Soc. London, A* **1988**, *420*, 375.
- [217] Gil, B.; Zones, S. I.; Hwang, S.-J.; Bejblova, M.; Cejka, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2997.
- [218] Cambor, M. A.; Corma, A.; Lightfoot, P.; Villaescusa, L. A.; Wright, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2659.
- [219] 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. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 381.
- [220] Harrison, W. T. A.; Gier, T. E.; Stucky, G. D.; Broach, R. W.; Bedard, R. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 145.
- [221] Rouse, R. C.; Peacor, D. R. *Am. Mineral.* **1986**, *71*, 1494.
- [222] Gray, M. J.; Jasper, J. D.; Wilkinson, A. P.; Hanson, J. C. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 976.
- [223] Yu, J.; Wang, Y.; Shi, Z.; Xu, R. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2972.
- [224] Wang, Y.; Yu, J.; Li, Y.; Shi, Z.; Xu, R. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 5048.
- [225] Sudo, R. T.; Dos Prazeres Barbalho Simonetti, M.; Russo, V. F. T.; De Souza Russo, E. M., WO2001076599A1, *Process for resolving racemic bupivacaine enantiomers, levobupivacaine pharmaceutical compositions, and use thereof*, Cristalia Productos Quimicos e Farmaceuticos LTDA., Brazil . **2001**.
- [226] Blanco Fernandez, C.; Lorente Bonde-Larsen, A.; Martin Juarez, J.; Silva Guisasola, L. O., WO2004006829A2, *Method of separating R(-)- and S(+)-5-[2-[[2-(2-ethoxyphenoxy)ethyl]amino]propyl-2-methoxybenzene-sulfonamide*, Ragactives, S.L., Spain . **2004**.
- [227] Bertolini, G.; Bologna, A.; Castoldi, P.; Vergani, D., IT1398044B1, *Process for the synthesis of lacosamide*, Archimica Srl, Italy . **2013**.

- [228] Warrender, S. J.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Lightfoot, P.; Cambor, M. A.; Shin, C.-H.; Kim, D. J.; Hong, S. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1272.
- [229] Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Lightfoot, P. *Dalton Trans.* **2004**, 820.

