

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)**



**SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES
MICROPOROSOS MEDIANTE TÉCNICAS DE
ALTA CAPACIDAD
("HIGH-THROUGHPUT")**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Manuel Moliner Marín

Dirigida por:
**Prof. Avelino Corma Canós
Dra. María José Díaz Cabañas**

Valencia, 2008

**SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES
MICROPOROSOS MEDIANTE TÉCNICAS DE
ALTA CAPACIDAD
("HIGH-THROUGHPUT")**

MEMORIA

Presentada por:
Manuel Moliner Marín

Dirigida por:
Prof. Avelino Corma Canós
Dra. María José Díaz Cabañas

para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)
Valencia, 2008**

Agradecimientos / Agraïments

Després de cinc anys de treball conjunt i convivència amb molt gent, arriba el moment de ficar-se sentimental i agrair a tots els que han fet possible que aquesta tesi haja sigut una realitat.

En primer lloc, voldria agrair als meus directors de tesi per tot allò que he après d'ells durant este temps. A Avelino Corma, director del centre i moncofero universal, per tot el que representa poder treballar amb ell i al ITQ, i a M^a José Díaz, per ser una excepcional jefa i millor amiga.

A Amparo Mifsud, gerent del ITQ, per ajudar-me en tot moment i facilitar tots els tràmits necessaris, i a molts investigadors que sempre han tingut les portes obertes, especialment a Vicent Fornés, Fernando Rey, Miguel Ángel Miranda, Jaime Primo i Agustín Martínez. També a Pablo Miguel, ja que gràcies a ell vaig entrar en el món de la investigació. A la gent d'administració, taller i caracterització, però en especial, a Javi Herrera, amb el que he compartit moltes hores en l'educació del nostre xiquet.

Però tot açò no tindria ningú sentit sense tots vosatros, amb els que he compartit el dia a dia, amb els que he viscut xicotets i grans moments. Seria impossible nomenar a tots, i segur que me deixe a molta gent, però de tots m'emporte algo.

Hi ha dos persones a les que volia agrair principalment la seua ajuda i amistat. Per un costat a Pedro Serna, ja que després de "Tip i Coll" crec que no hi ha hagut una parella artística amb més continuïtat que la que forme amb ell. Fa més de 22 anys que conec al Pierrr, en els quals hem passat per tota classe de moments possibles. Per un altre a Isabel Millet, que a més de participar directament en el desenvolupament d'este treball, ha sigut una confident i una amiga molt especial.

Al gran Cantín, companyero en mil i una batalla, gran professional i gran amic; Tomás, impresentable organitzador d'events però un tio grande; Logán Baumes, "liver" entre los "livers"; Isabel "la de mentira" Minuesa, gran fitxage de última hora vinguda del más allá; a Carmen, Cris Ibañez i Pablo, per tantes xarrades furtives; Aroa i Cris

Franch, les meues muncoferes preferides; Gonzalo “gran-demente”, però també gran anfitrión; Antonio Leyva i Jose Cabeza, gràcies per tants sopars de guarros, se vos echa de menos; Violeta, per els moments sexys compartits; Ana Maymó, pels bailoteos. Als “patidors runners” Paco Boscá, per ser un picat; Cristina Martínez, per ser tan gran; Mónica; Pablo Navarro i Carlos López, companys també en moltes aventures. Als companys d’armorçar Tania, Estefanía, Laura, Alex i Urbano; a la gent de fotoquímica, Virginie, Jana, Sergio, “Dandy” Jerome, Sara, Pedro Atienzar i Pedro “Canijo”; i a molta gent, Santi; Ernest; Maria Mifsud; Silvio; Alejandro; Jonhy; Natalia; Isi; Antonio Chica; Bogdan; Jorge... i a “tolomón” en general. També a gent de fóra que se coneix les històries ITQ com si estigueren dins, ja que hem compartit moltes “servessetes”, especialment a Maria Benimeli, Elena Mansilla i Maria Meravall.

A tots els meus amics de la Vall, que han estat i estaran sempre al meu costat, que m’han ajudat moltíssim en els bons i mal moments, només dir-vos que sou collonuts. Gràcies a elles, Carmen M^a, Elena Castelló, Elena Marín, Empar, Enma, Maria Borrás, Mireia, Sayo, vos vull a totes; i a ells, Garri, Luis, Manolo Herrero, Miguel, Paco, Ricardo, Tico, Toni, Víctor Adrian, Víctor Segarra, també vos vull però menos que a elles.

A tota la meua família que sempre m’ha recolzat incondicionalment, als meus abuelos, els meus tios, cosins... però sobre tot als meus pares, Manolo i Pilar, i al meu germà Carlos, perquè m’ho han donat tot en esta vida i han sabut aguantar-me diàriament.

A esa persona especial que hace que todo tenga sentido. Muchas gracias Ceci, por compartir conmigo cada día y hacerme muy feliz.

Vos vull a tots!!!

Manolo

ÍNDICE

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

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

Capítulo 2. OBJETIVOS39

Capítulo 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL43

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

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

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

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

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

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

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

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

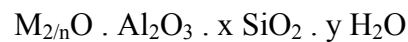
1.1.- SÍNTESIS DE ZEOLITAS

1.1.1.- ZEOLITAS: ANTECEDENTES Y CARACTERÍSTICAS

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos cristalinos microporosos, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos,^[1] con un diámetro de poro inferior a 20 Å. La estructura resultante proviene del acoplamiento de tetraedros TO₄ (T = Si ó Al), estando cada átomo de oxígeno compartido por dos tetraedros.

La microporosidad que presentan este tipo de materiales es ordenada y regular, formando un sistema de canales y cavidades periódicas en el espacio. Las dimensiones de los mismos son del tamaño de las moléculas, por ello se conocen como “tamices moleculares”.

Existe un gran número de zeolitas naturales, cuya composición química responde a la fórmula general:

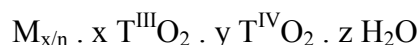


donde Mⁿ⁺ es generalmente un catión alcalino, como Na⁺ ó K⁺, o alcalinotérreo, como Ca²⁺ ó Ba²⁺, que compensa la carga negativa generada por la inclusión de Al en la red. x representa la relación SiO₂/Al₂O₃, que generalmente se encuentra entre 2 y 10. No se han observado enlaces Al-O-Al en zeolitas. Esto se conoce como regla de Loewenstein,^[2] que definió que los “clusters” de carga negativa son menos estables que cargas negativas aisladas.

Además de las zeolitas naturales, existen análogos sintéticos a algunas de ellas, y también zeolitas sintéticas que no corresponden a ningún material natural. La posibilidad de obtener nuevas zeolitas en el laboratorio permite la síntesis de nuevas estructuras con sistemas de canales y/o aperturas de poros diferentes, lo que ha permitido ampliar extraordinariamente el rango de aplicabilidad de las zeolitas. Los nuevos métodos de síntesis han permitido introducir otros heteroátomos diferentes del Si y Al en posiciones tetraédricas, como pueden ser Zn, Ga, Be, Ge, Ti, Sn, P, B...

Existe, además, la posibilidad de preparar nuevos materiales de estructura zeolítica que no contienen silicio, llamados zeotipos, como AlPOs,^[3] MeAlPOs, germanatos, etc.

Por tanto, existe una definición más amplia del término zeolita,^[4] siendo cualquier material cristalino microporoso cuya estructura esté formada por unidades tetraédricas $TO_{4/2}$ unidas por los vértices formando una red tridimensional, independientemente de su composición. En definitiva, la composición química de una zeolita puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



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

Son muchas las estructuras zeolíticas conocidas actualmente (alrededor de 170), por lo que se recurre a agrupaciones de un pequeño número de tetraedros para describirlas (**Figura 1.1**). Estas agrupaciones se conocen como unidades de construcción secundarias (SBU, “secondary building units”),^[5] y todas estas estructuras se pueden describir por combinación de ellas.

La comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de tres letras (**Tabla 1.1**) a cada topología de red aceptada,^[6] el cual está generalmente relacionado con el nombre del primer material conocido para cada estructura. Por tanto, pueden existir varias zeolitas con la misma estructura y diferentes características como pueden ser: tipo de especies ocluidas, método de síntesis, grado de sustitución isomórfica, etc.

Figura 1.1. Listado de Agrupaciones de tetraedros, llamadas unidades de construcción secundarias (SBUs).

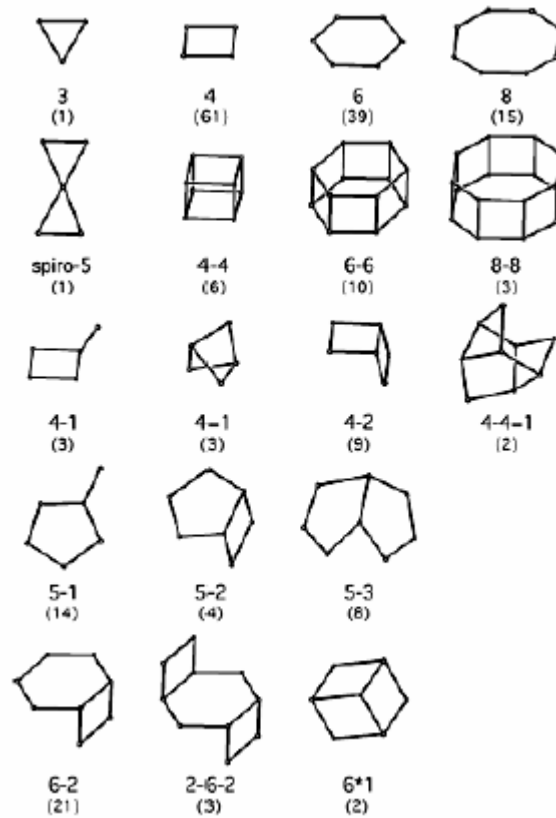


Tabla 1.1. Ejemplos de algunos códigos asignados por la IZA.

Código estructural	Abreviación	Nombre completo	Tipo
EUO	EU-1	Edinburg University – One	Sintética
FAU	FAU	FAUjasita	Natural
IFR	ITQ-4	Instituto de Tecnología Química – Four	Sintética
LTA	Linde Type A	Zeolita A (Linde Divission, Union Carbide)	Sintética
MFI	ZSM-5	Zeolite Socony Mobil - Five	Sintética

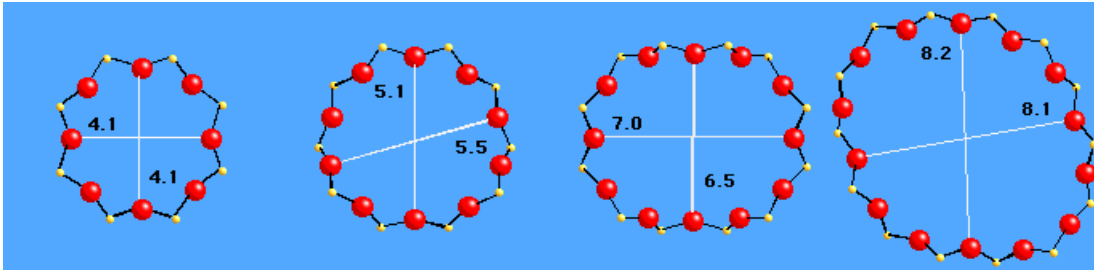
1.1.2.- CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Una de las características más importantes de las zeolitas es que presentan un sistema de canales microporoso, que puede ser monodireccional como en la zeolita ZSM-12,^[7] bidireccional como en la ZSM-5,^[8] o tridireccional como en la Beta.^[9] La dimensionalidad del sistema de canales de una zeolita indica el número de direcciones a través de las cuales puede difundir una molécula dentro del sistema microporoso. Esta es una propiedad muy importante, ya que al aumentar la dimensionalidad mejora la difusión de las moléculas en su interior. El número de átomos T que conforman la boca del poro sirve para clasificar el tipo de canal, y está relacionado con el tamaño del mismo.

La sección transversal de canales que contienen el mismo número de tetraedros, puede variar adoptando geometrías diferentes como circular, elíptica, etc. Se puede distinguir:

- *Poros de tamaño pequeño*, con anillos de ocho tetraedros (8 Ring = 8R). Poseen un diámetro estructural de alrededor de 4 Å. Un ejemplo es la zeolita A (LTA).^[10] Existen zeolitas como la ZSM-18 (MEI)^[11] que poseen canales de 7R.
- *Poros de tamaño mediano*, con anillos de diez tetraedros (10R). Poseen un diámetro estructural de alrededor de 5.5 Å. Un ejemplo es la zeolita ZSM-5 (MFI).
- *Poros de tamaño grande*, con anillos de doce tetraedros (12R). Poseen un diámetro estructural de alrededor de 6.5 Å. Un ejemplo es la mordenita (MOR).^[12]
- *Poros de tamaño extragrande*, cuando el anillo está formado por más de doce tetraedros (> 12R). Poseen un diámetro estructural mayor de 7 Å. Un ejemplo es la zeolita UTD-1 (DON).^[13]

Figura 1.2. Sección transversal que muestra el tamaño de poro de algunas estructuras junto a su diámetro interno. Zeolita A (LTA), ZSM-5 (MFI), mordenita (MOR) y UTD-1 (DON), respectivamente.



Cuando la apertura es menor de 8R se crean cavidades aisladas, en las que la ventana de acceso es de diámetro menor de 4 Å. Se dice que hay una dimensionalidad cero, al no poder penetrar los adsorbatos en el interior de las cajas, y no existir canales. Este tipo de materiales son llamados clatrasiles, de las cuales un ejemplo puede ser el nonasil (NON).^[14]

1.1.3.- PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

1.1.3.1.- Propiedades

La estructura microporosa de las zeolitas, unida a su composición, le confiere una serie de interesantes propiedades:

1.1.3.1.1.- Características ácido-base

La presencia de elementos T^{III} en la red zeolítica sustituyendo isomórficamente el silicio, genera una carga negativa que se compensa por cationes orgánicos o inorgánicos. Estos cationes de compensación de carga se pueden intercambiar por protones mediante procesos de intercambio con NH₄⁺ y calcinación final, creando centros ácidos Brönsted con una acidez equivalente a una solución de H₂SO₄ concentrado.^[15] La fortaleza y el número de centros dependen de la relación Si/T^{III} del material y de las características del catión T^{III}. Para valores bajos de Si/T^{III} existe un mayor número de centros ácidos, mientras que al aumentar la relación Si/T^{III} disminuye

la acidez total, pero aumenta la fuerza ácida de cada centro, debido a que la densidad de carga negativa está más localizada en torno al centro ácido.^[16] La fuerza ácida también depende de parámetros estructurales, tanto de la posición que ocupa el heteroátomo T^{III} en la red, como del ángulo T-O-T.

Las zeolitas también poseen centros ácidos Lewis,^[17] que son fundamentalmente especies oxihidróxido de aluminio extrarred presentes en la superficie de la zeolita. El número de centros ácidos Lewis se suele incrementar después de calcinar el material, debido a la extracción de átomos de aluminio tetraédrico de red hacia la superficie, generando especies de aluminio extrarred.

Si el catión de compensación es inorgánico, éste origina centros básicos que se sitúan en los oxígenos de la red. Su abundancia y fortaleza también depende de la relación Si/ T^{III} . De hecho, cuanto mayor es la cantidad de cationes y menor su relación carga/radio, mayor es la fortaleza de los centros básicos.^[18]

1.1.3.1.2.- Capacidad de intercambio catiónico

El intercambio catiónico en las zeolitas se debe a la presencia en el interior de los poros de cationes de compensación de carga, que poseen elevada movilidad y pueden ser intercambiados por otros. Las zeolitas con mayor capacidad de intercambio son aquellas que contienen mayor cantidad de T^{III} , debido a que presentan mayor cantidad de cationes. También depende de la relación carga/radio de estos cationes y de los que se pretende intercambiar.

1.1.3.1.3.- Capacidad de adsorción y elevada área específica

La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas origina una elevada área específica. El hecho de que el tamaño de poro sea uniforme, debido a la naturaleza cristalina del material, unido a que este tamaño sea de orden molecular, permite adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de los canales. Se puede discriminar entre moléculas con diferencias menores de 1 Å.

La composición química del material también influye en su capacidad de adsorción. Así, con cationes en el interior de las zeolitas se puede modificar el tamaño del poro. Además, la relación Si/Al modifica el grado de hidrofobia/hidrofilia del material, provocando la adsorción selectiva de moléculas en función de su polaridad. Cuanto menor es el contenido en aluminio, más hidrófoba es la zeolita.^[19] No obstante, si existe un gran número de defectos Si-OH, disminuye el carácter hidrófobo, incluso en materiales puramente silíceos.

1.1.3.2.- Aplicaciones

Las propiedades descritas para las zeolitas, junto a la elevada estabilidad térmica que presentan, permite la aplicación de estos materiales en un gran número de procesos industriales.

1.1.3.2.1.- Catalizadores

Las zeolitas son materiales de gran interés en catálisis. Permiten una alta conversión de reactivos, y suelen ofrecer una elevada selectividad hacia el producto deseado. Además de la actividad catalítica, una de las grandes ventajas de las zeolitas como catalizadores es su *selectividad de tamaño y forma*,^[20-22] que interviene en todas las etapas de la reacción, manifestándose en forma de restricciones en la difusión de los reactivos y productos.

Las zeolitas se han empleado como catalizadores ácidos, fundamentalmente en procesos de refinado y transformación de las diferentes fracciones del petróleo.^[23] También se utilizan en procesos de química fina,^[24] principalmente en reacciones de interés para productos farmacéuticos y en la obtención de aromas para la industria alimentaria y de perfumería.^[25]

Cabe la posibilidad también de sustituir en red metales de transición con propiedades redox, como Ti, Sn y V. Estos catalizadores redox permiten oxidar compuestos orgánicos. En el caso de la introducción de Sn, se generan centros activos para la adición de Bayer-Villiger,^[26] mientras que la incorporación de Ti genera centros activos para la epoxidación de alquenos.^[27] Una alternativa a la sustitución isomórfica

sería el anclaje en la superficie de los poros de metales con propiedades redox. La preparación de zeolitas con centros ácido-base, a los que se les ha incorporado o adicionado metales con características redox, ha generado nuevos catalizadores bifuncionales. Un ejemplo serían zeolitas ácidas con Pt^[28] ó Pd^[29] soportado, consiguiendo catalizadores activos en reacciones de deshidrogenación, aromatización y oxidación.

1.1.3.2.2.- Adsorbentes

Las zeolitas se emplean en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, debido a su capacidad para adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño o polaridad. Se utilizan en la separación de oxígeno del aire, para eliminar agua y CO₂ de las corrientes gaseosas, en la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones de gases industriales y de automoción.^[19, 30]

1.1.3.2.3.- Intercambiadores catiónicos

La aplicación más importante es la extracción de cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ de aguas domésticas e industriales.^[31] De hecho, se utiliza zeolita A sódica en la formulación de detergentes, sustituyendo a los polifosfatos, que son muy contaminantes. También se emplean en extracción de NH₄⁺ de aguas residuales^[30] y en la recuperación de isótopos radiactivos de las aguas residuales de plantas nucleares.^[19]

1.1.3.2.4.- Otras aplicaciones

Las zeolitas pueden tener otras aplicaciones muy variadas e interesantes. Así, por ejemplo, se utilizan las cavidades de las zeolitas para realizar reacciones fotoquímicas en espacios confinados^[32] o para la formación de nanocristales en el interior de canales y cajas, generando materiales compuestos con propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas.^[33, 34] Otras aplicaciones de las zeolitas son como sensores químicos,^[35] como aislantes en dispositivos microchips gracias a su baja constante dieléctrica,^[36] o como administrador de contrastes químicos en pacientes para resonancias magnéticas.^[37]

1.1.4.- SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS

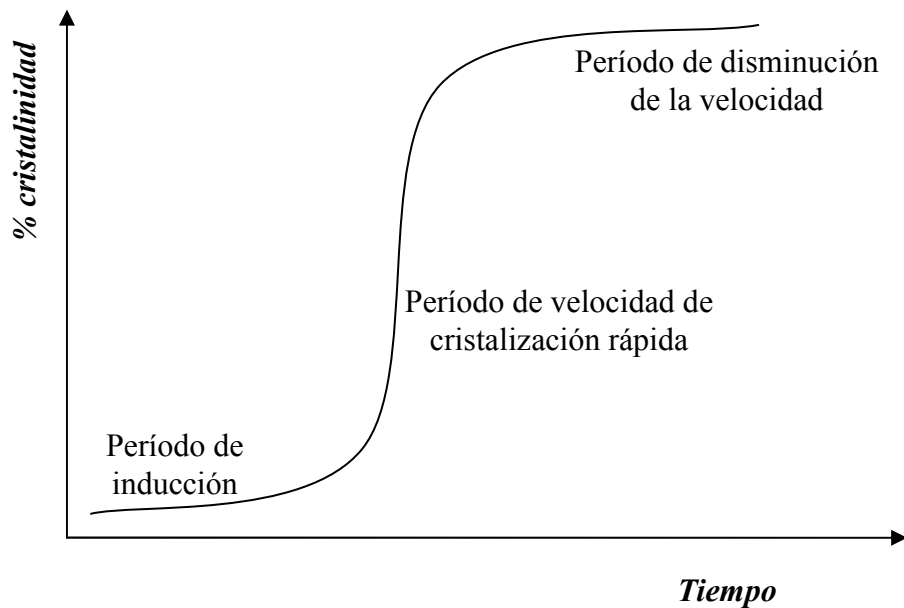
1.1.4.1.- Preparación

El método general de preparación de zeolitas es la síntesis hidrotérmica.^[38] Este procedimiento se caracteriza por trabajar en presencia de agua, a pH básico, temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C y a la presión autógena del sistema. Este método ha sido ampliamente utilizado para generar nuevos materiales de estructura zeolítica. Los primeros que se obtuvieron presentaban una relación Si/Al baja, debido a la utilización de cationes inorgánicos de compensación como alcalinos y alcalinotérreos.^[39] Ejemplos conocidos son las zeolitas A, X, Y, L, erionita y ofretita. Posteriormente, los cationes orgánicos fueron introducidos en el medio de síntesis, obteniendo zeolitas de alta relación Si/Al. Utilizando alquilamonios cuaternarios se sintetizaron las zeolitas Beta y ZSM-5.

1.1.4.2.- Etapas de la cristalización

La cristalización de zeolitas consta de una serie de procesos que no están claramente diferenciados, de los cuales los más importantes son la nucleación y el crecimiento cristalino. La curva de cristalización, representando rendimiento de zeolita (gramos/100 gramos de gel) frente al tiempo, tiene forma sigmoidea, y se pueden distinguir tres zonas: un período de inducción, otro de velocidad de cristalización rápida y un último período de disminución de la velocidad.

Figura 1.3. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.

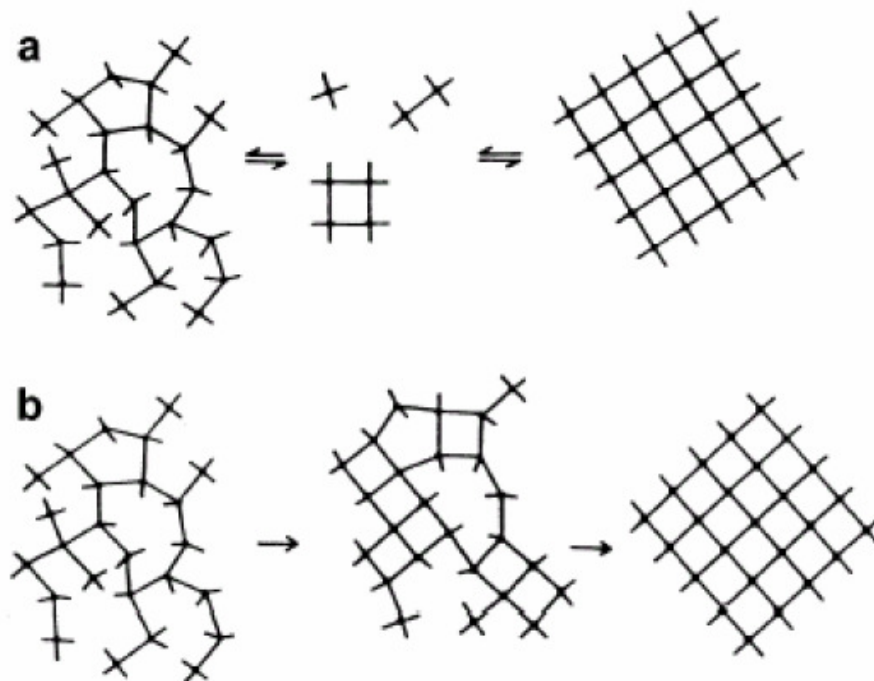


En este último paso, cuando ya se ha consumido la mayor parte de los reactivos, se cumple la ley de Ostwald, que establece que: “Si un sistema está lejos del equilibrio, fases intermedias metaestables cristalizarán generalmente antes que la fase termodinámicamente más estable”. Por tanto, fases metaestables servirán de nutriente a aquellas más estables, generándose cuarzo en última instancia.^[40]

Se han propuesto dos mecanismos de formación de los núcleos de zeolita:

- a) Sistemas donde las especies silicato están en disolución. Aquí se da una difusión de las especies desde la fase líquida hasta el centro de nucleación.^[41]
- b) Existen mezclas heterogéneas de partículas coloidales de distinta forma, tamaño y densidad que forman un gel. Estas partículas se reordenan para formar la estructura zeolítica en la interfase líquido-gel.^[42]

Figura 1.4. Mecanismos de formación de las zeolitas. a) Formación a partir de especies disueltas obtenidas por la disolución del gel. b) Reordenamiento del gel sin la participación de especies disueltas.^[43]



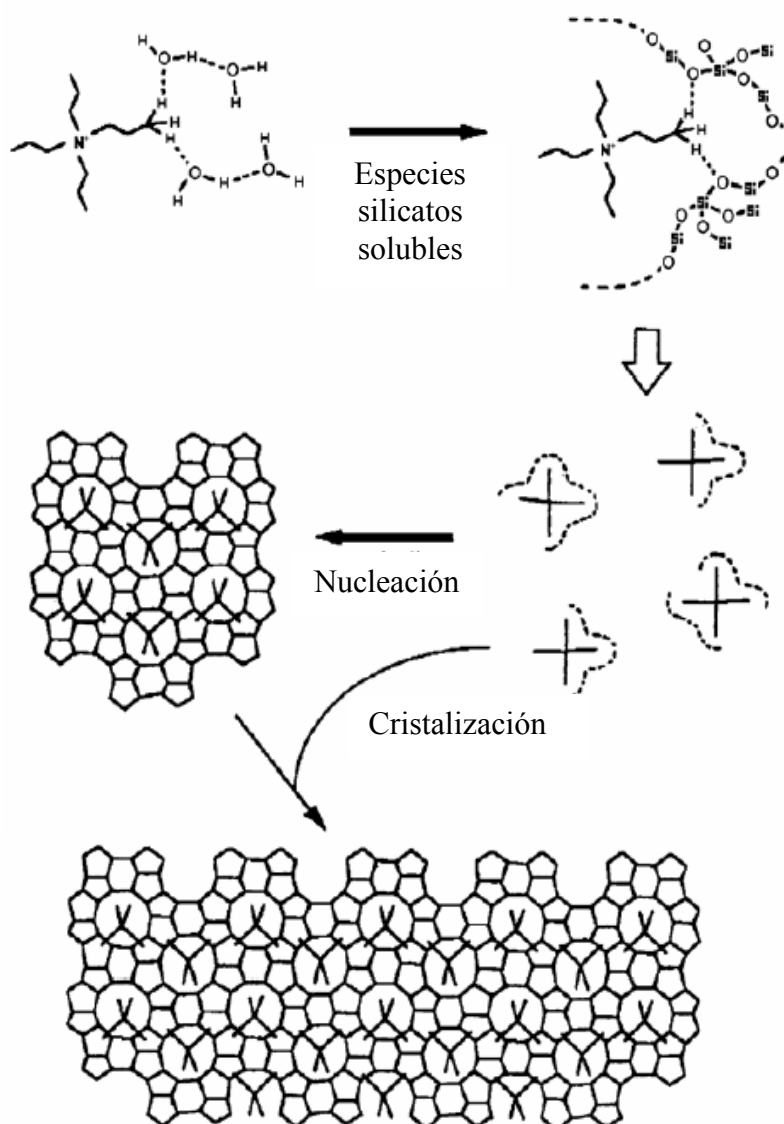
En el primer caso, el mecanismo de nucleación ocurre directamente en disolución, donde el crecimiento se efectúa por la incorporación de especies solubles presentes en disolución. Según este mecanismo, la fase sólida desempeña el papel de reserva de fuentes precursoras, siendo el agente mineralizante (OH^- ó F^-), el que permite la transferencia de las especies silíceas o aluminicas del gel a la disolución.

El segundo mecanismo presenta la formación de zeolitas como una reorganización del gel. Según este mecanismo, la nucleación ocurre en el interior del gel, y los cristales se forman mediante una transformación sólido-sólido. La nucleación tendrá lugar preferentemente en la interfase gel-disolución.^[44]

Otra aportación acerca del mecanismo de formación de las zeolitas, fue propuesto por Burkett y Davis^[45] para el caso de la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI) en presencia de cationes tetrapropilamonio (TPA^+) como agente director de estructura.

Este mecanismo está basado en el “atrapamiento” de las moléculas orgánicas por moléculas de agua, estando el catión TPA⁺ rodeado por una esfera de agua de coordinación que lo estabiliza. El intercambio de las especies silicato genera una preestructura de gran parecido con las cavidades de la ZSM-5, señalando el efecto director de estructura de estos cationes orgánicos. El “intercambio” agua-silicato está favorecido termodinámicamente, siendo dirigido por las fuerzas de Van der Waals originadas en los contactos entre las moléculas orgánicas y las especies silicato. El ensamblaje de estas entidades generará el entramado final de la zeolita ZSM-5. El esquema propuesto está representado en la **Figura 1.5**.

Figura 1.5. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI)^[45]



1.1.4.3.- Factores que influyen en la síntesis de zeolitas

La síntesis de zeolitas está influenciada por un gran número de factores, siendo los más importantes:

- 1) La naturaleza de los reactivos y la composición del gel
- 2) Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director
- 3) Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis
- 4) Naturaleza del agente director de estructura
- 5) Temperatura de cristalización
- 6) Sembrado
- 7) Tiempo de cristalización

1.1.4.3.1.- Naturaleza de los reactivos y composición del gel

Para formar el gel de síntesis es necesaria una fuente de sílice, cuya reactividad dependerá del estado químico y del grado de polimerización.^[46] Se suele emplear sílice coloidal (LUDOX), sílice amorfa (Aerosil), fuente mineral (formas alotrópicas de sílice), haluros de sílice (SiCl_4), o alcóxidos de silicio (SiOR_4 , donde $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$).

También debe introducirse una fuente reactiva de aquellos heteroátomos que se pretende incorporar en la red de la zeolita, destacando el Al, aunque también el Zn, Ga, Ge, Be, Ti, Sn, B, P, etc., que generalmente se encuentran en cantidades menores al silicio. Además, es necesaria la presencia de un disolvente adecuado, en el que se solubilicen las diferentes fuentes reactivas, por lo que se utilizarán disolventes de polaridad variable (H_2O , MeOH, EtOH, etc.). También se emplean agentes directores de estructura (ADE), que pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos, o moléculas neutras como aminas. Finalmente, es necesaria la presencia de un agente mineralizante o movilizador, el cual no sólo inicia la disolución de las especies reactantes a través de reacciones de solvólisis, sino que promueve y cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-Si. Normalmente se utilizan el OH^- y el F^- , que son especies nucleofílicas.

1.1.4.3.2.- Introducción de heteroátomos en la red y su efecto director

Se habla de sustitución isomórfica cuando se produce la inserción en la red de elementos diferentes de silicio sin modificar la estructura de la zeolita. La inserción de estos elementos puede ser por síntesis directa, añadiendo una fuente reactiva soluble de ese elemento en el medio de reacción, o por tratamiento post-síntesis. Se ha descrito la incorporación de muchos elementos en redes zeolíticas,^[47] de elementos tetravalentes como Ti, Ge, Sn, Zr, trivalentes como Al, B, Ga, Fe, Cr, e incluso divalentes como el Zn, Be, Mg, Ba. Se utilizan diversas técnicas para caracterizar la presencia de estos átomos en la red, como la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja y Raman. Además de otras técnicas que ofrezcan información sobre el índice de coordinación y distancia de enlace, como la espectroscopía de absorción de rayos X,^[48] resonancia de spin electrónico, o espectroscopía de reflectancia difusa de UV-visible.^[49] En general, la técnica de caracterización elegida dependerá de la naturaleza del heteroátomo.

La naturaleza de los átomos de red, que permiten la formación de enlaces T-O-T con diferentes distancias y ángulos de enlace, puede afectar la estabilidad relativa de diferentes unidades secundarias de construcción. De esta manera, dirigirán la cristalización hacia la formación de estructuras zeolíticas en las que estén presentes estas unidades de construcción. Aunque la diferencia de las energías de enlace son muy pequeñas para ángulos Si-O-Si entre 140°-180°, hay un aumento considerable para ángulos menores de 140°,^[50] aumentando así la entalpía de formación de las estructuras zeolíticas puramente silíceas con átomos en posiciones cristalográficas en que los ángulos son muy pequeños.^[51] Por ejemplo, Piccione^[52-54] ha descrito que las estructuras zeolíticas puramente silíceas que contienen dobles anillos de cuatro miembros,^[55] donde existen ángulos T-O-T bajos, son menos estables. Para superar esta limitación, se utiliza la estrategia de incorporar otros heteroátomos en la red, que se ubican en estas posiciones cristalográficas y donde se minimiza la energía del sistema. En la **Tabla 1.2** se muestran los ángulos T-O-Si para algunos heteroátomos.

Tabla 1.2. *Ángulos T-O-Si para distintos heteroátomos.*

T	Ángulo Si-O-T
Al-O-Si ^[56]	138°
B-O-Si	129°
Zn-O-Si	130°
Be-O-Si	127°
Si-O-Si	140°-180°

La formación de nuevas zeolitas con canales extra-grandes, generalmente de baja densidad de red, requieren de unidades de construcción, ya sean en forma de poliedro o caja, que contienen anillos de menor tamaño.^[57] Con el fin de obtener materiales de baja densidad de red, habrá que utilizar heteroátomos que estabilicen estas unidades estructurales con anillos pequeños. Para ello, se deberá introducir átomos T que se ubiquen preferentemente en dobles anillos de cuatro (DA4) o anillos de tres miembros. Los casos más relevantes de estos heteroátomos son Be²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Li⁺, para anillos de 3 y 4 miembros, y Ge para DA4.

Aluminio y Boro: Estos átomos trivalentes generan especies [TO_{4/2}]⁻ que aportan carga negativa a la red que se forma, por lo que la estabilización que aportan al sistema se basa, fundamentalmente, en las interacciones coulombicas que se establecen con los cationes de compensación, usualmente ADEs catiónicos. Por esta razón, estos cationes T^{III} suelen ubicarse en las paredes de las cavidades, cerca de la posición donde se localiza la carga positiva de la molécula de ADE. Adicionalmente, se ha descrito que la inserción de elementos T^{III} en los geles facilita la formación de SBUs pequeñas como los anillos de 4 en la zeolita Beta.^[56] La diferencia fundamental entre el B y el Al se encuentra en los ángulos de enlace que forman (ver **Tabla 1.2**), de manera que el enlace Si-O-Al es muy parecido al Si-O-Si, mientras que el enlace Si-O-B es bastante menor. Esto permitirá al B situarse en posiciones cristalográficas donde la presencia del Al no esté favorecida.^[58]

Germanio: La incorporación de Ge no aporta carga a la red, siendo un átomo más voluminoso y blando que el silicio.^[59] Su efecto estabilizador probablemente se deba a la mayor participación de sus orbitales d en los enlaces.

Las unidades DA4 son muy comunes en los germanatos, en donde el germanio está tetraédricamente coordinado.^[60, 61] Sin embargo, en las zeolitas pura sílice, la presencia de estas unidades secundarias de construcción no es común. Recientemente, la introducción de Ge en la síntesis de zeolitas, ha permitido el descubrimiento de nuevas estructuras, todas ellas con DA4.^[62-66] Teniendo en cuenta que el DA4 es una entidad T_8O_{20} , el ángulo T-O-T entre los átomos en posiciones tetraédricas ha de ser aproximadamente 145° para preservar la geometría cúbica. El hecho que $d(\text{Ge-O})$ es mayor que la $d(\text{Si-O})$, y que los ángulos Ge-O-Si sean menores que los Si-O-Si, hace que el germanio se acomode más fácilmente en los DA4. De hecho, cálculos teóricos han demostrado que la estabilidad de las unidades de DA4 en redes zeolíticas aumenta cuando el Si^{4+} es sustituido por Ge^{4+} .^[67]

Titanio: El Titanio es un elemento que puede sustituir isomórficamente al silicio. El motivo es su relación química con el silicio, junto a la actividad y selectividad de los catalizadores que contienen Ti en las reacciones de oxidación, epoxidación, y también en procesos fotoquímicos. Existen varias zeolitas que contienen Ti, bien siendo isoestructurales a los aluminosilicatos correspondientes (TS-1 (MFI),^[68] TS-2 (MEL),^[69] Ti- β ^[70]), o bien nuevas estructuras (ETS-4,^[71] ETS-10,^[72] etc.).

A pesar de ello, el número de zeolitas capaces de incorporar átomos de Ti sustituyendo isomórficamente al Si no es muy elevado. Probablemente, la razón más importante sea la diferencia entre el radio iónico del Ti y del Si, a la vez que la mayor distancia de enlace Ti-O ($\sim 1.80 \text{ \AA}$, a diferencia de $1.61\text{-}1.63 \text{ \AA}$ para la distancia de enlace Si-O), diferencias en los ángulos de enlace T-O-T, diferencias en la posible coordinación, electronegatividad, etc. Debido a estas consideraciones estéricas, la presencia de Ti en el medio de síntesis, suele enlentecer la cristalización de una determinada estructura cristalina.^[69] Además de las consideraciones estéricas, pueden existir problemas en conseguir una distribución uniforme de Ti en el medio de reacción, debido a las distintas velocidades de hidrólisis de los precursores y la recristalización de óxidos de silicio y titanio. En la literatura se encuentra descrito, que la presencia de metales alcalinos en el medio de síntesis provoca la precipitación de titanatos que no se incorporarán a la estructura zeolítica.^[73] Finalmente, un mayor incremento en el contenido de Ti en la mezcla de reacción puede crear condiciones para la cristalización

de una nueva estructura zeolítica, cuya formación sería imposible a menores concentraciones de Ti. Un ejemplo sería la síntesis del titanosilicato farmacosiderita con un relación molar Si/Ti = 3.33, conteniendo una inusual y elevada cantidad de Ti.^[74]

1.1.4.3.3.- Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis

El agente mineralizante es una especie química que permite la formación de una fase cristalina a partir de gel mediante un proceso de disolución-precipitación (cristalización). Una de las funciones del agente mineralizante es aumentar la concentración de especies solubles, como las especies silicato. Normalmente en la síntesis de zeolitas, los agentes mineralizantes utilizados son los aniones OH⁻ ó F⁻. Hasta 1978, el único agente utilizado era el anión OH⁻, debido a que la síntesis de las zeolitas se llevaba a cabo en medio básico, con valores de pH por encima de 10. A estos elevados pHs se encuentran zonas de elevada solubilidad de óxidos ácidos, con la formación de especies silicato, aluminato, etc. En 1978, Flanigen y Patton utilizaron aniones F⁻ para sintetizar la zeolita ZSM-5.^[75] De una manera general, la solubilización de la fase sólida del gel pasa por la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los elementos T (T = Si, Al, B ó Ge), que posteriormente iniciarán las reacciones de condensación. El pH en el medio de síntesis estará cercano al neutro, en un intervalo entre 5.5-9. Los cristales obtenidos trabajando con el anión fluoruro son generalmente más grandes y presentan menos defectos, además ha permitido la formación de nuevas estructuras zeolíticas en su forma puramente silícea. Otra ventaja de realizar la síntesis en medio fluoruro es la posibilidad de incorporar ADEs orgánicos catiónicos no estables en medio básico.^[76]

1.1.4.3.4.- Naturaleza del agente director de estructura

Los primeros agentes estructurantes utilizados fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos, obteniendo zeolitas con relaciones molares Si/Al entre 1-5. En 1967, Barrer^[77] fue el primero en utilizar ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas, observando que la cantidad de ADE incorporada, determinaba la relación Si/Al. El motivo es que las cargas positivas que incorpora el ADE, deben ser compensadas por las cargas negativas aportadas por las especies AlO₂⁻. Esto supuso un gran avance en la síntesis de zeolitas, ya que la posibilidad de seleccionar entre múltiples moléculas

orgánicas podría estabilizar nuevas y diferentes estructuras. Así se obtuvieron nuevas zeolitas como la ZSM-5^[78] y ZSM-11^[79] al utilizar los cationes tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, respectivamente.

Generalmente, la molécula orgánica no sólo actúa como llenado de los poros de la zeolita, sino que será clave a la hora de determinar qué cantidad de elementos trivalentes se incorporan en la red, qué dimensiones tendrán los poros, o el volumen y forma de las cavidades internas de la zeolita generada. Todo ello dependerá del tamaño de la molécula, su morfología, su carga, su grado de hidrofobicidad, etc.^[80, 81] El ADE, además, incrementa la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico debido a las interacciones con la red zeolítica, que suelen ser sobre todo coulombicas y de Van der Waals. Aquí es donde reside el principal efecto director del ADE. El caso extremo de correlación estructural entre la forma y tamaño del ADE y la cavidad de la estructura, se conoce como efecto plantilla. El ejemplo clásico es la zeolita ZSM-18,^[11, 39, 82] cuya plantilla es el catión tris-pirrolidinio. El efecto plantilla, y por tanto, la especificidad de un ADE para dirigir hacia una estructura concreta, aumenta al pasar de moléculas orgánicas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.

El ADE no ha de interactuar fuertemente con el disolvente, pues afectaría al grado de incorporación del agente director de estructura a la zeolita que se está formando. Uno de los parámetros más importantes de los ADEs será una adecuada relación C/N, que estará relacionada con su hidrofobia/hidrofilia relativa. La forma y volumen del ADE son también parámetros importantes. La tendencia general en la síntesis de zeolitas promovía que ADEs pequeños y rígidos condujeran a estructuras con poro pequeño, ADEs lineales a zeolitas con canales monodireccionales, y ADEs ramificados a sistemas de canales tridireccionales.^[83-85]

Sin embargo, a pesar que durante mucho tiempo se ha creído que la rigidez conformacional era el parámetro más importante a la hora de determinar las características de los poros de la zeolita que cristaliza, en los últimos años se han venido utilizando especies orgánicas con elevada flexibilidad y densidad de carga. El uso de agentes directores de estructura orgánicos con estas características, han llevado al descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas con interesantes características estructurales, como en el caso de la ZSM-57,^[86] ITQ-22,^[64] e ITQ-24.^[63] Esta hipótesis

supone que un ADE flexible se acomodará para estabilizar al máximo la red que está creciendo o, en algunos casos, se dispondrá según distintas conformaciones para estabilizar más de una estructura.^[87-89]

En la presente tesis doctoral se realizarán diversos estudios, utilizando ADEs con distintas características. Se trabajará con ADEs flexibles con elevada densidad de carga, que dirigirá hacia distintas fases según se varían las condiciones del medio de reacción, y con otros ADEs más voluminosos y rígidos, que mostrarán una gran selectividad hacia una fase determinada. También se verá como pequeñas variaciones en la estructura de una familia de ADEs, confieren interesantes cambios de selectividad hacia una fase concreta.

1.1.4.3.5.- Temperatura de cristalización

La temperatura tiene una gran influencia en la síntesis de zeolitas, pudiendo controlar la velocidad de cristalización, así como el tipo de zeolita formada. Generalmente, las temperaturas de síntesis elevadas conducen hacia fases más densas. De todas formas, existen zeolitas que necesitan de una elevada temperatura que les permita superar la barrera energética de formación del núcleo de las correspondientes zeolitas. Evidentemente, no sólo la temperatura le permitirá superar la barrera energética, también influirá la utilización de especies precursoras más reactivas, así como el uso de cationes orgánicos específicos para la fase deseada. La velocidad a la que la mezcla de reacción llega a la temperatura de reacción será también un factor importante. Actualmente, se están desarrollando sistemas de calentamiento por microondas para la síntesis de zeolitas, ya que es la manera más rápida de alcanzar la temperatura deseada.^[90]

1.1.4.3.6.- Sembrado

El aumento de la velocidad de cristalización mediante la introducción de siembra fue estudiado por Kerr.^[91] Observó que el periodo de inducción puede reducirse para el caso de la zeolita A (LTA) al introducir una siembra de cristales de esta misma zeolita. Los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación preferenciales.^[92-94]

La introducción de siembra puede, a su vez, dirigir el tipo de zeolita obtenida, de manera que en ausencia de siembra se obtiene una fase completamente distinta.

1.1.4.3.7.- Tiempo de cristalización

La duración de la síntesis de zeolitas puede influir en la morfología y tamaño de los cristales, así como en la pureza de la zeolita obtenida. En efecto, las zeolitas son fases metaestables, de manera que un tiempo de síntesis corto puede conducir a una transformación parcial del gel en un tipo de zeolita, mientras que un tiempo demasiado largo puede producir la aparición de fases termodinámicamente más estables y no deseadas (como otras zeolitas o cuarzo).^[40]

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

1.2.1.- QUÍMICA COMBINATORIA: ORÍGENES

El inicio de la química combinatoria se encuentra en la industria farmacéutica en los años 80,^[95] donde se sintetizaron matrices de péptidos en paralelo. El siguiente paso cualitativo se produjo al automatizar y miniaturizar con éxito la síntesis en paralelo de matrices de moléculas candidatas y su ensayo de actividad biológica.^[96] En la década de los noventa, ya eran una realidad ^[97, 98] las primeras técnicas para producir bibliotecas de moléculas, así como las primeras técnicas informáticas para el control, gestión, almacenamiento y análisis de los datos generados. Durante esa década, la industria farmacéutica mediante un cambio en el modo de investigación, pasando de operar en serie a operar en paralelo, consiguió el desarrollo de nuevos fármacos gracias a la “química combinatoria”. Este transformación se produjo por la convergencia de distintas tecnologías: (i) sistemas informáticos: bases de datos, modelado molecular, software de control, análisis de resultados (data-mining); (ii) robótica y automática; (iii) micromecánica y microelectrónica; (iv) química.

1.2.2.- MOTIVACIÓN Y DEFINICIONES

Las crecientes presiones del sector privado para reducir tiempos y costes de producción, ha hecho que el sector industrial químico y de materiales invierta en tecnologías estratégicas. Por ello, se tiende a mejorar la productividad en I+D, con los objetivos de reducir los ciclos de desarrollo, aumentar la calidad reduciendo costes, y reducir el impacto ambiental. Una solución para mejorar la productividad es la investigación de alta capacidad, que tradicionalmente recibe los nombres anglosajones de *high-throughput experimentation* (HTE) o *high-throughput screening* (HTS).

Aunque en muchos casos se utiliza de forma indistinta *high-throughput* y combinatoria, en realidad son dos conceptos distintos. HT se refiere a la experimentación intensiva en paralelo, mientras que combinatoria se refiere fundamentalmente a un proceso de diseño de experimentos no basados en conocimiento previo. Puede llevarse a cabo una metodología de desarrollo ultra-rápido utilizando HT, sin utilizar combinatoria.

La investigación de alta capacidad se ha desarrollado debido a la convergencia de distintos campos tecnológicos, que ha permitido el progreso de técnicas que aceleren el descubrimiento de nuevos materiales. Esta metodología de investigación produce conjuntos de moléculas y materiales sólidos en períodos cortos de tiempo (horas-días), frente a los tiempos mayores (meses-años) acostumbrados para la metodología tradicional de investigación en serie. Nuevos materiales con propiedades químicas, ópticas y electrónicas han sido descubiertos utilizando este tipo de técnicas de investigación aceleradas.^[99-101]

1.2.3.- METODOLOGÍA HIGH-THROUGHPUT APLICADA A LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

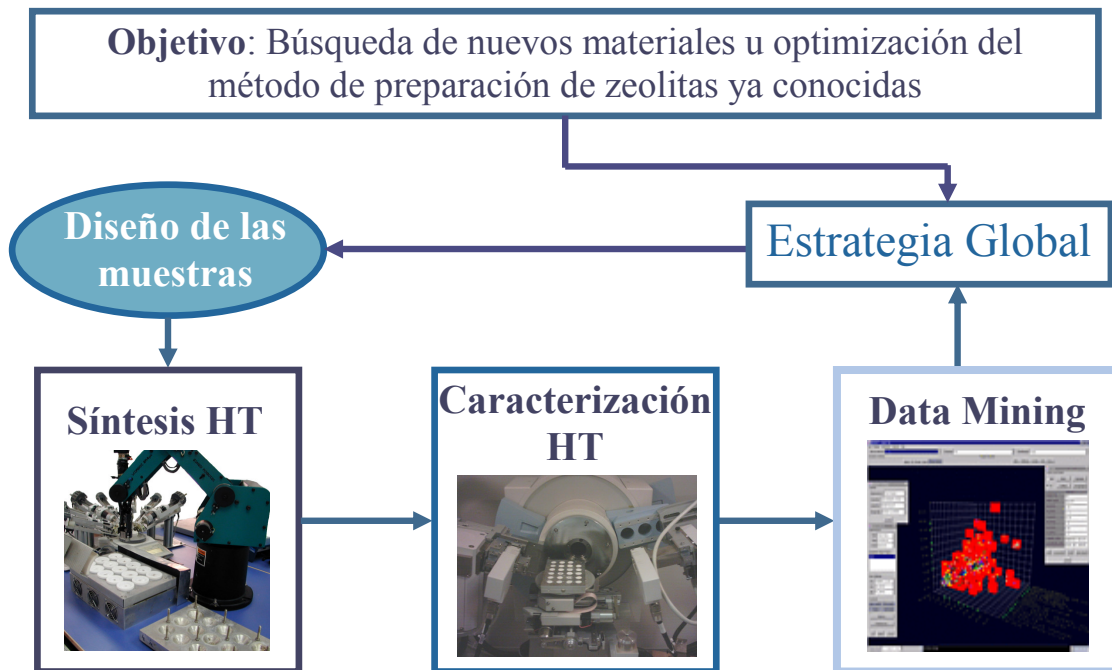
Como se ha visto anteriormente, en un proceso de síntesis de zeolitas existen un elevado número de factores que afectan a la cristalización de los materiales microporosos. Por tanto, la aplicación de técnicas de alta capacidad o *high-throughput* a la síntesis de zeolitas puede ayudar notoriamente en el proceso de investigación.

La química de alta capacidad se basa en tres pilares fundamentales, como son la paralelización, miniaturización y automatización. Aumentar el número de síntesis que se puedan realizar simultáneamente o en paralelo, permite aumentar el número de experimentos realizados en órdenes de magnitud. Con la miniaturización se consigue disminuir la escala de gramos a miligramos de muestra sintetizada, con el consiguiente ahorro en reactivos y productos de partida. Finalmente, con la automatización se consiguen realizar todas las tareas de un proceso de síntesis convencional de una forma automatizada, reduciendo la posibilidad de errores humanos. Con todos estos conceptos, se puede acelerar de una forma notable la investigación, pudiendo extraer una mayor información de los sistemas estudiados debido al aumento en el número de experimentos realizados.

1.2.3.1.- Objetivo y etapa de Diseño

La metodología de alta capacidad en un proceso de síntesis de zeolitas consta de distintas etapas (**Figura 1.6**). En la primera de ellas se debe fijar el objetivo de partida, que normalmente será la búsqueda de nuevos materiales, o bien optimizar el método de preparación de algún material conocido. Para llevar a cabo este objetivo, será muy importante todo el conocimiento previo (know-how) relacionado con nuestro problema o proceso.

Figura 1.6. Metodología de trabajo en un proceso de alta capacidad aplicado a la síntesis de zeolitas.



La etapa de Diseño consistirá predominantemente en la selección del número y disposición de los puntos experimentales que aporten la máxima información posible, así como la máxima probabilidad de encontrar la “mejor” de las configuraciones.^[102, 103] El diseño experimental se utiliza ampliamente para la mejora de rendimiento de los procesos, ahorrando tiempos y costes de desarrollo. Aporta además el conocimiento profundo de los procesos, generando herramientas eficaces de manejo de los mismos.

Para que un experimento se realice en la forma más eficiente,^[104] es necesario emplear métodos científicos en su desarrollo. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. La metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos sujetos a errores experimentales.

Aplicar este tipo de análisis a la síntesis de alta capacidad de zeolitas está empezando a ser muy importante. Expandir el número de experimentos realizados,

podría aportar poca novedad si estos son redundantes con el trabajo previo. De cualquier modo, hasta que no se comprenda mejor el mecanismo molecular en el proceso de síntesis de zeolitas, habrá que tener en cuenta, que fases nuevas pueden aparecer en regiones muy estrechas del espacio estudiado.

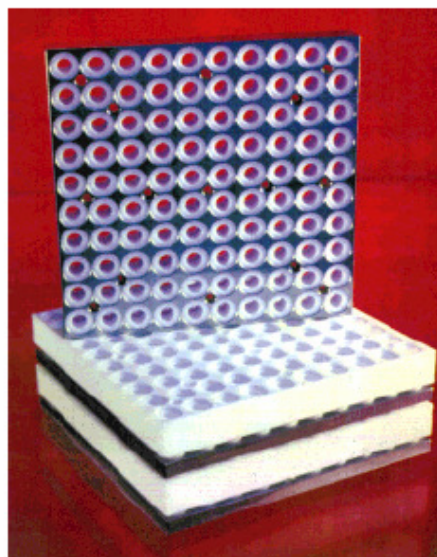
1.2.3.2.- Síntesis de zeolitas utilizando sistemas de alta capacidad

En la síntesis de alta capacidad se han descrito varios ejemplos de diseños ingenieriles en función de la cantidad de producto deseado. El cálculo se basa en la cantidad necesaria para su posterior caracterización y necesidades de almacenamiento. El objetivo es incrementar la paralelización al menos en un orden de magnitud, de manera que se mantenga el control sobre los parámetros físicos de la síntesis, así como en etapas posteriores: lavado, caracterización y manejo de todos los datos procedentes de la síntesis y la posterior caracterización.

En la literatura se han descrito pocos cristalizadores hidrotermales en paralelo.^[105-107] En cada uno de ellos, el multiautoclave (derivado de “múltiples autoclaves”) está basado en paredes o canales de Teflón.

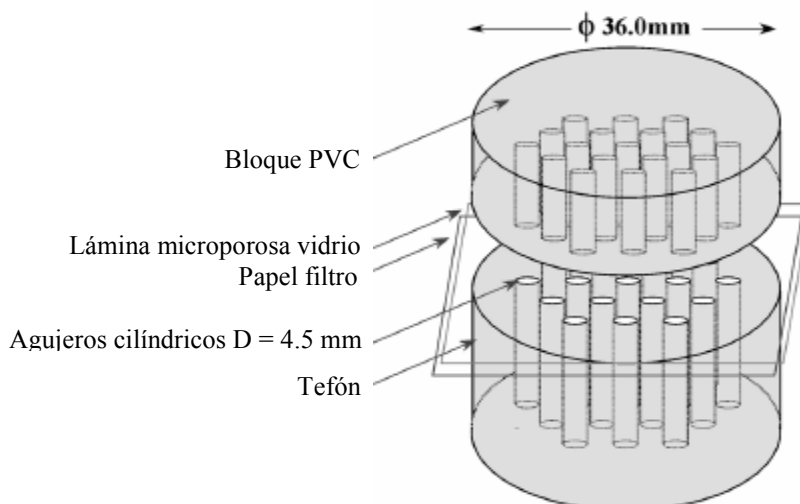
Akporiaye et al.^[105] describen una matriz de 10 x 10 canales cilíndricos con un volumen típico de 1 ml. en un bloque de Teflón (ver **Figura 1.7**). Se introducen alícuotas de seis precursores distintos en los canales cilíndricos mediante un robot de dispensación líquida Tecan,^[108] y las mezclas resultantes se agitan mediante un agitador mecánico externo. El sellado de los multiautoclaves se realiza con una lámina de Teflón, cerrándose tanto por arriba como por abajo, con dos láminas de acero. Este método de sellado, permite realizar síntesis hasta temperaturas de 200°C. Con un volumen de reacción próximo a 0.5 ml., los rendimientos de productos esperados estarán en el rango de 10-50 mg, los cuales son suficientes para los 1-10 mg usados en las medidas analíticas de DRX.

Figura 1.7. Vista del multiautoclave propuesto por Akporiaye et al.^[105] para la síntesis de zeolitas.



Choi et al.^[106] utilizan volúmenes menores de reactor, entre 400 y 700 μl ., en canales cilíndricos realizados en bloques de Teflón (**Figura 1.8**), acomodando cerca de 150-300 μl . de reactivos líquidos y generando aproximadamente 35 mg de producto. El sellado superior se realiza con hojas de Teflón, y es efectivo hasta 160°C. La dosificación de los precursores líquidos se efectúa con un robot dispensador de líquidos desarrollado en su laboratorio. La mezcla de los reactivos se realiza mediante una agitación vigorosa.

Figura 1.8. Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Choi et al.^[106]



Klein et al. trabajan con volúmenes un orden de magnitud menores.^[107] El bloque multiautoclave también es de Teflón, con canales cilíndricos de 6 μ l. de volumen. El volumen de reactivo líquido utilizado es de 2 μ l. con unos rendimientos teóricos de 150 μ g. Las disoluciones se añaden mediante un dispensador de líquidos comercial. El sellado se realiza con un bloque de Teflón, resistiendo temperaturas cercanas a 200°C.

Figura 1.9. Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Klein et al.^[107]

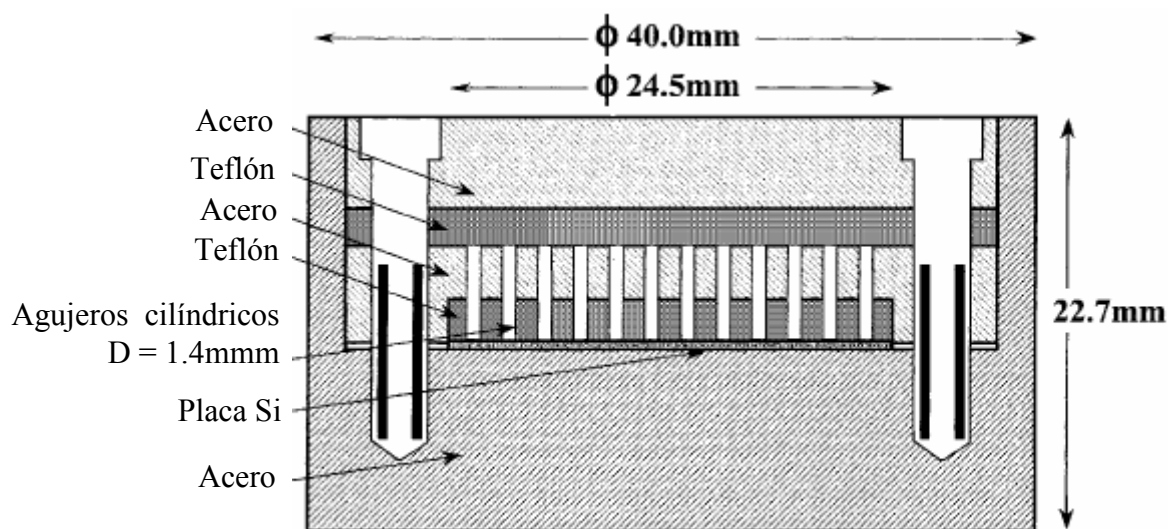
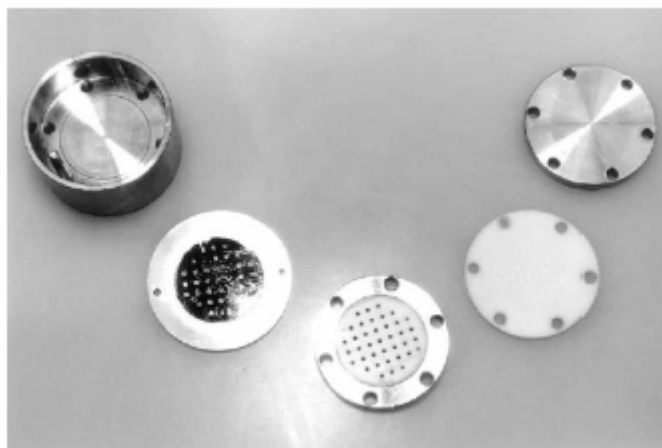


Figura 1.10. Fotografía de los componentes del multiautoclave con capacidad para 39 síntesis en paralelo diseñado por Klein et al.^[107]



Ha de tenerse en cuenta que trabajar con volúmenes de síntesis en el rango de los $\mu\text{l.}$, puede suponer importantes complicaciones, como las que se encuentran detalladas en la **Tabla 1.3**.

Tabla 1.3. *Consideraciones asociadas a trabajar con volúmenes de síntesis hidrotermal < 10 $\mu\text{l.}$*

Inhomogeneidades en las mezclas precursoras
Dispensado de volúmenes de fluidos con distintas viscosidades y presiones de vapor en cantidades de $\mu\text{l.}$
Mezclado de las disoluciones iniciales o de los geles
Mezclado de los contenidos del multiautoclave bajo condiciones de reacción
Pérdidas por evaporación
Degradación oxidativa, tales como en los aditivos orgánicos
Contaminación por restos o ataque químico a los componentes del multiautoclave

En todos los multiautoclaves descritos hasta el momento, la dosificación de reactivos se realiza mediante adiciones volumétricas por equipos automatizados dispensadores de líquidos. Además, el volumen de los reactores se ha reducido al máximo, mostrando los problemas descritos en la **Tabla 1.3**.

En los últimos años, han aparecido dos nuevos diseños de multiautoclaves, los cuales no presentan volúmenes de reactores tan reducidos, disminuyendo así los problemas asociados al trabajar con cantidades de $\mu\text{l.}$ Por un lado, el diseño descrito por Caremans et al,^[109] que consta de un multiautoclave que permite la realización de 15 síntesis individuales (**Figura 1.11**), 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 de síntesis se preparan con un robot comercial. Por otro lado, el realizado por el Instituto de Tecnología Química (ITQ),^[110] que permite la preparación de 15 síntesis en paralelo, con un volumen de reacción máximo de 3 ml. Además, en este diseño se pueden realizar adiciones de precursores sólidos en el gel de síntesis,

necesarios en muchos procesos de preparación de zeolitas. Este sistema robotizado se encuentra ampliamente detallado en el Capítulo 3 de la presente tesis doctoral.

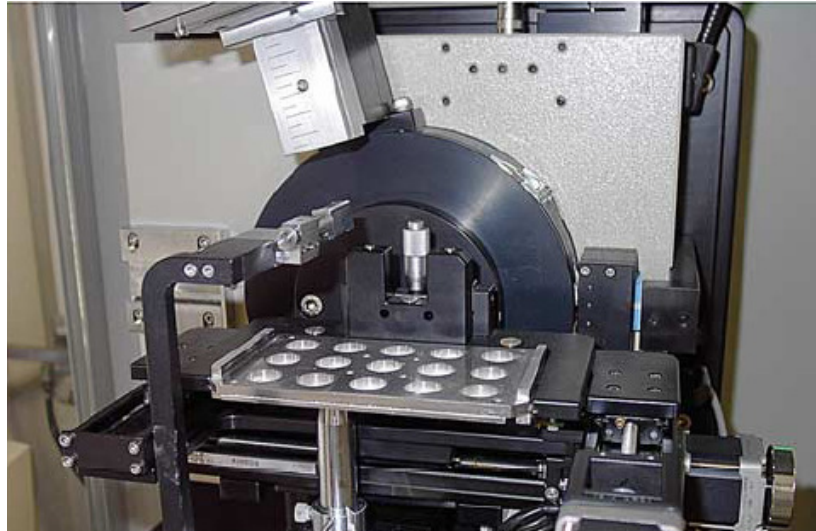
Figura 1.11. Fotografía que muestra el multiautoclave diseñado por Caremans et al.,^[109] con capacidad para quince síntesis en paralelo.



1.2.3.3.- Caracterización

Los detalles ingenieriles del equipamiento de síntesis vienen determinadas por los requisitos del método o métodos de caracterización. Cuando el objetivo, como es el caso de la síntesis de zeolitas, es la identificación de las fases cristalinas presentes en el estudio realizado, la caracterización primaria adecuada es la técnica de difracción de rayos X. Realizar las medidas de difracción de rayos X en un equipo convencional de difracción en polvo, puede ser un formidable cuello de botella. La alternativa más atractiva es realizar la caracterización en un soporte que pueda introducirse en una plataforma X-Y-Z en el difractómetro. Para un primer estudio, son adecuados tiempos de acumulación pequeños, permitiendo comprobar rápidamente si existe una o más fases cristalinas en la muestra estudiada. Sin embargo, se necesitarán tiempos de acumulación mayores para un detallado análisis de fases.

Figura 1.12. Fotografía que muestra la caracterización de muestras por DRX en una plataforma X-Y-Z utilizada por Caremans et al.^[109]



1.2.3.4.- Tratamiento de datos

Tradicionalmente, el procesado y extracción de conocimiento de los datos experimentales (datos de síntesis y de caracterización) se lleva a cabo por los investigadores, empleando experiencias previas o conocimientos teóricos para establecer relaciones entre esos datos y para proceder al diseño de experimentos posteriores.

Distintas técnicas de data-mining (minería de datos) se han aplicado con éxito en el campo de la química y la bioquímica.^[111, 112] Estas técnicas no necesitan ninguna hipótesis de partida, debido a que pueden encontrar patrones y relaciones ocultas entre los distintos datos experimentales, siendo su objetivo final el extraer conocimiento de grandes cantidades de información.

Las técnicas de tratamiento de datos permiten construir de manera automática un modelo abstracto, que permite trabajar con grandes cantidades de datos y variables predictivas sin ningún inconveniente. Ejemplo de estas técnicas son: árboles de decisión, modelos de agrupamiento-clasificación ("clustering"), métodos estadísticos

(regresiones multivariable), inducción de reglas, reglas de decisión, redes neuronales, etc. Entre las técnicas de data-mining, las utilizadas más comúnmente son las siguientes:

- Árboles de decisión: Estructura arbórea que representa un conjunto de decisiones. Esas decisiones generan reglas para la clasificación de un conjunto de datos.
- Algoritmos genéticos: 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 Charles Darwin.
- Redes Neuronales Artificiales: Son sistemas matemáticos complejos capaces de entender la correlación entre múltiples entradas y salidas. De este modo, las redes neuronales son capaces de predecir la respuesta a una determinada salida si previamente han sido sometidas a un entrenamiento con datos disponibles. Recientemente se han aplicado con éxito en el modelado y diseño de catalizadores sólidos.^[113-116]

1.3.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El campo de la síntesis de materiales microporosos presenta un gran interés en ciertos sectores industriales, sobre todo químicos. A pesar que son muchas las zeolitas sintetizadas en el laboratorio (más de 170 estructuras están reconocidas por la IZA), la búsqueda de nuevos materiales que presenten unas características estructurales adecuadas para determinados procesos, o la mejora de las propiedades de materiales ya conocidos, sigue siendo un gran desafío desde el punto de vista de la investigación.

Como ya se ha comentado, existen muchos trabajos donde se ha intentado racionalizar la síntesis de zeolitas. Sin embargo, muchas veces el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas puede ocurrir en una región muy limitada. Por ello, la aplicación de nuevas técnicas de alta capacidad en sustitución de las técnicas tradicionales de síntesis seguro será de gran importancia en la síntesis de zeolitas,

debido a que la aplicación de estudios sistemáticos basados en conocimiento previo servirá para explorar más exhaustivamente los sistemas estudiados.

A pesar de la potencialidad que presenta a priori la síntesis “high-throughput” de zeolitas, en los inicios de la presente tesis doctoral, todavía no se estaba invirtiendo en potenciar la síntesis de alta capacidad. Las causas principales eran la necesidad de una fuerte inversión económica en equipos, junto a una fuerte inversión temporal en formación de personal capaz de desarrollar y trabajar con este tipo de herramientas, sin tener la certeza que la apuesta fuese acertada.

Por este motivo, hace unos años el ITQ empezó un proyecto interno, apostando por el desarrollo de una línea de síntesis de materiales a través de técnicas de alta capacidad. El trabajo realizado en la presente tesis doctoral, se encuentra enmarcado en dicho proyecto del ITQ.

En la actualidad, grandes empresas, sobre todo petroquímicas, están invirtiendo cantidades ingentes de dinero para desarrollar grandes líneas de investigación de alta capacidad en la síntesis de materiales en sus centros de I+D.^[117, 118]

Referencias bibliográficas:

- [1] R. M. Barrer, *Hidrotermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [3] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [4] J. Weikamp, W. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer, **1999**.
- [5] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, “*Atlas of Zeolite Framework Types*” 5th revised edition, Elsevier, **2001**.
- [6] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [7] R. B. LaPierre, A. C. Rohrman Jr, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **1985**, 5, 346.
- [8] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* **1978**, 272, 437.
- [9] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman Jr, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites* **1988**, 8, 446.
- [10] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5972.
- [11] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, 247, 1319.
- [12] W. M. Meier, *Z. Kristallogr.* **1961**, 115, 439.
- [13] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus Jr, M. E. Davis, *Nature* **1996**, 381, 295.
- [14] B. Marler, N. Dehnhostel, H. H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *J. Incl. Phenom.* **1986**, 4, 339.
- [15] B. Umansky, J. Engelhardt, W. K. Hall, *J. Catal.* **1991**, 127, 128.
- [16] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.* **1972**, 26, 218.
- [17] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [18] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, 59, 237.
- [19] E. M. Flanigen, in *Zeolites: Science and Technology, Vol. 80* (Eds.: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache), NATO ASI Series E, **1984**, p. 3.
- [20] E. G. Derouane, in *Intercalation Chemistry* (Eds.: M. S. Whittingham, A. J. Jacobsen), Academic Press, Nueva York, **1982**, p. 101.
- [21] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- [22] S. M. Csicsery, *J. Catal.* **1971**, 23, 124.
- [23] B. Adair, C. Chen, K. Wan, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, 7, 261.
- [24] A. Corma, A. Martínez, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 137.
- [25] M. J. Climent, A. Corma, A. Veltý, M. Susarte, *J. Catal.* **2000**, 196, 345.
- [26] A. Corma, L. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, 412, 423.
- [27] A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. L. Jordá, M. E. Domine, F. Rey, *Chem. Commun.* **1999**, 9, 779.
- [28] F. Baumann, S. Wieland, Patente Europea 1136442, **2001**.
- [29] C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Adv. Synt. Cat.* **2004**, 346, 1758.
- [30] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and sons, Nueva York, **1974**.
- [31] T. L. Thomas, U.S. Patent 3033641, **1962**.
- [32] V. Ramamurthy, D. R. Corbin, P. F. Eaton, *Chem. Commun.* **1989**, 1213.

- [33] D. H. Olson, G. D. Stucky, J. C. Vartuli, U.S. Patent 5364797, **1994**.
- [34] G. A. Orzin, A. Kuperman, A. Stein, *Adv. Mater.* **1989**, 28, 359.
- [35] M. E. Tess, J. A. Cox, *J. Pharmaceut. Biomed.* **1999**, 19, 55.
- [36] R. D. Miller, *Science* **1999**, 286, 421.
- [37] K. J. Balkus Jr, I. Bresinska, S. Kowalak, S. Young, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser. Proc.* **1991**, 223, 225.
- [38] R. M. Milton, U.S. Patent 2882243, **1959**.
- [39] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [40] R. J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 19, 3133.
- [41] R. M. Barrer, J. W. Buynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- [42] E. M. Flanigen, D. W. Breck, *137th Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio*, **1960**.
- [43] J.-L. Guth, H. Kessler, in *Catalysis and zeolites* (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer-Verlag, Berlin, **1999**, p. 1.
- [44] D. P. Serrano, R. van Grieken, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2391.
- [45] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647.
- [46] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 82, 1.
- [47] A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 304.
- [48] G. Sankar, J. M. Thomas, *Topics Catal.* **1999**, 8, 1.
- [49] J. A. Rabo, in *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, Vol. 352* (Eds.: E. G. Derouane, C. Naccache, F. R. Ribeiro), NATO ASI series, **1992**, p. 3.
- [50] K. L. Geisinger, G. V. Gibbs, A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* **1985**, 11, 66.
- [51] I. Petrovic, A. Navrotsky, S. I. Zones, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1805.
- [52] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Camblor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10001.
- [53] P. M. Piccione, B. F. Woodfield, J. A. Boerio-Goates, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6025.
- [54] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3629.
- [55] L. A. Villaescusa, P. A. Barret, M. A. Camblor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1997.
- [56] S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 21, 199.
- [57] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, 337, 146.
- [58] A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4216.
- [59] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, **1984**.
- [60] M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2796.
- [61] L. A. Villaescusa, P. Lighfoot, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2002**, 19, 2220.
- [62] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 113, 2337.
- [63] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7820.
- [64] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jordá, J. Rius, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 493.
- [65] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Matéiz-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, 418, 514.
- [66] J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, 304, 990.

- [67] G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4722.
- [68] A. Thangaraj, R. Kumar, S. Sivasanker, *Zeolites* **1992**, *12*, 135.
- [69] J. S. Reddy, R. Kumar, *Zeolites* **1992**, *12*, 95.
- [70] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *8*, 589.
- [71] G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro, P. Pattison, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 143.
- [72] M. W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin, *Micropor. Mater.* **1996**, *6*, 195.
- [73] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11806.
- [74] S. Mintova, B. Stein, J. M. Reeder, T. Bein, in *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Zeolite and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Montpellier, France, **2001**, p. 11.
- [75] E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4073865, **1978**.
- [76] M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Topics Catal.* **1999**, *9*, 59.
- [77] R. M. Barrer, P. J. Denny, E. M. Flanigen, U.S. Patent 3306922, **1967**.
- [78] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, *271*, 512.
- [79] G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier, *Nature* **1978**, *275*, 119.
- [80] M. E. Davis, S. I. Zones, in *Synthesis of Porous Materials* (Eds.: M. L. Occelli, H. Kessler), Dekker, **1997**, p. 1.
- [81] Y. Kubota, M. M. Helnikamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 213.
- [82] K. D. Schmitt, G. J. Kennedy, *Zeolites* **1994**, *14*, 635.
- [83] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclus. Phenom.* **1995**, *21*, 47.
- [84] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42.
- [85] G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7024.
- [86] J. L. Schlenker, J. B. Higgins, E. W. Valyocsik, *Zeolites* **1990**, *10*, 293.
- [87] T. Takewaki, L. Beck, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 197.
- [88] B. Han, S. Lee, C. Shin, P. A. Cox, S. Hong, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 477.
- [89] S. Lee, C. Shin, D. Yang, S. Ahn, I. Nam, S. B. Hon, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *68*, 97.
- [90] R. Szostak, *Molecular sieves*, Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- [91] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1047.
- [92] L.-Y. Hou, R. W. Thompson, *Zeolites* **1989**, *9*, 526.
- [93] R. D. Edelman, D. V. Kudalkar, *Zeolites* **1989**, *9*, 492.
- [94] L. Gora, R. W. Thompson, *Zeolites* **1995**, *15*, 526.
- [95] R. Frank, W. Heikens, G. Heisterberg-Moutsis, H. Blöcker, *Nucl. Acid. Res.* **1983**, *11*, 4365.
- [96] A. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *37*, 487.
- [97] R. A. Houghten, C. Pinilla, S. E. Blondelle, J. R. Appel, C. T. Dooley, J. H. Cuervo, *Nature* **1991**, *354*, 84.
- [98] K. Lam, S. Salmon, E. Hersh, V. Hruby, W. Kazmierski, R. Knapp, *Nature* **1991**, *354*, 82.
- [99] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2495.

- [100] X. D. Xiang, X. D. Sun, G. Briceño, Y. L. Lou, K. A. Wang, H. Y. Chang, W. G. Wallacefreedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 265, 1738.
- [101] J. Holmgren, D. Bem, M. Bricker, R. Gillespie, G. Lewis, D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2001**, 135, 461.
- [102] I. M. Chaiken, K. D. Janda, *Molecular Diversity Combinatorial Chemistry: Libraries and Drug Discovery*, ACS Symposium Series, Washington DC, **1996**.
- [103] P. Gund, *The use of informatics and automation remove bottlenecks in drug discovery*, vol. 3, **1999**.
- [104] M. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Wiley, **1997**.
- [105] D. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 609.
- [106] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2891.
- [107] J. Klein, C. W. Lehman, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 37, 3369.
- [108] http://www.tecan.ch/tec_main_miniprep.htm.
- [109] T. P. Caremans, C. E. A. Kirschhock, P. Verlooy, J. S. Paul, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 90, 62.
- [110] M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 78, 73.
- [111] K. Wang, L. Wang, Q. Yuan, S. Luo, J. Yao, S. Yuan, C. Zheng, J. Brandt, *J. Mol. Graph. Model.* **2001**, 19, 427.
- [112] P. Gedeck, P. Willett, *Cur. Op. Chem. Bio.* **2001**, 5, 389.
- [113] T. Hattori, S. Kito, *Cat. Today* **1995**, 23, 347.
- [114] K. Huang, F. Q. Chen, D. W. Lü, *Appl. Catal.* **2001**, 219, 61.
- [115] J. M. Serra, A. Corma, A. Chica, E. Argente, V. Botti, *Cat. Today* **2003**, 81, 393.
- [116] J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Appl. Catal.* **2003**, 254, 133.
- [117] M. C. Kerby, T. M. Degnan, D. O. Marler, J. S. Beck, *Cat. Today* **2005**, 104, 55.
- [118] G. J. Lewis, *Charge density mismatch approach to zeolite synthesis and its application to combinatorial exploratory zeolite synthesis*, *Abstracts of Papers, 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, USA, Marzo 26-30, 2006*.

Capítulo 2.

OBJETIVOS

El principal objetivo de la presente tesis doctoral es crear una nueva metodología de trabajo en la síntesis de materiales microporosos mediante el uso de técnicas de alta capacidad. Como se ha descrito en la introducción, el uso de este tipo de herramientas es muy reciente en el área de materiales, y por tanto, la aplicación de las mismas para el desarrollo de nuevos materiales de interés está en su etapa primera. Pasar de cantidades medidas en gramos a miligramos, junto a un cambio en el uso reactivos que se adecuen al sistema automatizado desarrollado, así como la metodología de trabajo, supone por sí sólo una pequeña revolución en la forma de preparación de zeolitas.

Una vez desarrollada y comprobada la metodología de trabajo, se procederá a explotar el sistema de síntesis de alta capacidad, con el fin de descubrir nuevos materiales microporosos o mejorar las condiciones de preparación de los ya conocidos. En la síntesis de las zeolitas existen innumerables factores que pueden dirigir hacia la formación de unas fases u otras. Entre ellos cabe destacar la naturaleza de la molécula orgánica que actúa como agente director de estructura orgánico (pudiéndose tratar de moléculas rígidas o flexibles, monocatiónicas o multicatiónicas), la introducción de otros elementos tetravalentes distintos al silicio (como puede ser la presencia de Ge ó Ti), la presencia de elementos trivalentes que introducen cargas negativas en la red (como Al ó B), el agente mineralizante utilizado en la síntesis (pudiéndose trabajar en medio OH⁻ y medio F⁻), así como la concentración de los geles. En la presente tesis doctoral, se intentará estudiar y racionalizar mediante el uso de técnicas de alta capacidad, el efecto director de los distintos factores expuestos con anterioridad, que afectan de una manera directa en la preparación de zeolitas.

Finalmente, el uso de las técnicas de alta capacidad genera una gran cantidad de datos, que habrá que tratar mediante la utilización de técnicas de tratamiento de datos. En la parte final de la tesis, se desarrollarán técnicas novedosas de tratamiento de datos en la síntesis de materiales, tanto a nivel de modelado de los datos, como de visualización y clasificación de los mismos.

Capítulo 3.
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

3.1.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El sistema robotizado de alta capacidad que se ha utilizado en el desarrollo de la presente tesis doctoral ha sido diseñado y confeccionado íntegramente en el Instituto de Tecnología Química. El dispositivo en su conjunto recibe el nombre de sistema robotizado CRO. Esencialmente consiste en un brazo articulado, que permite la movilidad de las fundas de teflón o viales (recipientes donde tendrá lugar la preparación de los geles, y la posterior cristalización de los materiales en condiciones hidrotermales) a lo largo del sistema, con una estación de agitación/evaporación y otra de dosificación. En definitiva, con la utilización del presente dispositivo, se pueden realizar todas las tareas necesarias en un proceso de síntesis de zeolitas tradicional, pero de una forma automatizada y en paralelo, pudiéndose realizar hasta 15 preparaciones de materiales simultáneamente.

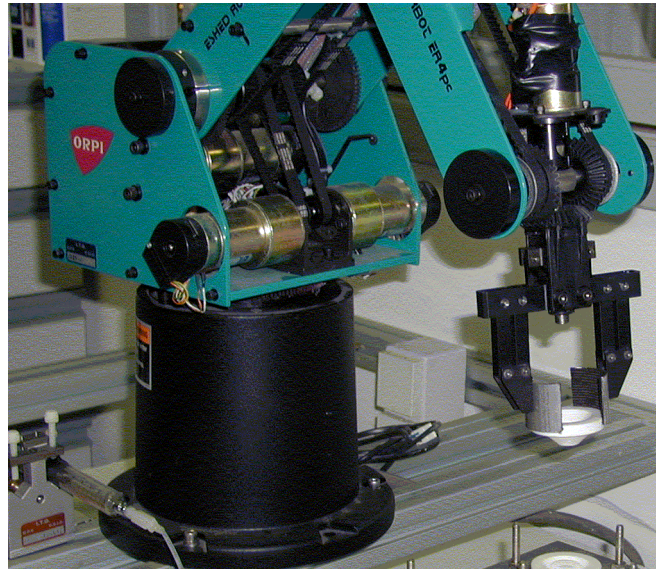
A continuación se describe con más detalle cada uno de los componentes que integran el sistema robotizado.

3.1.1.- BRAZO ROBOTIZADO Y ESTACIONES

El equipo se compone de un brazo robotizado y estaciones que permiten realizar distintas operaciones a lo largo del proceso de síntesis:

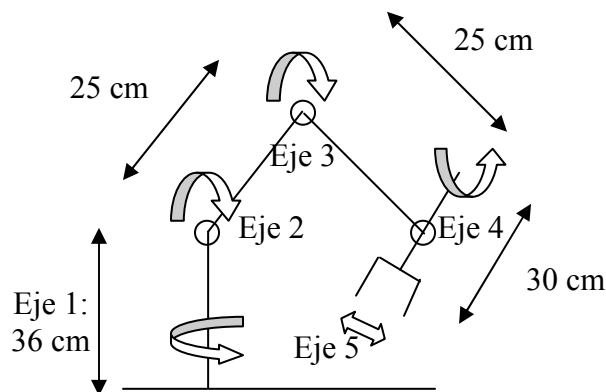
- **BRAZO ROBOTIZADO:** Consiste en un brazo articulado comercial, de Eshed Robotec, modelo SCORBOT-ER 4pc. Este brazo permite transportar distintos recipientes de una estación a otra del sistema, así como realizar el trasvase de distintos líquidos o sólidos entre recipientes. Este sistema se muestra en la fotografía de la **Figura 3.1.**

Figura 3.1. Fotografía del brazo robotizado utilizado en el sistema.



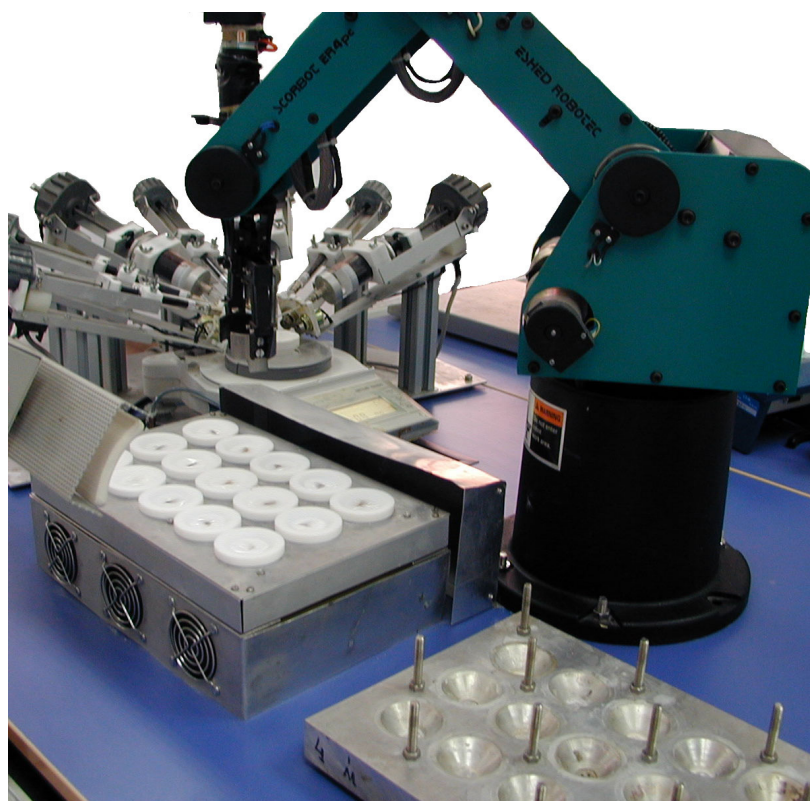
En la **Figura 3.2**, se observa un diagrama del brazo robotizado, en el cual se reflejan los movimientos que puede realizar, junto a las dimensiones del mismo. El brazo articulado SCORBOT-ER 4pc presenta una articulación vertical, con cinco articulaciones independientes. Con la pinza adjunta, el robot tiene seis grados de libertad. Este diseño permite al brazo orientarse arbitrariamente dentro de un gran espacio de trabajo.

Figura 3.2. Diagrama del brazo robotizado, indicando los movimientos y sus dimensiones.



- **ESTACIÓN DE PARTIDA:** Gradilla donde están situados inicialmente los viales y donde, una vez alcanzada la composición de gel deseada, se depositan los viales de teflón. Dicha estación consiste en un bloque de aluminio, y representa el soporte del multiautoclave que se introducirá en el horno para la preparación de los materiales. Presenta quince huecos para la colocación de las distintas fundas de teflón, y el bloque se cubrirá con una lámina de teflón, que hace de material sellante de los viales, y otra lámina de acero. En la fotografía de la **Figura 3.3** se observa claramente la disposición del sistema.

Figura 3.3. Imagen que muestra la disposición del sistema robotizado.



- **ESTACIÓN DE AGITACIÓN / EVAPORACIÓN:** En esta estación se puede agitar la mezcla reactiva (geles en formación) mediante agitación magnética. Permite el control independiente del movimiento rotatorio de un agitador magnético teflonado en el interior de cada uno de los viales. En la **Figura 3.4** se observa la estación de agitación.

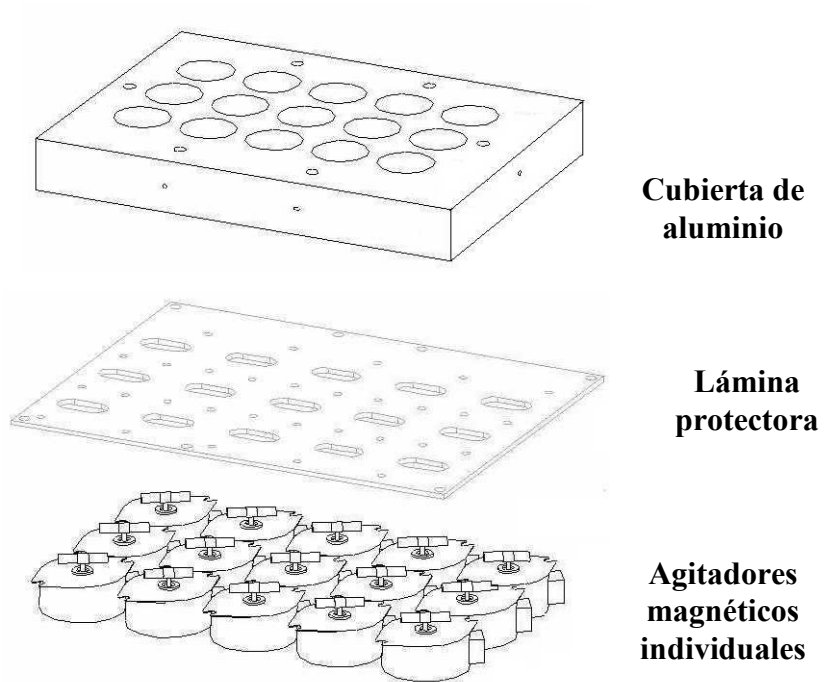
Del mismo modo, esta estación permite evaporar disolventes (generalmente agua) de los geles, hasta alcanzar la composición deseada. Para acelerar la evaporación, se ha instalado una lámpara de infrarrojos que aporta el calor suficiente para que la evaporación se produzca de una forma más eficiente, sin producir efectos negativos en el resto de los componentes del gel durante su preparación. A su vez, se hace pasar una corriente de aire con flujo paralelo a la superficie de la estación, generada por los motores de la parte electrónica de la propia estación de agitación. Para ello, se ha puesto un deflector, con el objetivo que esa corriente de aire convectivo se dirija directamente sobre los viales que están evaporando. Tanto la lámpara como el deflector se observan en la **Figura 3.3** y **Figura 3.4**.

Figura 3.4. Imagen de la estación agitación/evaporación.



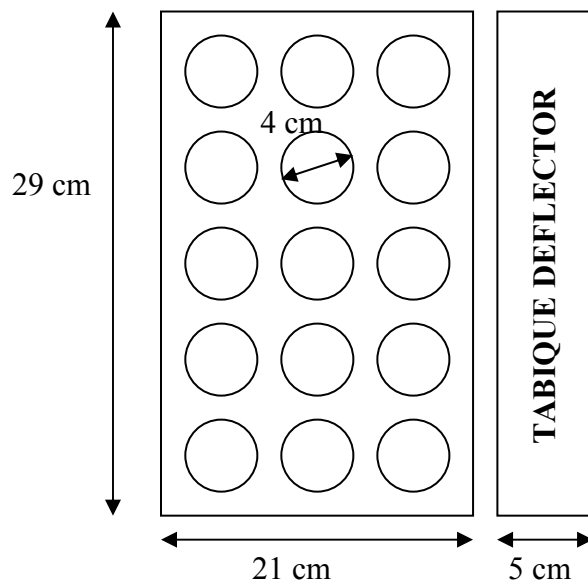
Esta estación está formada por varias capas. Una primera está constituida por quince agitadores magnéticos individuales, presentando a continuación una lámina protectora de plástico, y finalmente la cubierta de aluminio, que actúa como soporte para los viales. Estas distintas capas se muestran en la **Figura 3.5**.

Figura 3.5. Elementos que conforman la estación de agitación/evaporación.



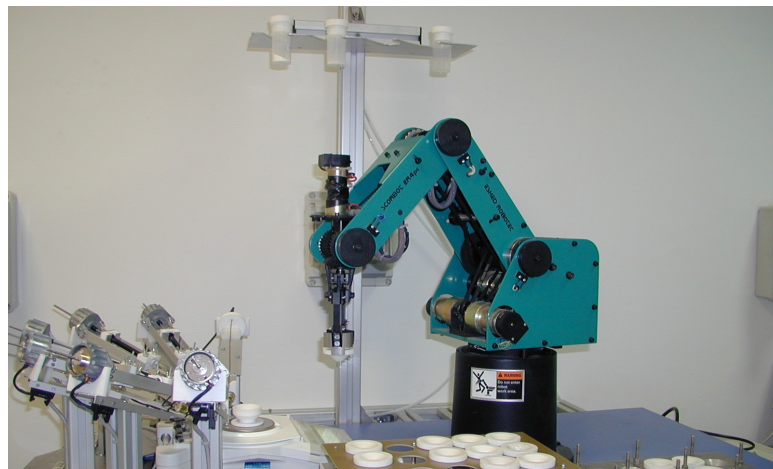
Las dimensiones de la estación de agitación/evaporación se muestran en la **Figura 3.6.**

Figura 3.6. Esquema con las dimensiones de la estación agitación/evaporación.



- **ESTACIÓN DE SÓLIDOS:** Está situada justo encima del brazo robotizado. Para alcanzar esta estación, el brazo se levanta verticalmente hasta llegar a los recipientes especiales que contienen los distintos sólidos. Estos recipientes son de plástico, con unas tapas especiales de teflón agujereadas, para que la dosificación de los sólidos sea correcta. Presenta una capacidad para cuatro recipientes de sólidos. En la **Figura 3.7**, se puede observar la estación de sólidos (parte superior).

Figura 3.7. Representación en la que se observa la estación de sólidos (parte superior).



En la **Figura 3.8** y **Figura 3.9**, se observa cómo se lleva a cabo la dosificación de los sólidos con el brazo robotizado. El brazo coge el recipiente que contiene el sólido deseado, se acerca a la balanza, y empieza a girar mientras va añadiendo el sólido hasta alcanzar el peso deseado. La dosificación la realiza gracias a dos tipos de movimientos que realiza conjunta y lentamente, uno giratorio y otro descendente.

Figura 3.8. Vista general del brazo robotizado mientras realiza la dosificación de un sólido.

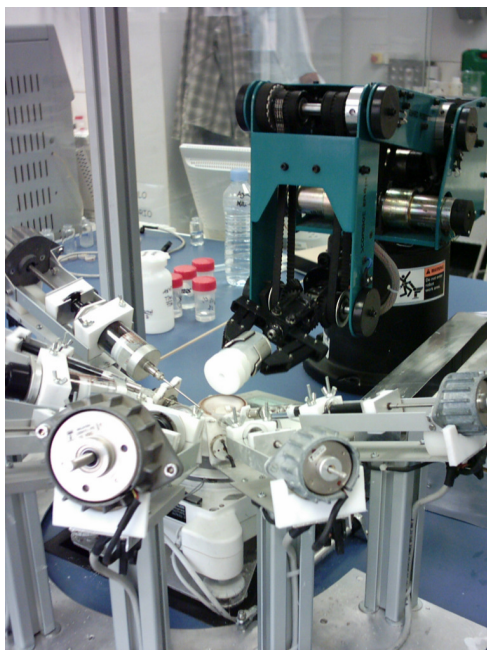
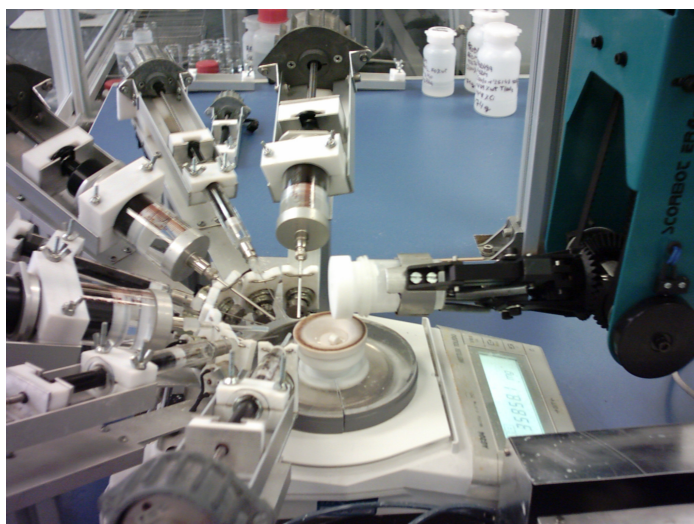


Figura 3.9. Vista específica de la estación de pesado mientras se realiza la dosificación de un sólido.

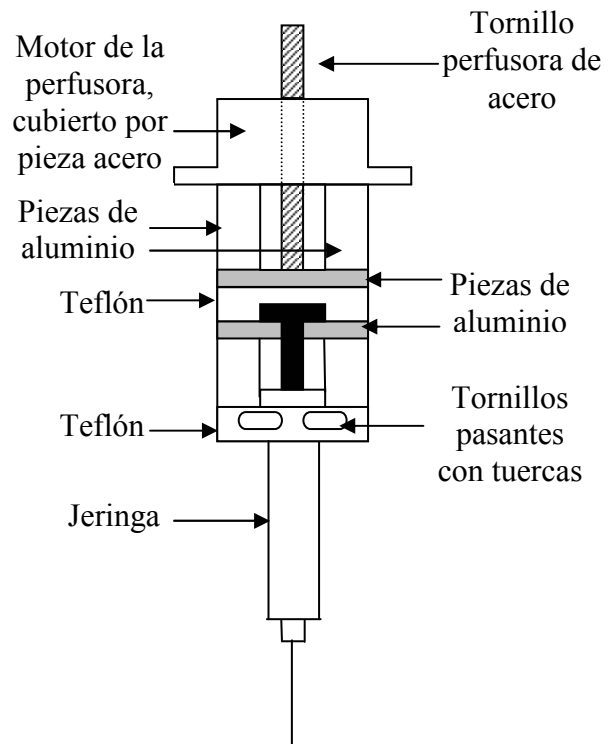


- **ESTACIÓN DE PESADO / DOSIFICACIÓN DE LÍQUIDOS:** Consta de una balanza analítica y de bombas perfusoras que contienen las distintas jeringas con los reactivos líquidos. La balanza es analítica, con precisión de un miligramo, y se le ha

acoplado una pieza de teflón especial, de forma que es posible depositar firmemente los viales.

Los medios para la dosificación de líquidos están constituidos por siete bombas perfusoras que contienen las jeringas con las disoluciones necesarias para la síntesis. Las perfusoras son de dos tipos, grandes o pequeñas, según las jeringas tengan una capacidad de 50 ó 5 ml. En la siguiente fotografía se pueden observar ambos tipos (**Figura 3.10-A**), junto con un diagrama de las mismas indicando materiales que las forman (**Figura 3.10-B**). En la parte inferior presentan un motor descompensado, que ejercerá un efecto vibrador en la punta de las agujas para evitar que se queden gotas en las mismas. Para dosificar cualquier disolución, se mueven todas las perfusoras hacia la balanza mediante un pistón de aire comprimido, y sólo dosifica aquella que contiene el líquido deseado.

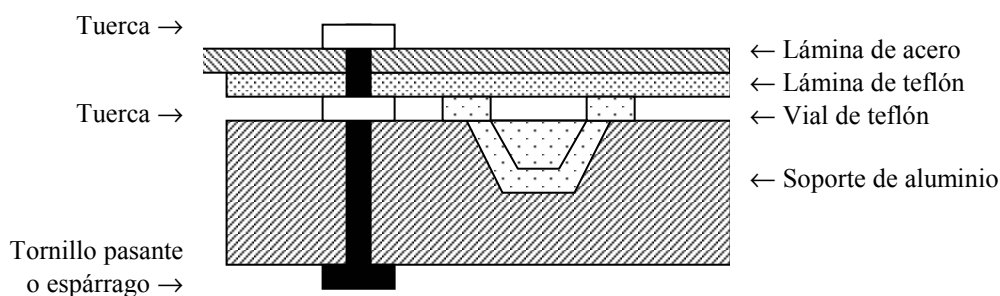
Figura 3.10. A) Fotografía de los dos tipos de perfusoras, tanto para jeringas de 5 ml., como para jeringas de 50 ml. B) Esquema de la perfusora, indicando los materiales que la conforman.



3.1.2.- MULTIAUTOCLAVE

El multiautoclave consiste en un conjunto de recipientes (autoclaves) de un material inerte capaz de aguantar presión y temperaturas de hasta 200°C. Los recipientes o viales son de teflón, con un volumen aproximado de 3,5 ml. Estos viales están depositados sobre un soporte de aluminio, y se sellan con una lámina o plancha de teflón. Finalmente, otra lámina o plancha de acero ayuda a que el sellado sea completo, y que el multiautoclave pueda ser agitado en el horno, sin perder las mezclas acuosas presentes en el interior de los viales. En la **Figura 3.11** se muestra un diagrama lateral seccionado del multiautoclave.

Figura 3.11. Detalle parcial lateral del multiautoclave.

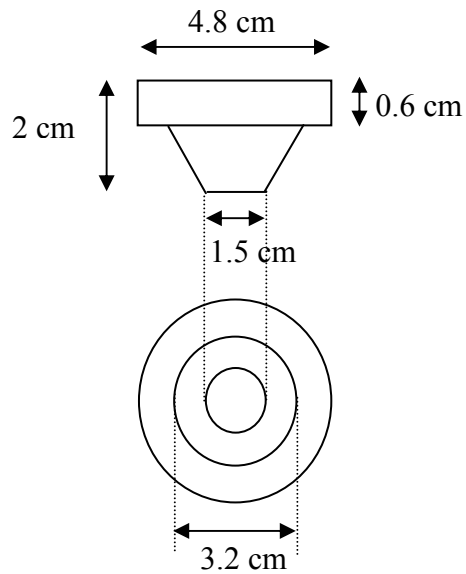


Como se ha comentado, el multiautoclave consta de varias partes, que se describirán por separado:

- La primera es el **soporte** de los viales, que es la estación de partida. Está hecho de aluminio, y tiene unas dimensiones de **21 x 29 x 3 cm**. Presenta quince huecos para depositar los viales con un diámetro externo de **4 cm.**, que están distribuidos en 3 columnas y 5 filas. Tiene doce tornillos pasantes, que permitirán sellar los viales una vez finalizada la etapa de dosificación y evaporación.

- Los **viales de teflón** tienen forma de plato, con un volumen efectivo de aproximadamente 3.5 ml. Las dimensiones de los viales se muestran en la **Figura 3.12**.

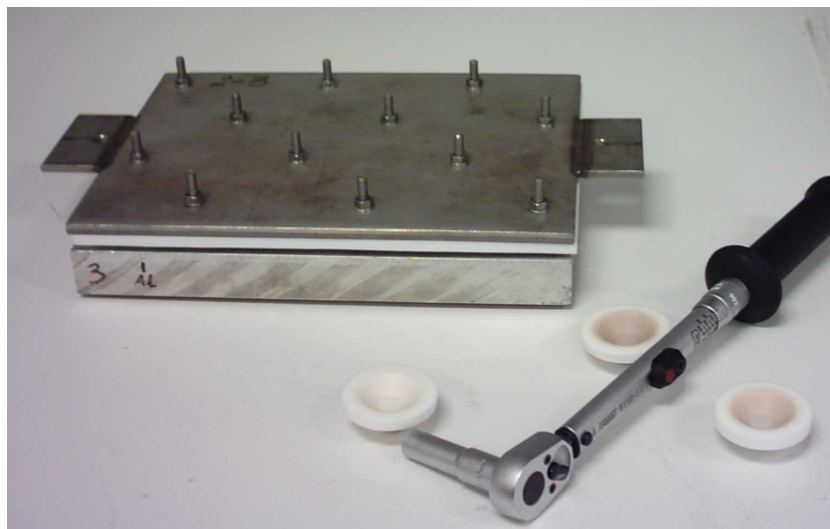
Figura 3.12. Esquema de una funda de teflón con sus dimensiones.



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

- Finalmente, encima de la lámina de teflón, se coloca una **lámina de acero** para evitar las fugas de los viales. Las dimensiones de la lámina son **21 x 29 x 0.5 cm**. Una vez puestas las dos láminas, la de teflón y la de acero, a los doce tornillos que están fijados en el soporte, se les añade unas arandelas de presión y se enroscan unas tuercas con un par determinado de 12 N.m., para evitar que se suelten las láminas en el horno y que haya fugas. Con un par de presión más pequeño aparecen fugas en los autoclaves, mientras que con un par de presión mayor se deforman los viales. En la **Figura 3.13**, se observa el multiautoclave completo.

Figura 3.13. Fotografía del multiautoclave completo.



3.2.- SÍNTESIS

3.2.1.- AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

Los agentes directores de estructura (ADE) utilizados en la síntesis de los materiales que se detallan a lo largo de la presente tesis doctoral son cationes tetraalquilamonios cuaternarios, y se sintetizan por alquilación de la amina correspondiente con un haluro orgánico (yoduro o bromuro). Se utilizan en forma de hidróxido, tras intercambio del haluro empleando una resina de intercambio aniónico.

3.2.1.1.- Método de síntesis

Todos los productos fueron caracterizados por análisis elemental de C, H y N y por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C para comprobar que es el producto deseado y que no contiene impurezas. Posteriormente, el haluro de amonio cuaternario se intercambia a hidróxido empleando una resina de intercambio aniónico directo, Amberlite IRN-78 (Supelco) como fuente de aniones hidróxidos.

El intercambio se realiza disolviendo 30 miliequivalentes del haluro correspondiente en 50 g. de agua milliQ y añadiendo 40 g. de resina. Se deja en agitación toda la noche, se filtra, se lava la resina, y la disolución obtenida se valora con ácido clorhídrico 0.1 N utilizando fenoftaleína como indicador. El grado de intercambio es siempre superior al 90%.

A continuación se describen ejemplos típicos de síntesis de estos compuestos orgánicos. En la **Figura 3.14** se muestran diferentes moléculas orgánicas utilizadas en la presente tesis doctoral. Todas ellas fueron sintetizadas por el Dr. Ángel Cantín.

Figura 3.14. *Compuestos orgánicos utilizados en la presente tesis doctoral.*

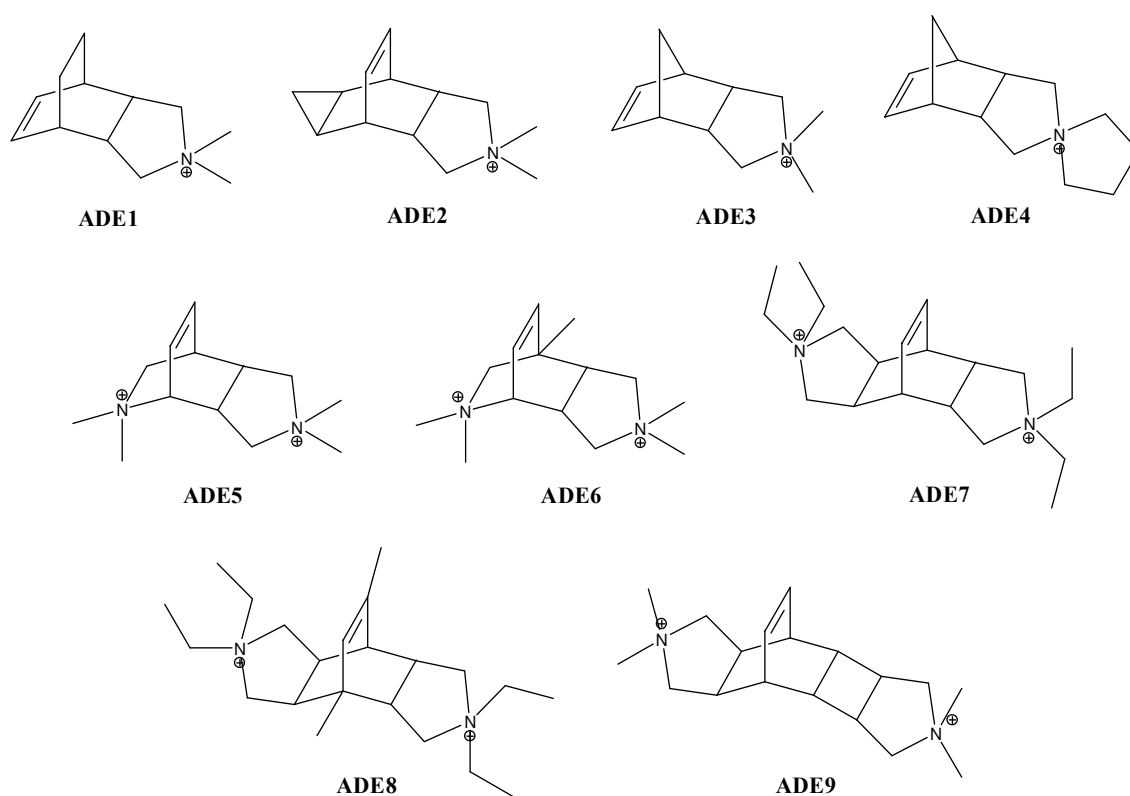


Tabla 3.1. Nombre de los compuestos orgánicos representados en la Figura 3.14.

<i>ADE</i>	<i>Nombre</i>
ADE1	4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undec-8-enilo
ADE2	4,4-dimetil-4-azoniatretaciclo[5.3.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,10}]dodec-11-enilo
ADE3	4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-enilo
ADE4	4,4-tetrametilen-4-azoniatriciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-enilo
ADE5	4,4,8,8-tetrametil-4,8-diazoniaticiclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undec-10-enilo
ADE6	1,4,4,8,8-pentametil-4,8-diazoniaticiclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undec-10-enilo
ADE7	4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniaticiclo[5.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tetradec-13-enilo
ADE8	1,13-dimetil-4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniaticiclo[5.5.2.0 ^{2,6} .0 ^{8,12}]tetradec-13-enilo
ADE9	4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0 ^{2,8} .0 ^{3,7} .0 ^{10,14}]hexadec-15-enilo

- Síntesis de ADE1, ADE2, ADE3 y ADE4:

Materiales de partida para la síntesis de los agentes directores de estructura:

ADE1: 1,3-Ciclohexadieno y maleimida o N-metilmaleimida.

ADE2: Cicloheptatrieno y N-metilmaleimida.

ADE3: Ciclopentadieno destilado a partir de dicitopentadieno y N-metilmaleimida.

ADE4: Ciclopentadieno destilado a partir de dicitopentadieno y maleimida.

Síntesis de los aductos Diels-Alder: Una disolución en tolueno (350 ml.) del correspondiente dieno (103 mmol) y maleimida o N-metilmaleimida (103 mmol) se mantiene a reflujo durante 4 días. Después de enfriar, el precipitado resultante se filtra y lava con hexano para obtener el producto Diels-Alder.

Reducción de los aductos Diels-Alder: A una suspensión de LiAlH_4 (127 mmol) en éter dietílico anhidro o tetrahydrofurano (250 ml.), se añade lentamente el aducto Diels-Alder (51 mmol) en atmósfera de N_2 a 0°C . Cuando finaliza la adición, la mezcla se mantiene en agitación a reflujo, y posteriormente a temperatura ambiente durante toda la noche. Entonces, se para la reacción por adición de H_2O (10 ml.), disolución acuosa al 15% de NaOH (10 ml.) y agua destilada (10 ml.). Después de 30 minutos en agitación a temperatura ambiente, la disolución se lava y se extrae con éter dietílico. La combinación de extractos orgánicos se lava con salmuera, se seca y se concentra hasta sequedad, proporcionando el correspondiente producto reducido (89%).

Alquilación de las aminas:

A) Primer procedimiento al utilizar la maleimida: A una disolución de la amina (33.5 mmol) en MeOH (85 ml.) se añade KHCO_3 (0.5 mol) y CH_3I (1.7 mol). La mezcla se mantiene en agitación durante 7 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lava con CH_2Cl_2 . Después de evaporar, el sólido resultante se recrystaliza con Hexano- CH_2Cl_2 , obteniendo la sal cuaternaria deseada. No obstante, la utilización de KHCO_3 para deprotonar la amina secundaria durante su cuaternización, necesita de un lavado exhaustivo del producto final para evitar la presencia de potasio.

B) Segundo procedimiento al utilizar N-metilmaleimida: A una disolución de la amina (33.5 mmol) en éter dietílico (85 ml.) se añade CH_3I (670 mmol). La mezcla se mantiene en agitación durante 7 días a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se lava con éter dietílico obteniendo la sal cuaternaria deseada.

Alquilación de las aminas secundarias con 1,4-dibromobutano (ADE4): A una mezcla de 1,4-dibromobutano (45 mmol) con una disolución de NaOH 1.5 M, se añade gota a gota la amina secundaria (45 mmol) a 100°C . La mezcla se agita durante 3 horas. Posteriormente, se añade una disolución de NaOH al 40%, y se extrae con CH_2Cl_2 . La combinación de extractos orgánicos se seca sobre MgSO_4 y se concentra hasta sequedad proporcionando el correspondiente producto (65%).

- Síntesis de ADE5 y ADE6:

Materiales de partida para la síntesis de los agentes directores de estructura:

ADE5: N-metil-2-piridona y N-metilmaleimida.

ADE6: 1,3-Dimetil-2-piridona y N-metilmaleimida. [1,3-Dimetil-2-piridona se prepara según la literatura (J. Org. Chem., 1984, 49, 5109) a partir de clorhidrato de aerocolina como sigue: Una suspensión de clorhidrato de aerocolina (0.026 mol) en n-butanol (50 ml) se trata con terbutóxido de potasio (0.053 mol) y se agita a reflujo durante 48 h bajo atmósfera de argón. La mezcla, una vez enfriada, se trata con ácido clorhídrico concentrado (2 ml.) y se agita durante una noche. La suspensión resultante se diluye con éter (150 ml.) y se filtra. La torta obtenida al filtrar se lava con éter (50 ml.). La mezcla del filtrado y lavado se separa en un rotavapor a 70 °C con vacío. El líquido amarillo pálido residual es 1,3-dimetil-2-piridona (0.022 mol, 86% de rendimiento)].

Síntesis de los aductos Diels-Alder: Una disolución en tolueno (250 ml.) del correspondiente dieno (103 mmol) y N-metilmaleimida (103 mmol) se mantiene a reflujo durante 5 días. Después de enfriar, el disolvente se elimina en un rotavapor obteniéndose las imidolactonas deseadas.

Reducción de las imidolactonas: A una suspensión de LiAlH_4 (298 mmol) en THF anhidro (250 ml.), se añade lentamente la correspondiente imidolactona (60 mmol) en atmósfera de N_2 a 0°C. Cuando finaliza la adición, la mezcla se mantiene en agitación a reflujo durante 5 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche. Entonces, se para la reacción por adición de H_2O (10 ml.), disolución acuosa al 15% de NaOH (10 ml.) y agua destilada (10 ml.). Después de 30 minutos en agitación a temperatura ambiente, la disolución se lava y se extrae con diclorometano. La combinación de extractos orgánicos se lava con salmuera, se seca y se concentra hasta sequedad, obteniéndose el correspondiente producto reducido (75%).

Alquilación de las diaminas: A una disolución de la diamina (33.5 mmol) en metanol (85 ml.) se añade CH_3I (1.7 mol). La mezcla se mantiene en agitación durante 7 días a temperatura ambiente. Después se concentra a vacío obteniendo la sal diamónica deseada (79%).

- Síntesis de ADE7 y ADE8:

Materiales de partida para la síntesis de los agentes directores de estructura:

ADE7: Dianhidrido biciclo[2.2.1]oct-7ene-2,3,5,6-tetracarboxílico.

ADE8: 4,6-Dimetil- α -pirona y anhídrido maleico.

Síntesis del aducto Diels-Alder a partir de 4,6-Dimetil- α -pirona y anhídrido maleico: Una disolución en tolueno (500 ml.) de 4,6-dimetil- α -pirona (161 mmol) y anhídrido maleico (322 mmol) se mantiene a reflujo durante 5 días. Después de enfriar, el precipitado se filtra y lava con hexano para dar el biciclodianhídrido (87%).

Aminación de los biciclodianhídridos: Los productos biciclodianhídrido (140 mmol) se disuelven en una disolución de etilamina (70% en agua) (400 ml.) y se mantiene en reflujo durante 3.5 días. Después de enfriar, el disolvente se elimina en un evaporador rotatorio proporcionando las diimidias deseadas.

Reducción de las diimidias: A una suspensión de LiAlH_4 (244 mmol) en THF anhidro (300 ml.), se añade lentamente la correspondiente diimida (49 mmol) en atmósfera de N_2 a 0°C . Cuando finaliza la adición, la mezcla se mantiene en agitación a reflujo durante 5 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche. Entonces, se para la reacción por adición de H_2O (10 ml.), disolución acuosa al 15% de NaOH (10 ml.) y agua destilada (10 ml.). Después de 30 minutos en agitación a temperatura ambiente, la disolución se lava, se concentra parcialmente en el rotavapor y, posteriormente, se extrae con diclorometano. La combinación de extractos orgánicos se lava con salmuera, se seca y se concentra hasta sequedad, proporcionando el correspondiente producto reducido (66%).

Alquilación de las diaminas: Sobre una disolución de la diamina (52 mmol) en metanol (70 ml.), se añade iodometano (642 mmol). La mezcla se mantiene en agitación durante 72 horas a temperatura ambiente y, posteriormente, se añade la misma cantidad de yoduro de metilo y se mantiene bajo agitación durante 72 horas. Entonces, el dicitión

orgánico se concentra a vacío y se precipita adicionando éter dietílico. El precipitado se filtra obteniendo 20.8 g (89%) del amonio dicuaternario como ioduro.

- Síntesis del ADE9:

Materiales de partida para la síntesis del agente director de estructura:

ADE9: N-metilmaleimida y benceno.

Cicloadición de N-metilmaleimida y benceno: Una disolución de N-metilmaleimida (108 mmol) en una mezcla de benceno (300 ml.), acetofenona (30 ml.) y acetona (84 ml.) se distribuye en 10 tubos Pyrex. Se pasa N₂ a través de las disoluciones durante 15 minutos y, posteriormente, se irradian bajo agitación con una lámpara de Hg de alta presión (200< λ <90 nm) durante 48 horas. El precipitado resultante se filtra a vacío, obteniéndose la diimida deseada (40%).

Reducción de las diimidias: A una suspensión de LiAlH₄ (244 mmol) en THF anhidro (300 ml.), se añade lentamente la correspondiente diimida (49 mmol) en atmósfera de N₂ a 0°C. Cuando finaliza la adición, la mezcla se mantiene en agitación a reflujo durante 5 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche. Entonces, se para la reacción por adición de H₂O (10 ml.), disolución acuosa al 15% de NaOH (10 ml.) y agua destilada (10 ml.). Después de 30 minutos en agitación a temperatura ambiente, la disolución se lava, se concentra parcialmente en el rotavapor, y se extrae con diclorometano. La combinación de extractos orgánicos se lava con salmuera, se seca y se concentra hasta sequedad, obteniéndose el correspondiente producto reducido (70%).

Alquilación de las diaminas: A una disolución de la diamina (33.5 mmol) en metanol (85 ml.) se añade CH₃I (1.7 mol). La mezcla se mantiene en agitación durante 7 días a temperatura ambiente. La mezcla se concentra a vacío obteniendo la sal diamónica deseada (79%).

3.2.2.- ZEOLITAS

3.2.2.1.- Reactivos empleados

Los reactivos empleados en la síntesis de los materiales que se describen en el presente trabajo, son los siguientes:

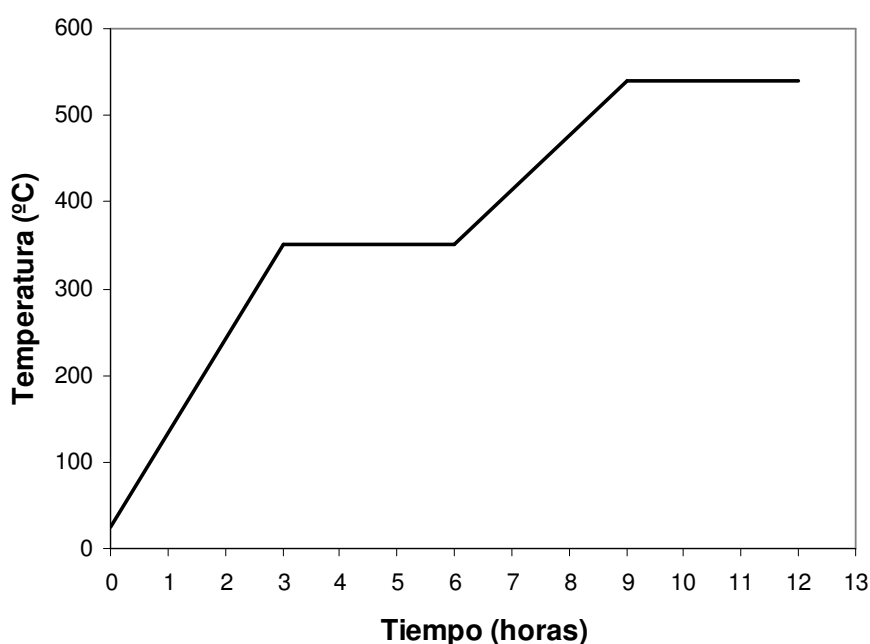
- Las disoluciones de los agentes directores de estructura obtenidos según se describe en el apartado anterior.
- Sílice coloidal (Ludox AS-40), Aldrich.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), (>98%), Merck.
- Aluminato sódico (56%Al₂O₃:37%Na₂O), Carlo Erba.
- Óxido de aluminio (Al₂O₃), Condea.
- Isopropóxido de aluminio (IPA), (99%), Aldrich.
- Óxido de germanio (GeO₂), Aldrich.
- Ácido bórico (H₃BO₃), (>99.5%), Merck.
- Tetraetóxido de titanio (IV), Alfa.
- H₂O milliQ (Millipore).
- Cloruro sódico (NaCl), (99.5%), Aldrich.
- Hidróxido de sodio (NaOH), (99.9%), Scharlau.
- Hidróxido de litio (LiOH.H₂O), (99.5%), Analar.
- Hidróxido de potasio (KOH), (85%), Merck.
- Ácido fluorhídrico (HF), (disolución valorada de ~48%), Aldrich.
- Fluoruro amónico (NH₄F), (98%), Aldrich.

3.2.2.2.- Condiciones de síntesis

A partir de los reactivos descritos, se prepararon geles cuya composición se describirá a continuación. Estos geles se preparan en el interior de fundas de teflón, que posteriormente se introducen en multiautoclaves de acero, donde se someten a calentamiento a la presión autógena del sistema. La cristalización se lleva a cabo entre 100 y 200°C, generalmente en un horno en estado estacionario, pudiendo llevarse a cabo también bajo agitación en un horno con gradilla móvil, donde los multiautoclaves rotan

a 60 rpm. Una vez transcurrido el tiempo necesario, los multiautoclaves se enfrían en un baño de agua. El contenido se filtra, se lava con agua desionizada y se seca a 100°C, obteniendo un producto sólido. El sólido obtenido se caracteriza por DRX. En algunos casos, las zeolitas se calcinan para realizar una caracterización más exhaustiva de la misma o un ensayo catalítico. En estos casos, la calcinación se realiza en mufla siguiendo las siguientes rampas de calentamiento descritas en la **Figura 3.15**:

Figura 3.15. Rampas de temperatura para la calcinación de las zeolitas preparadas.



Después de cada experimento, las fundas de teflón se lavan concienzudamente con agua y jabón. Seguidamente, se lavan con una disolución acuosa de HF al 10% para eliminar completamente los restos de sílice que pudieran quedar, y que pueden actuar como siembra accidental en experimentos posteriores. Finalmente, se vuelven a lavar y se enjuagan con agua desionizada.

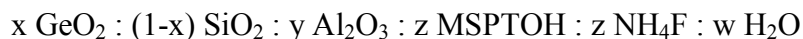
3.2.2.3.- Ejemplos de síntesis de los materiales estudiados

Los geles de síntesis se prepararon utilizando el sistema robotizado desarrollado en el ITQ compuesto por (i) un brazo robotizado (SCORBOT-ER 4pc), para el movimiento de los viales y el pesado de los sólidos (rango 20-1000 mg.); (ii) estación

de agitación, para la agitación de los geles, así como la evaporación del disolvente mediante calentamiento por IR; y (iii) estación de dosificación de líquidos, equipada con siete jeringas calibradas (rango 10-5000 mg.) accionadas mediante bombas perfusoras. La síntesis de los geles se lleva a cabo en el interior de viales de teflón con una capacidad de 3 ml. cada uno, que se introducen en un multiautoclave de acero con capacidad para 15 viales de teflón.

3.2.2.3.1.- Síntesis con N(16)-metilesparteinio como ADE

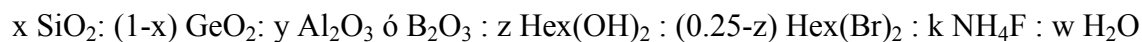
La composición del gel viene fijada por la variación de las siguientes relaciones molares, Al/(Si+Ge), MSPT⁺/(Si+Ge), F⁻/(Si+Ge) y Si/Ge, produciendo muestras con la fórmula general:



En una síntesis típica, se añaden por el sistema robotizado una disolución de hidróxido de N(16)-metil-esparteinio,^[1] Ludox AS-40, óxido de germanio, e isopropóxido de aluminio, y la mezcla se agita hasta homogenización. Entonces, se añade el fluoruro amónico y la mezcla se agita hasta que se alcanza la composición deseada. Finalmente, los viales de teflón se insertan en el multiautoclave y se introduce en una estufa a 175°C en estático. Una vez alcanzado el tiempo deseado de cristalización, los sólidos son filtrados y lavados en paralelo, y secados a 100°C. Las muestras se caracterizan mediante difracción de rayos X en polvo, utilizando un equipo de difracción multimuestra Phillips X'Pert con radiación CuK_α.

3.2.2.3.2.- Síntesis con hexametonio como ADE

El proceso de síntesis típico de las muestras en que se utiliza el hexametonio como ADE se detalla a continuación: ácido bórico o alúmina, junto al óxido de germanio, se disuelven en una disolución de bromuro de hexametonio (puro, Fluka) e hidróxido de hexametonio. Entonces, se añade la sílice coloidal, y finalmente, si es necesario, NH₄F. La composición final de los geles vendrá dada por la siguiente composición:



La cristalización se lleva a cabo en el interior de viales de Teflón (3 ml.), los cuales se insertan en un multiautoclave. Se introduce en una estufa a 175°C en

condiciones estáticas durante 14 días. Después de filtrar, lavar y secar las muestras, se caracterizan mediante DRX.

- Síntesis de la zeolita ITQ-33

Se disuelven 0.105 g de GeO_2 en 0.586 g de disolución de hidróxido de hexametonio (17.6%) y 0.239 g de disolución de bromuro de hexametonio (50%). Se añade 0.010 g de Al_2O_3 y 0.303 g de Ludox AS-40. Finalmente, se añade 0.332 g de disolución de fluoruro amónico (10%) y la mezcla se mantiene en agitación dejando evaporar hasta que la mezcla de reacción alcanza una composición final:

$0.67 \text{ SiO}_2 : 0.33 \text{ GeO}_2 : 0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.15 \text{ R(OH)}_2 : 0.10 \text{ R(Br)}_2 : 0.30 \text{ NH}_4\text{F} : 3 \text{ H}_2\text{O}$

donde R es hexametonio.

El gel se calienta a 175°C en estático durante 5 horas 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-33.

- Síntesis de la zeolita B-ITQ-24 sin germanio

Una síntesis típica de la zeolita B-ITQ-24 sin germanio se describe a continuación: 0.307 g de una disolución (5%) de ácido bórico (H_3BO_3) se mezcla con una disolución de hidróxido de hexametonio (18.84%). Entonces, se añade 0.458 g de Ludox AS-40, y al final, 0.558 g de una disolución de NH_4F (10%). La mezcla es mantenida en agitación hasta que el gel alcanza la composición deseada.

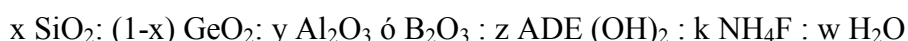
$\text{SiO}_2 : 0.04 \text{ B}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{ R(OH)}_2 : 0.5 \text{ NH}_4\text{F} : 3 \text{ H}_2\text{O}$

donde R es hexametonio.

Finalmente, 0.045 g de zeolita ITQ-24 se añaden al gel, y éste se calienta durante 14 días a 175°C .

3.2.2.3.3.- Síntesis utilizando los dicaciones 4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniatetraciclo[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-enilo (ADE7) y 1,13-dimetil-4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazoniatetraciclo[5.5.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-enilo (ADE8) como ADE

El proceso de síntesis típico utilizando ADE7 ó ADE8 es el siguiente: ácido bórico o alúmina junto a óxido de germanio, se disuelven en una disolución de hidróxido del amonio. Entonces, se añade la sílice coloidal y finalmente, si es necesario, NH₄F. La composición final de los geles vendrá dada por la siguiente composición:



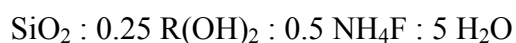
siendo ADE el agente director de estructura ADE7 ó ADE8.

La cristalización se lleva a cabo en el interior de viales de Teflón (3 ml.), insertados en un multiautoclave. Se introduce en una estufa a 175°C en condiciones estáticas durante 14 días. Después de filtrar, lavar y secar las muestras, se caracterizan mediante DRX.

- Síntesis de la zeolita ITQ-24 pura sílice

Una síntesis típica de la zeolita ITQ-24 se describe a continuación: 1.090 g de una disolución de hidróxido de ADE8 (21% peso) se mezcla con 0.376 g de Ludox AS-40 y 0.463 g de una disolución de NH₄F (10% peso). La mezcla se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la composición deseada. Finalmente, se añaden 0.012 g de cristales de ITQ-24.

La composición final del gel es la siguiente:



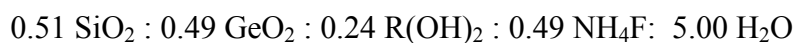
donde R es ADE8.

El gel se calienta a 175°C durante 14 días. El sólido se filtra, lava y seca a 100°C.

- Síntesis de la zeolita ITQ-37

Se disuelven 0.131 g de GeO₂ en 1.124 g de una disolución de hidróxido de ADE8 (20.3%). Se añade 0.195 g de Ludox AS-40 en la disolución anterior y, cuando el gel

está completamente homogéneo, se adiciona 0.466 g de una disolución de fluoruro amónico (10%), dejando la mezcla evaporar en agitación hasta alcanzar la composición final:



donde R es ADE8.

El gel se calienta durante 5 horas en autoclaves de acero con una funda interna de teflón a 175°C en estático. El sólido obtenido tras filtrar, lavar con agua destilada y secar a 100°C es ITQ-37.

3.2.2.3.4.- Síntesis utilizando el catión 4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-enilo (ADE1) como ADE

- Síntesis del polimorfo C pura sílice de la zeolita Beta (ITQ-17)

Una síntesis típica de polimorfo C de la zeolita Beta se describe a continuación: 0.449 g de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX AS-40) se añade a 1.400 g de una disolución acuosa de hidróxido de ADE1 (22.7%) y 0.219 g de una disolución de KOH (20%). A continuación, se añade 0.607 g de una disolución acuosa de fluoruro amónico (10%). El gel resultante se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:



Este gel se mantiene a 175°C durante 14 días. El sólido resultante se filtra, lava y seca a 100°C.

- Síntesis material enriquecido en BEB (relación BEA:BEB = 15:85)

Una síntesis típica del material enriquecido en polimorfo B de la zeolita Beta se describe a continuación: 0.295 g de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX AS-40) se añade a 3.824 g de una disolución acuosa de hidróxido de ADE1 (5.5%) y 0.150 g de una disolución de KOH (20%). A continuación, se añade 0.395 g una disolución acuosa de fluoruro amónico (10%). El gel resultante se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:



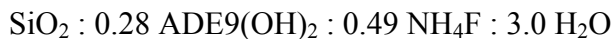
Este gel se mantiene a 175°C durante 14 días. El sólido resultante se filtra, lava y seca a 100°C.

3.2.2.3.5.- Síntesis utilizando el dicatión 4,4,11,11-tetrametil-4,11-diazoniapentaciclo[7.5.2.0^{2,8}.0^{3,7}.0^{10,14}]hexadec-15-enilo (ADE9) como ADE

- Síntesis del polimorfo C pura sílice de la zeolita Beta (ITQ-17)

Una síntesis típica de polimorfo C de la zeolita Beta se describe a continuación: 0.387 g de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX AS-40) se añade a 1.168 g de una disolución acuosa de hidróxido de ADE9 (16.4%). A continuación, se añade 0.471 g una disolución acuosa de fluoruro amónico (10%). El gel resultante se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada. Finalmente, se añaden 0.012 g de cristales de polimorfo C pura sílice.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:

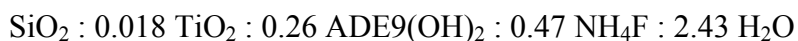


Este gel se mantiene a 175°C durante 14 días. El sólido resultante se filtra, lava y seca a 100°C.

- Síntesis de la zeolita Ti-ITQ-17

Una síntesis típica de Ti-ITQ-17 se describe a continuación: 0.499 g de una suspensión coloidal de sílice (LUDOX AS-40) se añade a 1.412 g de una disolución acuosa de hidróxido de ADE9 (16.4%). Entonces, se adicionan 0.014 g de etóxido de titanio. A continuación, se añade 0.576 g una disolución acuosa de fluoruro amónico (10%). El gel resultante se mantiene en agitación hasta que se evapora la cantidad de agua necesaria para alcanzar la relación deseada. Finalmente, se añaden 0.012 g de cristales de polimorfo C pura sílice.

La composición molar final del gel de síntesis es la siguiente:



Este gel se mantiene a 175°C durante 14 días. El sólido resultante se filtra, lava y seca a 100°C.

3.2.2.3.6.- Síntesis utilizando el catión tetraetilamonio (TEA) como ADE

Se estudió la composición molar del gel variando las siguientes relaciones molares: $\text{Na}^+(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{TEA}^+(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{OH}^-(\text{Si}+\text{Al})$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$, mientras la relación Si/Al se mantuvo fija.

La composición molar general de los geles de síntesis es la siguiente:



Los reactivos utilizados en la síntesis son hidróxido de tetraetilamonio (35%, Aldrich), bromuro de tetraetilamonio (98%, Aldrich), hidróxido de sodio (99.9%, Scharlau), cloruro de sodio (99.9%, Fluka), LUDOX (40%, Aldrich) y aluminato de sodio (puro, Carlo Erba). La cristalización se realiza a 140°C durante 24 horas en dinámico por rotación. Las muestras se lavan y centrifugan a 6000 rpm, y finalmente se secan a 100°C. Finalmente, las muestras se pesan y caracterizan por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo de difracción multimuestra Phillips X'Pert, empleando radiación $\text{CuK}\alpha$. La cristalinidad de la zeolita beta se calcula integrando el área de los picos de difracción entre 22° y 23°, normalizando dicho valor respecto a una muestra de referencia (CP806 de PQ).

3.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

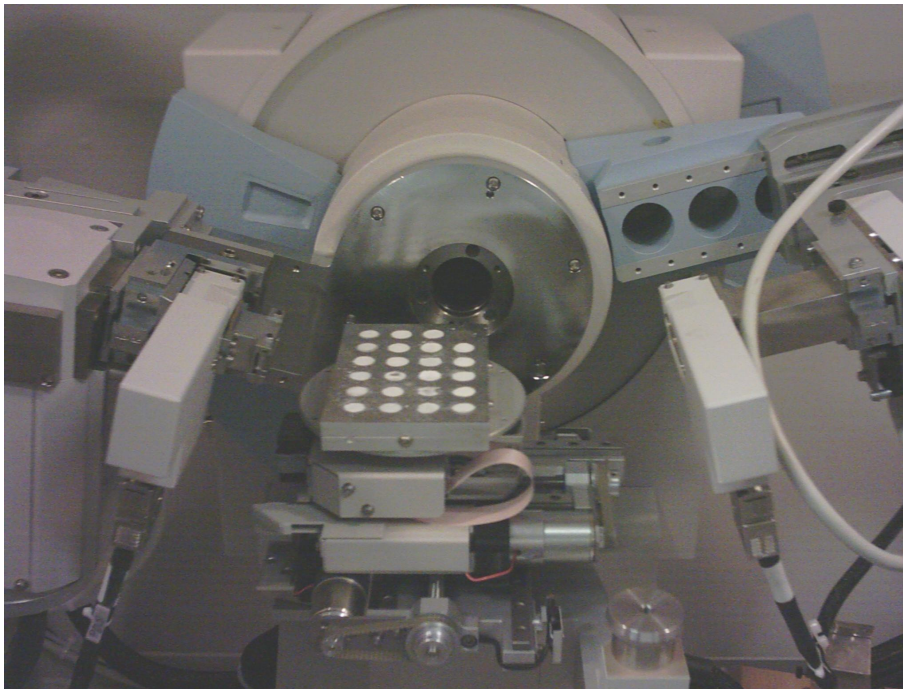
3.3.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica utilizada fundamentalmente para la identificación de las fases cristalinas estudiadas, ya que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron según el método de polvo en un difractómetro Philips modelo X'Pert de geometría Bragg-Brentano, equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu. El equipo de difracción posee una plataforma con movimiento en

los ejes X-Y-Z, de manera que se pueden preparar múltiples muestras en paralelo en una placa, que posteriormente se depositará sobre la plataforma móvil (**Figura 3.16**). Para un primer estudio se pueden emplear tiempos de acumulación pequeños, de manera que se puede comprobar rápidamente si una o más fases cristalinas están presentes. Para un detallado análisis de fases son necesarios tiempos de acumulación mayores.

Figura 3.16. Fotografía de la plataforma X-Y-Z del difractómetro, mostrando la preparación múltiple de muestras para la DRX en polvo.



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

Otro difractómetro de iguales características, pero equipado con una cámara de alta temperatura y alto vacío Anton Paar modelo HTK 16, permite estudiar la variación del difractograma de rayos X de algunos materiales al someterlos a tratamiento térmico,

determinando así la estabilidad térmica de estos materiales. En este equipo, los patrones de difracción de rayos X se midieron con una geometría Bragg-Brentano utilizando una rendija de divergencia fija ($1/16^\circ$), un goniómetro con una longitud de brazo de 240 mm., radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda=1.5406, 1.5441\text{\AA}$) y un detector X'Celerator. El voltaje del tubo y la corriente fueron 45 kV y 40 mA, respectivamente, mientras que el rango de medida (2θ) fue desde 3.0° hasta 75.0° , con un espaciado de $0.017^\circ(2\theta)$ y un tiempo de 1200 s por paso. En el caso de las muestras con germanio, las medidas se realizaron bajo flujo de He/O_2 en la cámara de reacción Anton Paar XRK-900 acoplada al difractómetro.

3.3.2.- ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico se realizó utilizando distintas técnicas. Aluminio, germanio y titanio se determinaron por espectroscopía de absorción atómica, boro por espectroscopía de emisión atómica ICP (“Inductively Coupled Plasma”), y sodio y potasio por emisión atómica de llama en un equipo SPECTRAA-10 plus de VARIAN. Para realizar las medidas es necesario disgregar las muestras, previamente calcinadas a 950°C , con HF y HNO_3 concentrados (1 ml. de cada uno en 50 ml. de disolución) y realizando el análisis en la disolución obtenida. El Si se determinó por diferencia en el contenido de óxidos. El contenido en flúor en las muestras sintetizadas en medio fluoruro, se determinó mediante un electrodo selectivo de fluoruro conectado a un analizador de iones de Mettler Toledo 355. El contenido de materia orgánica se midió por análisis elemental de C, H y N en un analizador Carlo Erba 1106.

3.3.3.- ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis termogravimétrico (ATG) determina los cambios de masa que sufre un material por calentamiento a temperatura programada, mientras que el análisis térmico diferencial (ATD) permite estudiar la naturaleza del proceso asociado a estas pérdidas, indicando si es endotérmico o exotérmico, así como su magnitud.

Las medidas se han efectuado entre 20 y 800°C , temperatura a la que generalmente se ha eliminado toda la materia orgánica ocluida en el interior, en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e, utilizando entre 5 y 10 miligramos de muestra.

La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y los experimentos se realizaron en corriente de aire, con un flujo de 20 ml/min.

3.3.4.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de gran importancia para el análisis de estructuras moleculares, ya que proporciona información sobre el entorno del átomo que resuena. El fundamento de esta técnica de caracterización se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con un campo magnético externo intenso, constante y uniforme. Esto produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de espín distinto de cero. La muestra se somete entonces a un campo magnético oscilante adicional, que se produce al pasar una corriente de radiofrecuencia. A ciertas frecuencias determinadas, los “imanes” nucleares resuenan con el campo al sufrir transiciones entre niveles de energía.

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

La información obtenida de un espectro de resonancia magnética nuclear consiste en desplazamientos químicos (desplazamiento relativo frente a una referencia, como tetrametilsilano para ^1H RMN, que se hace así independiente del campo) y en constantes de acoplamiento, J.

En el caso de líquidos, el rápido movimiento de las moléculas hace que las interacciones nucleares se promedien, con lo que se obtienen espectros de líneas finas. La espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C de líquidos se ha utilizado en este trabajo para caracterizar los agentes directores de estructura orgánicos sintetizados. Sin embargo, en sólidos estas líneas se ensanchan y se pierde resolución. Las principales interacciones que se producen son:^[2]

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

El principal problema de esta técnica de caracterización aplicada a sólidos es la anchura de las bandas obtenidas, debido principalmente a la interacción dipolar entre distintos núcleos, a interacciones cuadrupolares y anisotropías de desplazamiento químico.^[3, 4] Sin embargo, el giro de la muestra en un ángulo de $54^{\circ}44'$, *ángulo mágico*, respecto de la dirección del campo magnético externo aplicado (MAS-RMN)^[5-7] permite reducir la anchura de las líneas al eliminarse los efectos dipolares entre distintos núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, reduciéndose además con esta técnica las anisotropías del desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

Para mejorar la relación señal/ruido en aquellos espectros de núcleos con tiempos de relajación largos y poco abundantes, se ha recurrido a la polarización cruzada, generalmente de ^1H , (CP-RMN). La combinación de estas técnicas MAS y CP permite obtener una anchura de línea mínima y aumentar la sensibilidad en los espectros de RMN en sólidos. Además, la técnica de polarización cruzada, basada en interacciones dipolares heteronucleares, permite obtener información sobre la proximidad de los núcleos involucrados, de manera que la transferencia de polarización será más efectiva cuanto más próximos estén.

También se emplean otras técnicas como son la rotación de ángulo dinámico, la rotación doble, la resonancia magnético nuclear de campo cero o de nutación cuadrupolar. Recientemente se ha empezado a utilizar el RMN bidimensional aplicado a sólidos, que permite obtener información de la conectividad entre los distintos átomos. De este modo, es posible estudiar las conectividades Si-O-Si en zeolitas,^[8, 9] pero para ello hay que tener materiales enriquecidos en ^{29}Si .

Los núcleos más estudiados por resonancia magnética nuclear en zeolitas son ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{15}N , $^{69,71}\text{Ga}$, ^{11}B y ^{129}Xe , entre otros. Son muchas las aplicaciones de esta técnica en el estudio de zeolitas. Así, permite distinguir distintos entornos de Si,^[10] diferenciar las distintas posiciones cristalográficas,^[11, 12] llevar a cabo el seguimiento in-situ de reacciones catalíticas,^[13] determinar la relación Si/Al de la red,^[10] estudiar los procesos de desaluminización,^[14] caracterizar la sustitución isomórfica,^[15] estudiar las especies precursoras de las zeolitas en disolución,^[16] determinar la naturaleza de la materia orgánica ocluida en el interior...

Existe una correlación entre el desplazamiento químico de ^{29}Si y el número y tipo de átomos que estén coordinados tetraédricamente a un átomo de silicio a través de átomos de oxígeno puente.^[17, 18] Según esta correlación, es posible distinguir especies $\text{Si}(n\text{Al})$, donde n , que representa el número de átomos de Al en la segunda esfera de coordinación del átomo de silicio considerado, puede variar entre 0 y 4.

La posición de las bandas del espectro de RMN de ^{29}Si también proporciona información sobre los ángulos Si-O-T y longitudes de enlace Si-O. Así, se pueden distinguir posiciones cristalográficas no equivalentes, que pueden dar lugar a distintos desplazamientos químicos. Por otra parte, la sustitución isomórfica de Si ó Al por otros elementos en la red, da lugar a variaciones en el desplazamiento químico del ^{29}Si .

A partir del espectro de ^{27}Al es posible determinar la existencia de aluminio coordinado octaédricamente en la zeolita por la presencia de una línea cercana a 0 ppm, que se asigna a aluminio extrarred. El aluminio en coordinación tetraédrica aparece alrededor de 50-60 ppm de desplazamiento químico. Aunque se suele asociar la presencia de Al en coordinación tetraédrica a Al en red y las especies octaédricas a Al

extrarred, sería en principio posible encontrar Al extrarred en coordinación tetraédrica, y se ha postulado la existencia de Al de red en coordinación octaédrica.^[19]

Las medidas de RMN de ^{19}F , proporcionan información del entorno del anión en la red. Usualmente el F^- queda ocluido en la red, pudiéndose distinguir en el interior del tipo de caja en el que se encuentra, en función del desplazamiento químico. Por ejemplo, las señales a δ entre 0 y (-40) ppm en ITQ-17 se asocian a dobles anillos de cuatro miembros (DA4) con diferentes contenidos de germanio.

Las medidas de RMN de ^{29}Si , ^{13}C , ^1H , ^{27}Al y ^{19}F , se realizaron utilizando giro en ángulo mágico (MAS/RMN) a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400. Las condiciones particulares en las que se realizaron las medidas se resumen en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Condiciones generales de recogida de datos de los espectros de RMN de pulso simple.

Núcleo	Frecuencia (MHz)	Ángulo de pulso (rad)	Duración de pulso (μs)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de δ	Giro (KHz)
^{29}Si	79.5	$\pi/3$	6	40 ^a , 240 ^b	TMS	5
^{13}C	100.6	$\pi/4$	6	30	Adamantano	5
^{19}F	376.3	$\pi/2$	4.5	100	CFCl_3	25
^1H	400	$\pi/2$	4	5	D_2O	30
^{27}Al	104.2	$< \pi/12$	1	1.5	disol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1M	12

^a muestras calcinadas, ^b muestras originales

La razón para utilizar tiempos de relajación más largos en las muestras sin calcinar es que en estas no hay O_2 en los poros, que permite una relajación más rápida del ^{29}Si ^[20].

3.3.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se emplea para determinar la distribución de forma y tamaño de los cristales. Se puede utilizar para determinar impurezas o distintas fases.^[21, 22]

Las fotografías se realizaron en un microscopio JEOL6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva OXFORD INSTRUMENTS LINK-ISIS. El método de preparación consiste en dispersar la muestra sobre cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras, para asegurar un fino recubrimiento, y posteriormente metalizar la superficie con una fina capa de oro para el examen morfológico, y con carbono para el microanálisis.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas^[23] que, al interactuar con la muestra, dan lugar a una serie de fenómenos como son la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada, con una resolución de unos 5-15 nm.

3.3.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La aplicación de la espectroscopía infrarroja en la caracterización de zeolitas es generalizada, ya que proporciona información sobre características estructurales y ácido-base del material en función de la zona de frecuencias analizada. Según el tipo de información que se puede obtener, la zona del espectro estudiada ($4000-300\text{ cm}^{-1}$) se divide en tres.

- **Zona de $250\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$**

Las vibraciones que aparecen en esta zona, denominada habitualmente *zona de red*, suministran información sobre algunas propiedades estructurales del material. Numerosas zeolitas de estructura conocida han sido estudiadas por espectroscopía

infrarroja estableciéndose una correlación denominada FKS^[24, 25] (Flanigen, Khatami y Szymansky), que clasifican las vibraciones en esta zona en dos tipos:

- Vibraciones internas de unidades TO₄ insensibles a la estructura zeolítica.
- Vibraciones externas relacionadas con los enlaces entre los tetraedros y que son sensibles a la topología de red.

Tabla 3.3. *Asignación de las bandas de infrarrojo en la zona de red según la correlación FKS.^[24]*

Vibraciones internas de los tetraedros (cm ⁻¹)		Vibraciones externas de los tetraedros (cm ⁻¹)	
Tensión asimétrica	1150-950	Tensión asimétrica	1250-1050
Tensión simétrica	720-650	Tensión simétrica	750-820
Deformación de enlace T-O	500-420	Doble anillo	650-500
		Apertura de poro	300-420

Este tipo de vibraciones no se pueden asignar a grupos SiO₄ o AlO₄ específicos, o a enlaces T-O concretos. Las frecuencias de vibración presentan un promedio de la composición y de las características del enlace del átomo central T. El tipo de vibración, así como la frecuencia a la que aparecen se resumen en la **Tabla 3.3**.

Las bandas que aparecen entre 300 y 420 cm⁻¹ se asignan a la vibración de grandes anillos, y las de 500-650 cm⁻¹ a dobles anillos. Sin embargo, en algunas zeolitas como mordenita, erionita, L y omega existen discrepancias con esta asignación.^[25] Además, según algunos autores no es adecuado atribuir bandas a vibraciones de unidades estructurales concretas, definidas arbitrariamente en un cristal covalente, en que las fuerzas de enlace en el interior de estas unidades son similares a las que existen entre ellas.^[26] Otros autores piensan que sí es posible asignar bandas a modos de vibración localizados de unidades concretas.^[27]

Cuando se sustituye parte del silicio de la red por otros elementos, se produce un desplazamiento de la banda de tensión asimétrica, que nos puede dar información sobre

la composición química del material. Por tanto, esta técnica se puede emplear para confirmar que la sustitución isomórfica de silicio por otros elementos ha sido efectiva.^[28, 29]

Al introducir aluminio en red, esta banda se desplaza hacia frecuencias menores. Este fenómeno está relacionado con la menor longitud y mayor orden del enlace Si-O,^[25] debido a que el silicio es más electronegativo. Para zeolitas con estructura faujasita, como X e Y, se observa una variación lineal de la frecuencia con el contenido en aluminio,^[30] al igual que al desaluminizar de forma consecutiva la mordenita por tratamientos ácidos.^[31] En el caso de otros heteroátomos sí que se han asignado frecuencias concretas al enlace Si-O-T (960 cm⁻¹ para Ti,^[32] 1030 cm⁻¹ para Ge^[33]).

- **Zona de 250 a 1300 cm⁻¹**

En esta zona aparecen las bandas de vibración de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red. Así, mediante adsorción de moléculas básicas, generalmente piridina, es posible determinar el tipo de centros ácidos presentes en la zeolita. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina que aún queda retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos.

En la **Tabla 3.4** se resumen los modos de vibración descritos en la bibliografía^[34, 35] para esta molécula en estado líquido, asociada a centros Lewis (Py:L), y al ion piridinio (PyH⁺) que se forma al interaccionar con centros ácidos Brönsted. Cualquiera de estos modos de vibración es indicativo de estos centros, pero se suele utilizar la banda a 1545 cm⁻¹ para identificar y cuantificar los centros ácidos de Brönsted, y la de 1450 cm⁻¹ para los centros ácidos de Lewis.

Tabla 3.4. Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes a la piridina líquida (Py), y el ion piridinio (PyH⁺) y la piridina coordinada a centros ácidos Lewis (Py:L).^[34]

Py	PyH ⁺	Py:L
1579 cm ⁻¹	1655 cm ⁻¹	1595 cm ⁻¹
1572 cm ⁻¹	1627 cm ⁻¹	1575 cm ⁻¹
1478 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹
1439 cm ⁻¹	1545 cm ⁻¹	1455-1442 cm ⁻¹

• **Zona de vibración de tensión de los hidroxilos (3000-4000) cm⁻¹**

En esta zona se observan las vibraciones de tensión del enlace O-H de los hidroxilos de la zeolita, que son sensibles a la composición y estructura. Se pueden distinguir distintas bandas:

- Las vibraciones de los grupos OH no involucrados en enlaces de hidrógeno fuertes, asociados a silanoles externos o superficiales, o bien que corresponden a defectos en el interior de las cavidades grandes y presentan un carácter ácido muy débil, dando lugar a una banda centrada en frecuencias ~ (3745-3700) cm⁻¹.^[36, 37]
- La presencia de silanoles internos involucrados en enlaces de hidrógeno con otros silanoles u oxígeno de la red, se observa por la aparición de una banda ancha centrada hacia 3500 cm⁻¹.^[38] El carácter ácido de estos grupos es también muy débil.
- Los grupos hidroxilos asociados a aluminio en posiciones reticulares, denominados hidroxilos puente y que poseen un carácter ácido fuerte se asocian con la presencia en el espectro infrarrojo de una banda centrada en ~ (3610-3630) cm⁻¹.^[39]
- Una banda en el rango (3660-3670) cm⁻¹ asociada a grupos OH en especies de aluminio extrarreticular o sílice-alúmina amorfa.^[36]
- Una banda hacia 3780 cm⁻¹ se ha atribuido a especies AlOOH⁺ aisladas en ZSM-5 desaluminizada por tratamientos suaves.^[40]

El espectrómetro de infrarrojo utilizado es un Nicolet 710 FTIR. Para obtener el espectro de infrarrojo en la zona de red, se diluyen las muestras en KBr (1-2 mg. de muestra en unos 200 mg. de KBr). Una vez homogeneizada, la mezcla se coloca en un molde y se prensa a vacío durante unos minutos, obteniéndose una pastilla transparente con un diámetro aproximado de 13 mm. Para las otras zonas se utilizan pastillas autoconsistentes, de aproximadamente 10 mg., que son tratadas durante toda la noche a 400°C en vacío de 10^{-3} Pa, para evitar la presencia de agua y materia orgánica en el material. Para la adsorción/desorción de piridina se realiza el mismo pretratamiento. Se pone en contacto la muestra con vapor de piridina, 6.5×10^2 Pa, a temperatura ambiente durante unos minutos. La desorción se realiza por calentamiento durante una hora y vacío, a 250, 350, y 400°C, registrándose en todos los casos el espectro a temperatura ambiente.

3.3.7.- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN LA REGIÓN UV-VISIBLE

En la región UV-visible del espectro electromagnético se producen transiciones electrónicas entre distintos orbitales. En la región visible del espectro, se suelen producir las transiciones entre orbitales d, que dependen del número de electrones d y de la carga efectiva del ion, por lo que es posible obtener información sobre el estado de oxidación y la coordinación del metal de transición en el sólido. Sin embargo, en la región UV del espectro aparecen generalmente transiciones de transferencia de carga del metal al ligando o viceversa.^[22]

A partir de las medidas de reflectancia difusa se puede obtener el espectro de absorción del sólido mediante la ecuación Kubelka-Munk,^[41] que puede expresarse como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$$

donde $F(R_{\infty})$ se conoce como función Kubelka-Munk y R_{∞} representa la reflectancia.

Esta técnica se ha empleado para caracterizar los materiales con Ti obtenidos en el presente trabajo. El titanio es un metal de transición, cuya configuración electrónica es $4s^23d^2$, por lo que el Ti(IV) no tiene electrones en orbitales d, y por tanto, no se producen transiciones d-d. Sin embargo, sí se producen transiciones de transferencia de carga ligando-metal que dan lugar a bandas asignadas a Ti en distintos entornos.^[32, 42] Así, se asignan a Ti aislado en coordinación tetraédrica bandas en ~ 205 nm., a Ti aislado pentacoordinado en ~ 212 nm. y a Ti aislado octaédrico en ~ 225 nm., mientras que bandas que aparecen en torno a 270 nm. se atribuyen a Ti octaédrico parcialmente polimerizado y, por último, a $\sim 300-500$ nm. aparece la banda correspondiente a óxido de Ti en forma de anatasa. La asignación de la banda a 270 nm. no es clara, ya que en ocasiones esa banda está presente en muestras sin calcinar, y desaparece en el material calcinado, lo que no parece razonable si se debe a Ti octaédrico parcialmente polimerizado.^[43]

Las medidas de reflectancia difusa se han efectuado utilizando un espectrómetro Cary 5 de Varian equipado con una célula “Praying Mantis” de Harrick, en el rango comprendido entre 500-190 nm.

3.3.8.- ADSORCIÓN DE NITRÓGENO Y ARGÓN

Como ya se ha comentado anteriormente, una de las propiedades más características de las zeolitas es su porosidad y su elevada área específica. Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se utilizan para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos.

La determinación de la superficie específica se ha realizado utilizando la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET)^[44] que se basa en dos hipótesis principales: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa, y las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que es aplicable sólo a presiones relativas muy bajas. Dado que en zeolitas no se cumple la primera hipótesis, los valores sólo son indicativos.

Sobre estas bases la ecuación BET se puede escribir:

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

donde:

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

La representación gráfica de los datos de adsorción experimentales ($P/V(P-P_o)$ frente a P/P_o), permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa, V_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica S_{BET} , expresada en $m^2/g_{muestra}$, ya que el valor del área ocupada por cada molécula de N_2 , sobre la superficie del catalizador en las condiciones de medida, es 16.4 \AA^2 .

Se pueden distinguir tres tipos de poros según su diámetro. La clasificación A.S.T.M. propone:

- Microporo: menor de 20 \AA .
- Mesoporo: entre 20 y 600 \AA .
- Macroporo: mayor de 600 \AA .

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer,^[45] denominado “método de la curva t”, más conocido como “t-plot” y que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa (t). El valor de t puede obtenerse a partir de la presión relativa utilizando la ecuación de Harkins y Jura:^[46]

$$t(\text{\AA}) = [13.99 / (0.034 - \log (P / P_0))]^{1/2}$$

Mediante la representación del volumen de gas adsorbido frente a t , para un sólido microporoso, se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva, i . Este valor, convertido en volumen líquido, da el volumen de microporo del sólido:

$$V_{\text{mp}}(\text{cm}^3/\text{g}) = 0.001547 \cdot i$$

El estudio de adsorción-desorción de N_2 se realiza sobre las muestras calcinadas. Antes de adsorber N_2 la muestra, previamente pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.59-0.84 mm., se pretrata a 400°C y vacío durante toda una noche, dejándose enfriar posteriormente a temperatura ambiente, para determinar exactamente el peso de muestra sobre el que se realizará la adsorción de N_2 . El cálculo de volumen de microporo se realiza por el método del “t-plot”. Las medidas se realizaron en un equipo ASAP 2000 Micromeritics.

Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de Ar, realizada a la temperatura del argón líquido (-188°C), es posible obtener el volumen, distribución y tamaño de poro en el rango del microporo empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe.^[47] Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000 empleando 100 mg. de muestra calcinada y deshidratada a 400°C y vacío.

3.4.- ACTIVIDAD CATALÍTICA

3.4.1.- ALQUILACIÓN DE BENCENO

3.4.1.1.- Zeolita ITQ-30

La alquilación de benceno con propileno se realiza con zeolitas en forma ácida, que se pastillan y tamizan entre 0.25-0.42 mm. de diámetro. Estas muestras ácidas se obtienen directamente por calcinación durante 3 horas a 540°C en aire en el caso de la zeolita ITQ-30 y MCM-22, y después de un intercambio catiónico (0.25 M disolución

de NH_4Cl , 80°C , relación líquido/sólido=10, 1 h.) y una calcinación a 520°C para la MCM-56. La reacción se lleva a cabo en un reactor de alta presión automatizado de acero a 150°C , 3.5 Mpa, una relación molar de benceno/propileno de 3.5, y una velocidad espacial másica en horas de 6 h^{-1} (WHSV, caudal/masa catalizador). Bajo estas condiciones, la reacción ocurre en fase líquida. Las muestras se analizan por cromatografía de gases a varios tiempos de reacción a través de una columna de 30 m. de 5% fenil-95% dimetil-polisiloxano, con un diámetro interno de 0.25 mm. La zeolita ITQ-30 también se caracteriza por isotermas de adsorción de Ar y N_2 , medidas con un equipo Micromeritics ASAP 2000.

3.4.1.2.- Zeolita ITQ-33

La alquilación de benceno con propileno se llevó a cabo con las zeolitas en su forma ácida, pastilladas y tamizadas con un diámetro de 0.25-0.42mm. La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de alta presión automático, a 125°C , 3.5 MPa, con una relación molar benceno/propileno de 3.5 y un $\text{WHSV} = 12 \text{ h}^{-1}$. Bajo estas condiciones la reacción tiene lugar en fase líquida. Las muestras se analizaron “en línea” con un cromatógrafo de gases a diferentes tiempos de contacto mediante una columna de 30 m de 5% fenil-95% dimetilpolisiloxano, con un diámetro interno de 0.25 mm. El comportamiento catalítico de la zeolita ITQ-33 se ha comparado con una zeolita Beta comercial (Si/Al=13, Zeolyst Internacional).

3.4.2.- CRAQUEO CATALÍTICO DE GASOIL

3.4.2.1.- Zeolita ITQ-33

El craqueo catalítico de gasoil a vacío se lleva a cabo en una unidad de ensayo automatizada de microactividad (ASTM D-3907) como se describe anteriormente.^[48, 49] Un gasoil industrial de vacío se convierte a 500°C y 60 s de tiempo de reacción (“time on-stream”), a diferentes relaciones catalizador-gasoil (catalyst-to-oil: peso de la zeolita/peso de gasoil en 60 s). Otras zeolitas usadas para comparar son zeolita USY (CBV720, tamaño de celda unidad de 2.432 nm), zeolita Beta (Si/Al=13) y zeolita ZSM-5 (CBV-8020, Si/Al=40), todas ellas suministradas por Zeolyst.

3.4.3.- EPOXIDACIÓN

Las reacciones de epoxidación se realizaron en viales de vidrio de 2 ml. en el interior de una plataforma móvil de aluminio con capacidad para 21 viales distintos, con agitación magnética y control de temperatura individual. Las alícuotas se toman de forma automática mediante un sistema de automuestreo (Konic K-MAS5), y se analizan en línea mediante cromatografía de gases.

Las reacciones de epoxidación, en las que el oxidante es hidropéroxido de *t*-butilo (Aldrich, 80% en peróxido de di-*t*-butilo / agua 3/2) se realizaron en condiciones libres de disolvente, tanto para ciclohexeno (Aldrich, > 99%), como 1-hexeno (Aldrich, > 99%) (relación molar olefina/oxidante = 4). Los experimentos en ausencia de agua se realizaron secando los reactivos con tamices moleculares activados (4Å).

En el caso de la epoxidación de ciclohexeno (84.2 mg.) utilizando H₂O₂ (Aldrich, 35 % en agua, 26.1 mg.) como oxidante, acetonitrilo (Aldrich, 99 %, 735 mgr.) como disolvente de la reacción, y nonano (Fluka, > 99 %, 12.4 mgr.) como patrón interno. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 60°C, utilizando 15 mg de catalizador por ml. de alimento.

Referencias bibliográficas:

- [1] R. F. Lobo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1994**, 3, 61.
- [2] M. Stöcker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 429.
- [3] A. D. H. Clague, N. C. M. Alma, *Analytical NMR*, Wiley, J. and Sons, Chichester, **1989**.
- [4] G. Engelhardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 285.
- [5] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, 182, 1659.
- [6] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1959**, 183, 1802.
- [7] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 285.
- [8] C. A. Fyfe, Y. Feng, G. T. Kokotailo, H. Grondey, H. Gies, *Bruker Report* **1993**, 139, 29.
- [9] W. S. Veeman, A. P. M. Kentgens, R. Janssen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 63.
- [10] J. M. Thomas, J. Klinowski, *Adv. In Catal.* **1985**, 33, 199.
- [11] M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 20, 2365.
- [12] C. A. Fyfe, J. H. O'Brien, H. Strobl, *Nature* **1987**, 326, 281.
- [13] I. Ivanova, E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 357.
- [14] J. Datka, W. Kolodziejski, J. Klinowski, B. Sulikowski, *Cat. Lett.* **1993**, 19, 159.
- [15] A. Tuel, Y. Ben Taarit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1578.
- [16] A. V. McCormick, A. T. Bell, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1989**, 31, 97.
- [17] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889.
- [18] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 103, 4992.
- [19] E. Bourget-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, T. Des Courières, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 39.
- [20] J. Klinowski, T. A. Carpenter, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 956.
- [21] J. L. G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 57, 1.
- [22] J. R. Anderson, K. C. Pratt, in *Introduction to characterization and testing of catalysis.*, Academic Press, Australia, **1985**, p. 353.
- [23] J. I. Golstein, D. E. Nenbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, Nueva York, **1981**.
- [24] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymansky, *Adv. Chem. Series* **1971**, 101, 201.
- [25] E. M. Flanigen, in *Zeolite Chemistry and Catalysis, Vol. 171* (Ed.: J. A. Rabo), ACS Monograph, **1976**, p. 81.
- [26] A. J. M. de Man, R. A. van Santen, *Zeolites* **1992**, 12, 269.
- [27] K. A. Iyer, S. J. Singer, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12670.
- [28] J. C. Vedrine, *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, Vol. 121*, Plenum Press, Nueva York, **1990**.
- [29] M. Tielen, M. Geelen, P. A. Jacobs, in *Proceed. Int. Symp. Zeolite Catalysis* (Eds.: P. Fejes, D. Kallo), Siofok (Hungria), **1985**, p. 1.
- [30] R. W. Frei, J. O. MacNiel, *Difusse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problem Solving*, CRC, Cleveland, **1973**.
- [31] W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic, Nueva York, **1979**.

- [32] M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofante, G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 48, 133.
- [33] H. Kosslick, V. A. Tuan, R. Fricke, C. Pencker, W. Pilz, W. Sterek, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5678.
- [34] P. A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites, Vol. 33*, Elsevier, Amsterdam, **1977**.
- [35] P. A. Jacobs, C. F. Heylen, *J. Catal.* **1974**, 34, 267.
- [36] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckenr, V. Patzelová, *Zeolites* **1987**, 7, 11.
- [37] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.* **1971**, 22, 193.
- [38] G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. M. Dessau, A. W. Chester, *Zeolites* **1986**, 6, 14.
- [39] J. Datka, E. Tuznik, *Zeolites* **1985**, 5, 230.
- [40] E. Loeffler, U. Lhose, C. Pencker, G. Oehlmann, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko, V. B. Kazansky, *Zeolites* **1990**, 10, 266.
- [41] W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*, Wiley Interscience, Nueva York, **1966**.
- [42] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofante, G. Petrini, *Cat. Lett.* **1992**, 16.
- [43] S. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia **1998**.
- [44] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. T. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 124, 217.
- [45] J. H. De Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heavel, T. V. Osinga, *J. Colloid Interf. Sci.* **1966**, 21, 405.
- [46] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 470.
- [47] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470.
- [48] A. Corma, J. Martinez-Triguero, *J. Catal.* **1997**, 165, 102.
- [49] A. Corma, J. Martinez-Triguero, C. Martinez, *J. Catal.* **2001**, 197, 151.

Capítulo 4.
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

4.1.

EFECTO DIRECTOR DEL GERMANIO

4.1.1.- INTRODUCCIÓN

Como hemos visto, la síntesis de zeolitas conlleva la interrelación de numerosas variables.^[1] Muchas veces la obtención de una determinada fase viene determinada por el efecto director de una combinación de parámetros, y no únicamente por el efecto de uno de manera individual. No obstante, la introducción de determinados factores son claves para la cristalización de una fase. Por tanto, a lo largo de la presente memoria, intentaremos demostrar cómo, a pesar que la obtención de las zeolitas depende en gran medida de todos los componentes que introduzcamos en el medio de síntesis, habrá parámetros que nos permitirán sintetizar o mejorar las condiciones de preparación de algunas de ellas.

En los últimos años se ha conseguido sintetizar un elevado número de nuevas zeolitas gracias a la introducción de un elemento tetravalente en el gel de síntesis como es el germanio.^[2-6] La mayoría de estas nuevas zeolitas presenta una topología de red con canales grandes o extra grandes. En especial, se ha observado que los átomos de Ge dirigen preferentemente hacia estructuras que presentan un tipo de caja con dobles anillos de cuatro átomos (DA4), localizándose preferentemente los átomos de Ge en ellas. Esto se explica por el hecho que los ángulos Si-O-Ge son menores que los ángulos Si-O-Si, permitiendo estabilizar estructuras que sin Ge estarían muy tensionadas.

Una zeolita muy interesante obtenida recientemente es la ITQ-21.^[3] Esta zeolita se obtiene utilizando un agente director de estructura (ADE) grande y rígido como el N(16)-metilesparteinio (ver **Figura 4.1.1**) y con átomos de Ge en el gel de síntesis, tanto en medio OH⁻ como F⁻.^[3, 7] Este material presenta una topología de red, formada por grandes cavidades esféricas de 1.18 nm de diámetro, conectadas a otras seis cavidades vecinas por canales circulares de anillos de 12 miembros con una apertura de 0.74 nm. Como resultado, se obtiene un sistema tridireccional de canales completamente interconectado por grandes cavidades. Además, presenta unas propiedades catalíticas únicas que hacen a la zeolita ITQ-21 muy interesante desde el punto de vista industrial.

Figura 4.1.1. Agente director de estructura usado en el presente estudio: *N(16)-metil-esparteinio*.



Se ha visto que el Ge es clave para la obtención de esta zeolita. Pero la introducción de este heteroátomo la encarece considerablemente y le confiere una menor estabilidad térmica. Por tanto, un primer objetivo en el presente capítulo será la reducción del contenido de Ge en el material, de forma que se mejoren las propiedades de la zeolita, así como que se reduzcan los costes de su preparación.

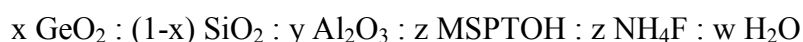
En segundo lugar, debido a que algunas zeolitas de poro grande y extra grande (SSZ-24,^[8] CIT-5,^[9] e ITQ-21^[3]) se han sintetizado utilizando N(16)-metilesparteinio (MSPT) como agente director de estructura (ADE), investigaremos si este catión grande y rígido podría permitirnos obtener nuevas estructuras, expandiendo la zona de estudio mediante técnicas de alta capacidad.

En la síntesis de zeolitas de manera tradicional se modifican las variables de forma individual, de forma que se requiere mucho tiempo para la exploración exhaustiva de un diagrama de fases. En el presente capítulo, realizaremos un estudio completo utilizando técnicas de alta capacidad, reduciendo el tiempo de búsqueda e incrementando notoriamente el número de experimentos que se pueden realizar.^[10, 11] Por tanto, se pueden investigar un mayor número de variables aumentando la probabilidad de encontrar nuevos materiales, permitiendo también un mayor conocimiento de los mecanismos de cristalización.

Describiremos una nueva zeolita de poro grande (ITQ-30) descubierta utilizando la metodología anteriormente descrita, la cual exhibe interesantes propiedades catalíticas. Además, mostraremos cómo la aplicación de técnicas de tratamiento de datos (“data-mining”) permite la extracción de información fundamental que puede emplearse para discutir el mecanismo de síntesis.

4.1.2.- DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

La composición del gel viene fijada por la variación de las siguientes relaciones molares, Al/(Si+Ge), MSPT⁺/(Si+Ge), F⁻/(Si+Ge) y Si/Ge, produciendo muestras con la fórmula general:



Se decidió realizar un diseño de experimentos factorial ($4 \times 3^2 \times 2^2 = 144$) para estudiar el tiempo de cristalización y la composición del gel de manera simultánea, variando la relación molar de los componentes Al/(Si+Ge), MSPT⁺/(Si+Ge), F⁻/(Si+Ge) y Si/Ge. En la **Tabla 4.1.1** se pueden observar los valores y niveles considerados para las diferentes variables.

Tabla 4.1.1. Condiciones de síntesis en el primer conjunto de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables.

Rango variación					
	Nº Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Tiempo (días)	2	1	5		
Si/Ge	4	15	20	25	50
Al/(Si+Ge)	3	0.02	0.04	0.067	
MSPT/(Si+Ge)	2	0.25	0.5		
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.5		
H₂O/(Si+Ge)	3	2	5	10	

El análisis de Pareto es un método estadístico que permite cuantificar el peso hipotético de cada variable en el resultado final. El gráfico resultante es un histograma que ordena los parámetros de acuerdo a su influencia, con el más importante en la parte superior. En este gráfico, la longitud de cada barra es el efecto estimado dividido por su error estándar. Las barras que se extienden más allá de la línea vertical del gráfico,

4.1. Efecto director del germanio

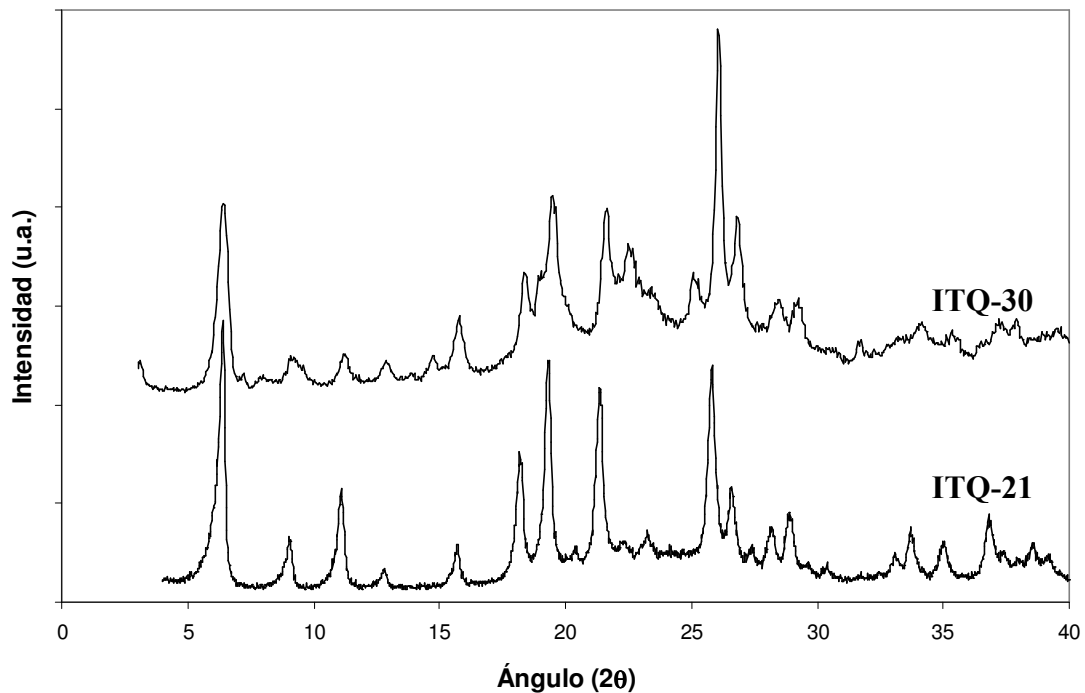
corresponden a los efectos que son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%. Esta forma estadística de interpretar los resultados permite la cuantificación del peso hipotético de cada factor en el crecimiento de los materiales.

4.1.3.- RESULTADOS

4.1.3.1.- Diagramas de fases y tratamiento estadístico

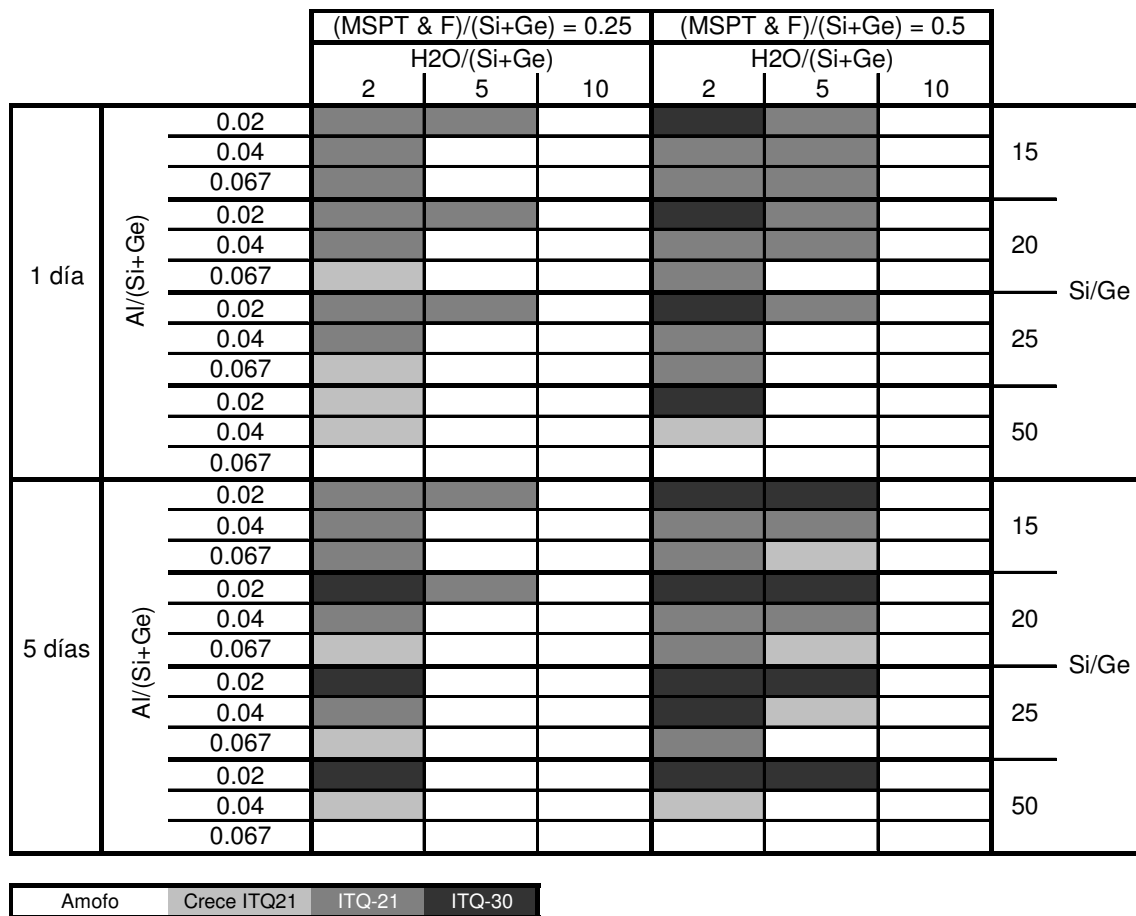
En el área estudiada se encontraron dos zeolitas: ITQ-21 y un nuevo material llamado ITQ-30. Los difractogramas de rayos X de los dos materiales están representados en la **Figura 4.1.2**. La cristalinidad de cada una de las fases se calcula integrando el área de los picos característicos de cada una, y normalizándola a la cristalinidad mayor. En el caso de la zeolita ITQ-30 el rango de ángulos 2θ es 24.6° - 25.4° , mientras que en el caso de la zeolita ITQ-21 el área integrada comprende el rango 25.4° - 27.2° . Debido a que la zeolita ITQ-30 también presenta picos de difracción en la región comprendida entre 25.4° - 27.2° , el porcentaje de ITQ-30 es sustraído considerando la cristalinidad medida con el pico localizado a 25.0° .

Figura 4.1.2. Patrón de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-30 e ITQ-21.



En la **Figura 4.1.3** se observa el diagrama de fases obtenido mediante el diseño factorial seleccionado para el presente estudio, comprobando las zonas de aparición preferenciales de la zeolita ITQ-21, la zeolita ITQ-30 y el material amorfo.

Figura 4.1.3. Diagrama de fases obtenido mediante el diseño factorial, donde se ven las zonas de aparición del material amorfo, ITQ-21 e ITQ-30.

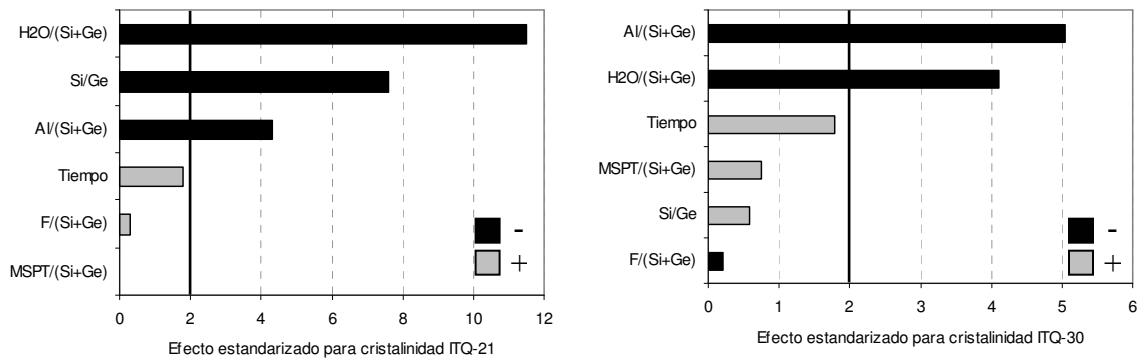


Mediante un tratamiento estadístico utilizando el análisis de Pareto, se puede estudiar la influencia de las variables de síntesis en la cristalinidad de las zeolitas ITQ-21 e ITQ-30, como se representa en la **Figura 4.1.4**. Ambos materiales cristalinos parecen estar negativamente influenciados por el contenido en agua y aluminio, entonces, las muestras menos cristalinas son las que se obtienen a partir de los geles más diluidos y con mayores relaciones de aluminio. Además, las relaciones más altas de $MSPT^+/(Si+Ge)$ y $F/(Si+Ge)$ favorecen la cristalización de las dos zeolitas. Sin embargo, se observan algunas diferencias importantes al comparar la zeolita ITQ-21 y

4.1. Efecto director del germanio

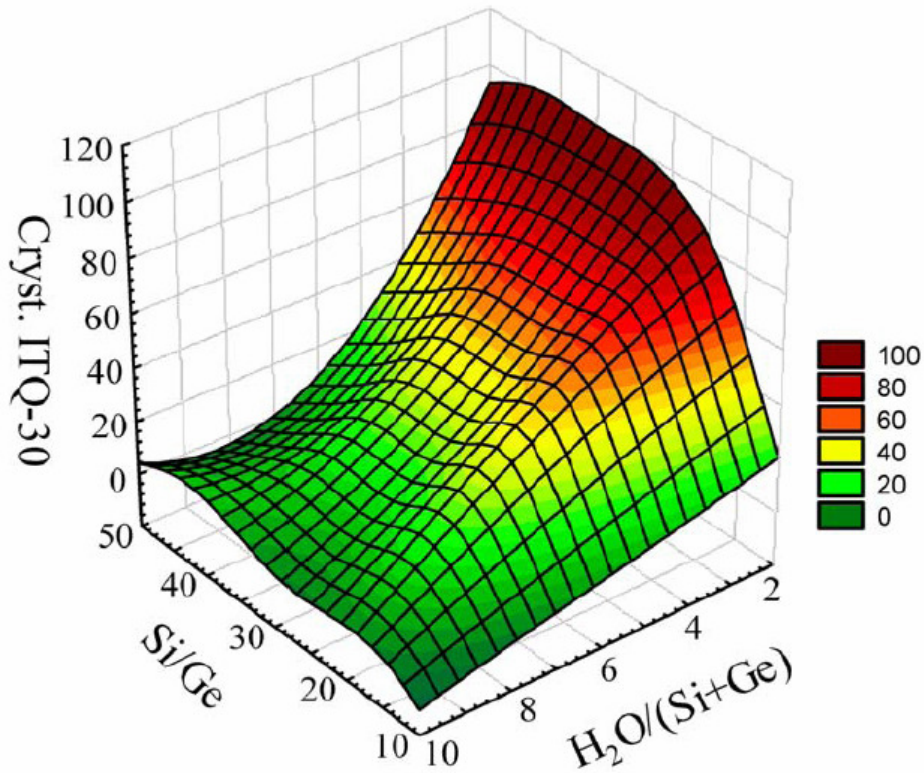
la ITQ-30. Por un lado, la influencia relativa de $MSPT^+/(Si+Ge)$ y $F^-/(Si+Ge)$ es mayor para la zeolita ITQ-30 debido a que este material se obtiene en pocas ocasiones con el menor contenido de $MSPT^+/(Si+Ge)$ y $F^-/(Si+Ge)$. Por otro lado, relaciones altas de Si/Ge aparecen como un importante factor negativo en la cristalización de la zeolita ITQ-21, mientras que dicho factor presenta una débil interacción positiva en la síntesis de la zeolita ITQ-30. Esta influencia puede considerarse determinante en el crecimiento de la zeolita ITQ-21, debido a que al incrementar la relación Si/Ge se ve favorecida la zeolita ITQ-30. Finalmente, la influencia relativa del tiempo de cristalización para estos materiales indica que la zeolita ITQ-21 se formará como producto primario, transformándose en la zeolita ITQ-30 para tiempos de cristalización mayores, demostrando así la mayor estabilidad termodinámica de la estructura ITQ-30.

Figura 4.1.4. Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases.



Como se ha comentado anteriormente, un gran número de zeolitas se han sintetizado añadiendo germanio en el gel de síntesis. A pesar de ello, pensando en posibles aplicaciones catalíticas industriales, es muy importante la consecución del material libre de germanio. Por tanto, a la vista de los resultados del análisis de Pareto, que muestran que a bajos contenidos de germanio se favorece la zeolita ITQ-30 con respecto a la ITQ-21, se plantea realizar un segundo diseño de experimentos para disminuir al máximo el contenido de germanio de la ITQ-30. En el gráfico tridimensional de la **Figura 4.1.5**, se observa como las mayores cristalinidades de la zeolita ITQ-30 se obtienen con los menores contenidos de germanio y los geles más concentrados.

Figura 4.1.5. Gráfico tridimensional que muestra la evolución de la cristalinidad de la zeolita ITQ-30. Condiciones de síntesis: 5 días; $Al/(Si + Ge) = 0.02$; $MSPT\&F/(Si + Ge) = 0.5$.



Basándose en estas afirmaciones, se diseña un nuevo conjunto de experimentos que se detalla en la **Tabla 4.1.2**, con el fin de conseguir una muestra de ITQ-30 libre de germanio. El diagrama de fases obtenido para este diseño está representado en la **Figura 4.1.6**, en la que se puede comprobar que la zeolita ITQ-30 puede sintetizarse desde una relación Si/Al próxima a 10 hasta infinito.

4.1. Efecto director del germanio

Tabla 4.1.2. Condiciones de síntesis en el segundo diseño de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables.

Rango variación					
	Nº Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Tiempo (días)	3	5	14	30	
Si/Ge	1	∞			
Al/(Si+Ge)	4	0	0.02	0.04	0.1
MSPT/(Si+Ge)	1	0.5			
F/(Si+Ge)	1	0.5			
H₂O/(Si+Ge)	1	2			

Figura 4.1.6. Síntesis de la zeolita ITQ-30 para diferentes tiempos de cristalización y contenidos de Al.

		Tiempo (días)		
		5	14	30
Al/(Si+Ge)	0			
	0.02			
	0.04			
	0.10			

Amorfo	Am. + ITQ-30	ITQ-30
--------	--------------	--------

4.1.3.2.- Caracterización de la zeolita ITQ-30

En la **Tabla 4.1.3** se detallan los análisis químicos de las muestras con distintas relaciones Si/Al.

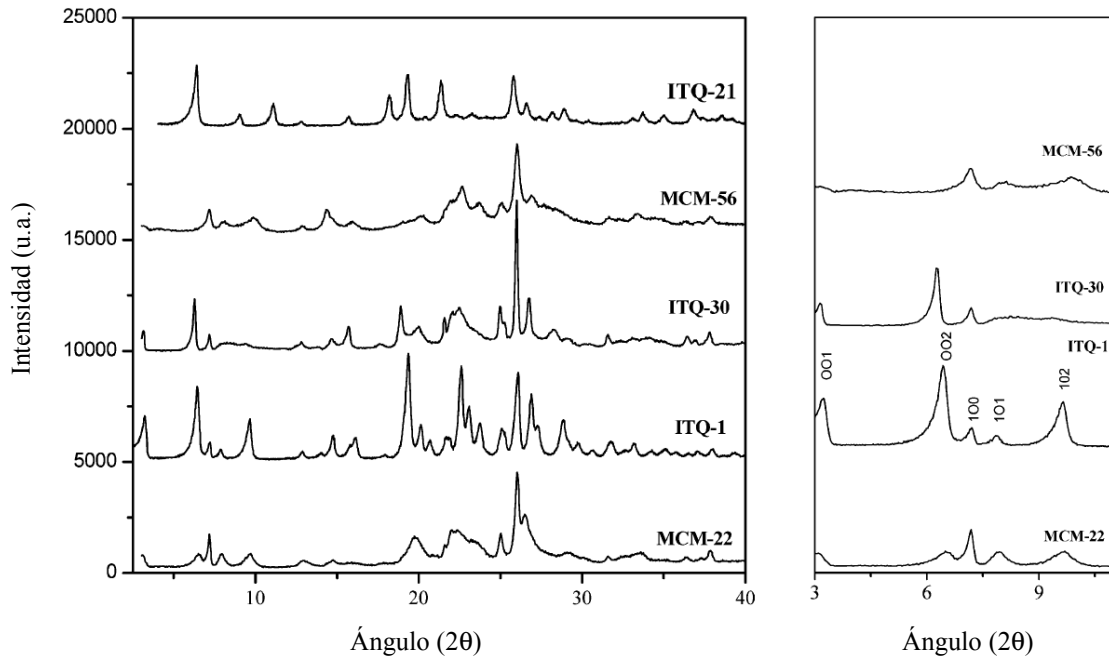
Tabla 4.1.3. *Análisis químicos de diferentes muestras de ITQ-30 sintetizadas con relaciones molares Si/Al desde 10 a ∞ .*

Muestra	Si/Al (gel)	Si/Al (muestra)
A	10	12
B	18	19
C	25	27
D	50	52
E	∞	∞

La anchura de algunos picos del patrón de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita ITQ-30 indica que probablemente se trate de un material desordenado. A pesar de ello, por analogía y comparación con otros patrones de difracción publicados en la literatura, parece claro que la ITQ-30 es una nueva zeolita con una estructura que podría estar relacionada con la familia de materiales MWW,^[12] tales como MCM-22,^[13] MCM-49^[14] y MCM-56^[15] (**Figura 4.1.7**). La estructura de la zeolita MCM-22 (MWW) procede de un precursor laminar que forma esta estructura tridimensional característica cuando se calcina. Presenta dos sistemas de canales independientes, accesibles a través de poros con anillos de 10 miembros, uno de forma sinusoidal, y el otro con grandes supercajas.^[12] Materiales relacionados con esta estructura son los aluminosilicatos PSH-3^[16] y SSZ-25,^[17] el análogo en forma bórica ERB-1,^[18] y el polimorfo pura sílice ITQ-1.^[19] Cuando el precursor laminar se expande y deslaminar, produce un material con una elevada área superficial llamado ITQ-2.^[20] Las diferencias entre MCM-22, MCM-49 y MCM-56 están relacionadas con el grado de empaquetamiento: MCM-49 presenta la

misma topología de red que la zeolita MCM-22 calcinada, mientras que MCM-56 mantiene la estructura deslaminada tras ser calcinada.

Figura 4.1.7. Patrón de difracción de rayos X de diferentes zeolitas de la familia MWW, junto a ITQ-30 e ITQ-21.

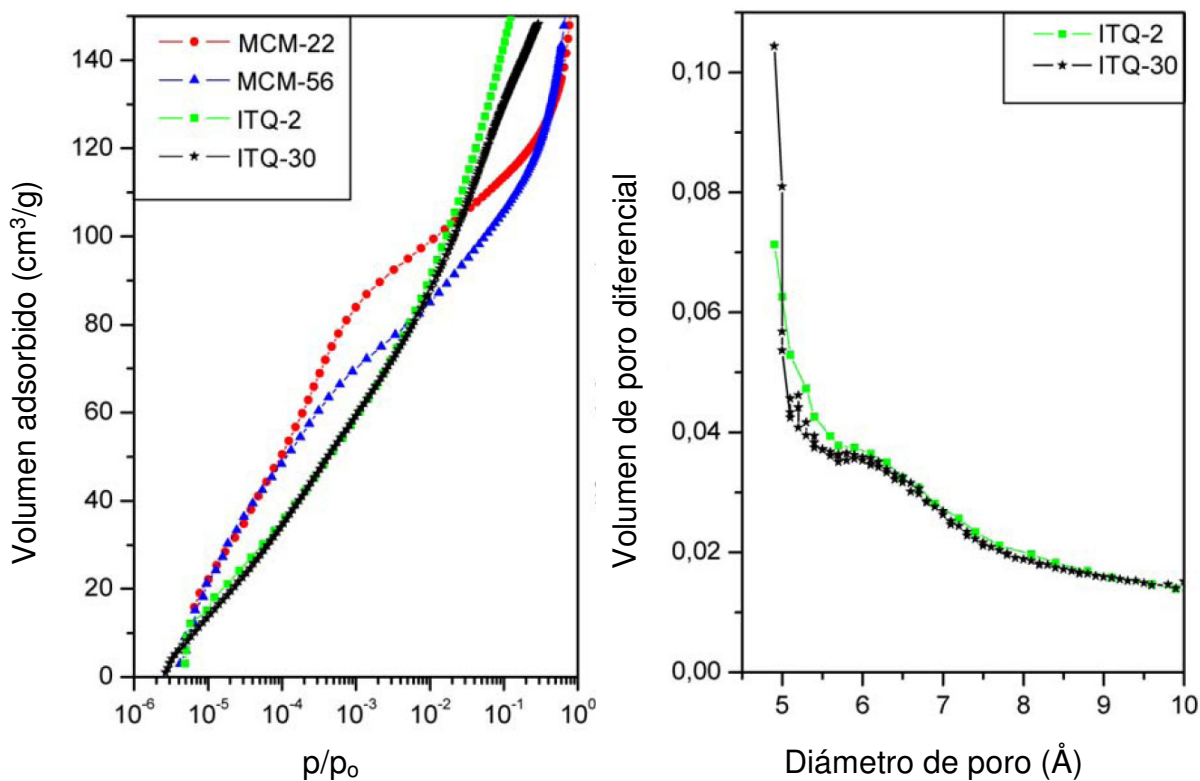


El patrón de DRX de la zeolita ITQ-30 sin calcinar (**Figura 4.1.7**) muestra algunas similitudes con el de MCM-22, ITQ-1 y MCM-56, a pesar de que la anchura de picos varía en función del desorden. Sin embargo, en la región de ángulo bajo, las diferencias entre estos materiales es obvia. Los picos correspondientes a las reflexiones [001], [002] y [100] son visibles claramente en MCM-22, ITQ-1 e ITQ-30, pero no en la MCM-56. No obstante, las reflexiones [101] y [102], que están claramente diferenciadas en la MCM-22 e ITQ-1, aparecen como una banda ancha en la MCM-56 e ITQ-30. En la MCM-56, esta banda se ha asignado a láminas formadas por una y dos celdas unidades de espesor.^[21] El difractograma de la ITQ-30 también muestra esta reflexión ancha, sugiriendo que también está formada por cristales con sólo unas pocas celdas unidades de espesor. No obstante, el patrón de DRX de la ITQ-30 presenta las bandas asignadas a las reflexiones [001] y [002] en el precursor MCM-22, las cuales no están presentes en la MCM-56. Esto indica un mayor orden a lo largo de la dirección c

en la ITQ-30 que en la MCM-56. Por tanto, a pesar de no haber resuelto la estructura de la zeolita ITQ-30, se puede concluir que es un nuevo miembro de la familia MWW.

Para dilucidar un poco más la estructura y las características texturales de la zeolita ITQ-30, se llevan a cabo medidas de adsorción de Ar. En la **Figura 4.1.8A** se comparan las isothermas de adsorción de Ar de las muestras calcinadas de MCM-22, MCM-56, ITQ-2 e ITQ-30. Se observan claramente dos puntos de inflexión en la MCM-22 y MCM-56, asignados al llenado de los poros de anillos de 10 y 12 miembros,^[22] mientras que sólo se observa en la ITQ-2 el primer punto de inflexión, correspondiente a los poros de 10 miembros. Sorprendentemente, la isoterma de ITQ-30 es prácticamente coincidente con la isoterma de ITQ-2 a bajas presiones, y además, los dos materiales presentan una distribución de poro similar (**Figura 4.1.8B**). Esto podría ser interpretado en la zeolita ITQ-30 asumiendo que las cavidades de los anillos de 12 miembros no están bien formadas, presentando una cierta “deslaminación”.

Figura 4.1.8. Adsorción de Ar en diferentes zeolitas de la familia MWW.



4.1. Efecto director del germanio

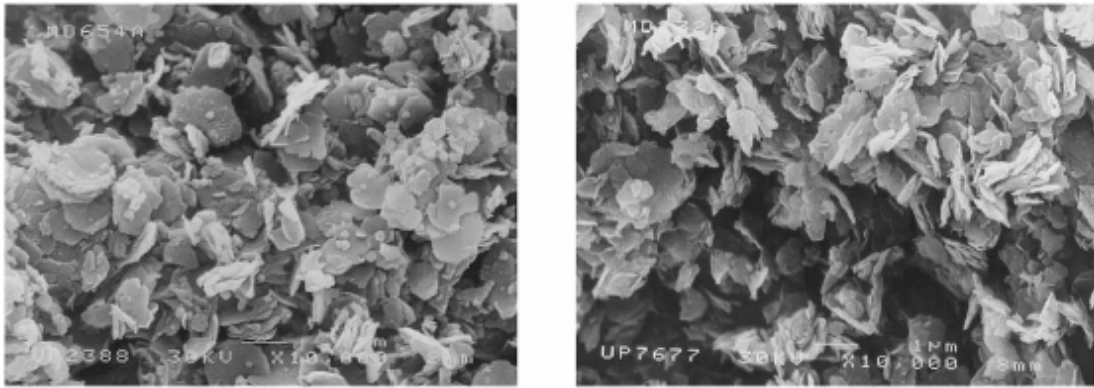
En la **Tabla 4.1.4** se comparan las propiedades texturales de ITQ-30, MCM-22, MCM-56 ^[21] e ITQ-2. A pesar que MCM-22, MCM-56 e ITQ-30 presentan valores comparables de área superficial BET (mucho menores que el valor para la ITQ-2), existen algunas diferencias en el área externa de estos materiales. La MCM-22 tiene el menor valor, debido a que corresponde a una zeolita con una topología de red tridimensional completamente conectada, mientras que la MCM-56 e ITQ-30 presentan similares áreas externas, ambas mayores que la MCM-22.

Tabla 4.1.4. *Propiedades texturales de las zeolitas MCM-22, MCM-56, ITQ-2 e ITQ-30.*

Zeolita	Área BET (m ² /g)	Área microporo (m ² /g)	Área externa (m ² /g)
MCM-22	410	340	70
MCM-56	400	290	110
ITQ-2	825	115	710
ITQ-30	410	310	100

Como el resto de los miembros de la familia MWW, los cristales de la ITQ-30 tienen forma de láminas, como se puede comprobar en la **Figura 4.1.9**. Las muestras de ITQ-30 sin calcinar contienen alrededor del 24-25% en peso de materia orgánica y la relación molar de C/N obtenida a partir de análisis químico es de 7.9-8.1, lo cual indica que el ADE está intacto en el interior de los poros, con una relación de 5.0-5.5 moléculas de ADE por celda unidad. La cantidad de orgánico es muy elevada, y éste debe estar presente tanto en la región interlaminar como en el interior de los canales de 10 miembros. No obstante, debido al gran tamaño que presenta la molécula orgánica, y conociendo el tamaño de los canales de 10 miembros sinusoidales, debe existir un gran número de defectos de conectividad para generar suficiente espacio para acomodar el ADE en el interior de los poros de tamaño medio. Por el momento, no existe una explicación definitiva para estos datos experimentales.

Figura 4.1.9. Imágenes SEM de la zeolita ITQ-30.



4.1.3.3.- Actividad catalítica

Al igual que la zeolita MCM-56, ITQ-30 presenta un área superficial externa alta, indicando la presencia de numerosas “copas” externas, en las cuales, la alquilación de benceno a través de olefinas, puede ocurrir selectivamente.^[23, 24] Consecuentemente, se investiga la actividad y la selectividad de dichos materiales, junto a la MCM-22, para la alquilación de benceno con propileno. Los resultados, mostrados en la **Tabla 4.1.5**, demuestran que la ITQ-30 es muy activa para la producción de cumeno, con baja selectividad hacia el producto no deseado n-propilbenceno. Cabe destacar que, para que los resultados tengan relevancia desde el punto de vista industrial, los datos de selectividad deben corresponder a altos niveles de conversión.

Tabla 4.1.5. Alquilación de benceno con propileno utilizando diferentes zeolitas de la familia MWW. Condiciones de reacción: $T = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 3.5 \text{ MPa}$, benceno/propileno = 3.5 mol.mol^{-1} , $WHSV = 6 \text{ h}^{-1}$.

Zeolita	Si/Al ^(a)	TOS = 1 h				TOS = 2 h				TOS = 5 h			
		X	S _{cum}	S _{nPB}	S _{DIPB}	X	S _{cum}	S _{nPB}	S _{DIPB}	X	S _{cum}	S _{nPB}	S _{DIPB}
ITQ-30	12	99	90	0.01	9	99	90	0.01	9	98	88	0.01	10
MCM-22	15	99	88	0.02	11	99	87	0.02	12	99	85	0.01	14
MCM-56	12	99	90	0.01	9	99	90	0.01	9	99	91	0.01	8

(a) Determinado por análisis químico

Los resultados de la **Tabla 4.1.5** muestran que las zeolitas ITQ-30 y MCM-56 presentan selectividades muy similares, en consecuencia con la similar área superficial externa de ambos materiales. En contra, la zeolita MCM-22 es un catalizador menos selectivo, presentando una selectividad más alta hacia el n-propilbenceno, debido a su menor área superficial externa y menores “copas” externas.

4.1.4.- CONCLUSIÓN

Se ha obtenido una nueva zeolita, ITQ-30, utilizando técnicas de alta capacidad aplicadas a la síntesis de zeolitas, junto a un versátil agente director de estructura. Este nuevo material presenta una estructura cristalina relacionada con la familia de zeolitas MWW y se puede sintetizar en un amplio rango de composiciones, incluyendo el material pura sílice y con un gran contenido en aluminio. ITQ-30 es un catalizador activo y selectivo para la alquilación de aromáticos con propileno. Esta zeolita produce bajas relaciones del no deseado y problemático (desde un punto de vista de proceso) n-propilbenceno. Su comportamiento catalítico es parecido a la zeolita MCM-56, como consecuencia de la similitud en topología y área superficial externa.

Referencias bibliográficas:

- [1] A. W. Burton, S. I. Zones, S. Elomari, *Curr. Opin. Colloid. In.* **2005**, *10*, 211.
- [2] R. Castaneda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7820.
- [3] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514.
- [4] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990.
- [5] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* **2004**, 1356.
- [6] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2001**, *40*, 2277.
- [7] A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 1050.
- [8] R. F. Lobo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1994**, *3*, 61.
- [9] P. Wagner, M. Yoshikawa, K. Tsuji, M. E. Davis, P. Wagner, M. Lovallo, M. Taspatsis, *Chem. Commun.* **1997**, *22*, 2179.
- [10] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem, Int. Ed.* **1998**, *37*, 609.
- [11] J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier, W. Stichert, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 355.
- [12] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* **1994**, *264*, 1910.
- [13] M. K. Rubin, P. Chu, *U.S.4954325* **1990**.
- [14] J. M. Bennett, C. D. Chang, S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, D. N. Lissy, M. K. Rubin, *U.S.5236575* **1993**.
- [15] A. S. Fung, S. L. Lawton, W. J. Roth, *U.S.5362697* **1994**.
- [16] L. Puppe, J. Weisser, *Ger. Offen.* *3117135* **1982**.
- [17] S. I. Zones, *U.S.4665110* **1987**.
- [18] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Micropor. Mater.* **1995**, *4*, 221.
- [19] M. A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M.-J. Diaz-Cabanas, S. Nicolopoulos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2415.
- [20] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353.
- [21] G. J. Gopalakrishnan, R. F. Lobo, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *40*, 9.
- [22] A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. M. Guil, J. Martinez-Triguero, E. J. Creyghton, *J. Catal.* **2000**, *191*, 218.
- [23] C. Perego, S. Amarilli, R. Millini, G. Bellussi, G. Girotti, G. Terzoni, *Micropor. Mater.* **1996**, *6*, 395.
- [24] A. Corma, V. Martinez-Soria, E. Schnoefeld, *J. Catal.* **2000**, *192*, 163.

4.2.

INFLUENCIA DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA ORGÁNICO

4.2.1.- INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito hasta el momento en la presente tesis, existen numerosas variables que influyen en la cristalización de las zeolitas. Normalmente, será la interrelación de distintos factores, la que dirigirá hacia la formación de una determinada estructura. En el capítulo anterior, se ha comprobado como la introducción en el medio de síntesis de un elemento tetravalente como el Ge actúa como agente director de estructura inorgánico, favoreciendo y dirigiendo hacia la formación de materiales que presentan DA4 en su estructura. En el presente capítulo, se verá el efecto del agente director de estructura (ADE) orgánico.

Los cationes orgánicos (ADEs), además de las funciones de llenado de los poros y efecto compensador de carga, presentan dos efectos directores en la síntesis de zeolitas. Por un lado, será determinante el tamaño del ADE, el cual limitará el tamaño de los poros en los que la molécula queda ocluida, e impone restricciones en la densidad de carga de red, decreciendo, en general, la cantidad de átomos T^{III} en la red cuando se incrementa el tamaño del ADE.^[1] Además de compensar cargas y determinar la relación de red T^{IV}/T^{III} , el empaquetamiento del ADE orgánico en las cajas y canales incrementa la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-red sobre la metaestabilidad de la red vacía.^[2] Normalmente, la especificidad del ADE hacia la obtención de una única fase, aumenta cuando se pasa de moléculas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.

Generalmente, cuando el tamaño del ADE se incrementa, el producto obtenido pasa de ser un clatrasil, en el que hay cajas que no son accesibles, a un material microporoso con un tamaño de poro grande.^[3] Además, la geometría de la molécula será importante. Cuando se utilizan moléculas orgánicas lineales, se suelen obtener zeolitas monodireccionales con canales de 10 miembros (como TON, ZSM-48...)^[4-6] Si se sustituyen las moléculas orgánicas lineales por otras ramificadas, se suele pasar de topologías con canales monodimensionales a tridimensionales. Por tanto, no hay duda que el rol e interacción del ADE en la química del gel de síntesis y el producto final formado será determinante.

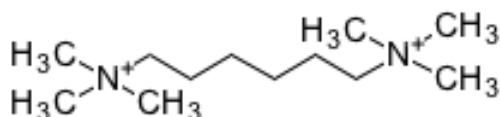
4.2. Influencia del ADE orgánico

A continuación se estudiarán diversos ADEs que muestran distintas características conformacionales. Será interesante comprobar como diferencias en el tamaño y flexibilidad en los mismos, permitirá desarrollar y optimizar materiales con distintas características topológicas. Los ADEs que se estudiarán en este capítulo son dicatiónicos pero, como se ha comentado, el tamaño de los mismos fijará la relación T^{III}/T^{IV} en la red zeolítica por compensación de carga. El primero que se estudiará será un catión pequeño y flexible como el hexametonio, el cual presenta varios grados de libertad y permite obtener distintas estructuras. Posteriormente, se presentarán moléculas orgánicas más grandes y rígidas, que dirigirán hacia la obtención de una fase determinada.

4.2.2.- HEXAMETONIO: UN ADE PEQUEÑO Y FLEXIBLE

El hexametonio es un agente director de estructura que presenta unas características únicas.^[7] La primera de ellas es su gran flexibilidad y, consecuentemente, un elevado número de grados de libertad, como se observa en la **Figura 4.2.1**. Además, presenta un tamaño y geometría adecuada para estabilizar los poros de tamaño medio y grande, como se mostrará a continuación. Finalmente, la relación $C/N = 6$, le confiere una elevada polaridad, y le permite solubilizarse en el medio acuoso de los geles de síntesis de zeolitas.

Figura 4.2.1. Representación del dicatión hexametonio. Presenta aproximadamente 1 nm de longitud, y 0.35 nm de grosor en las “cabezas hidrofílicas”.

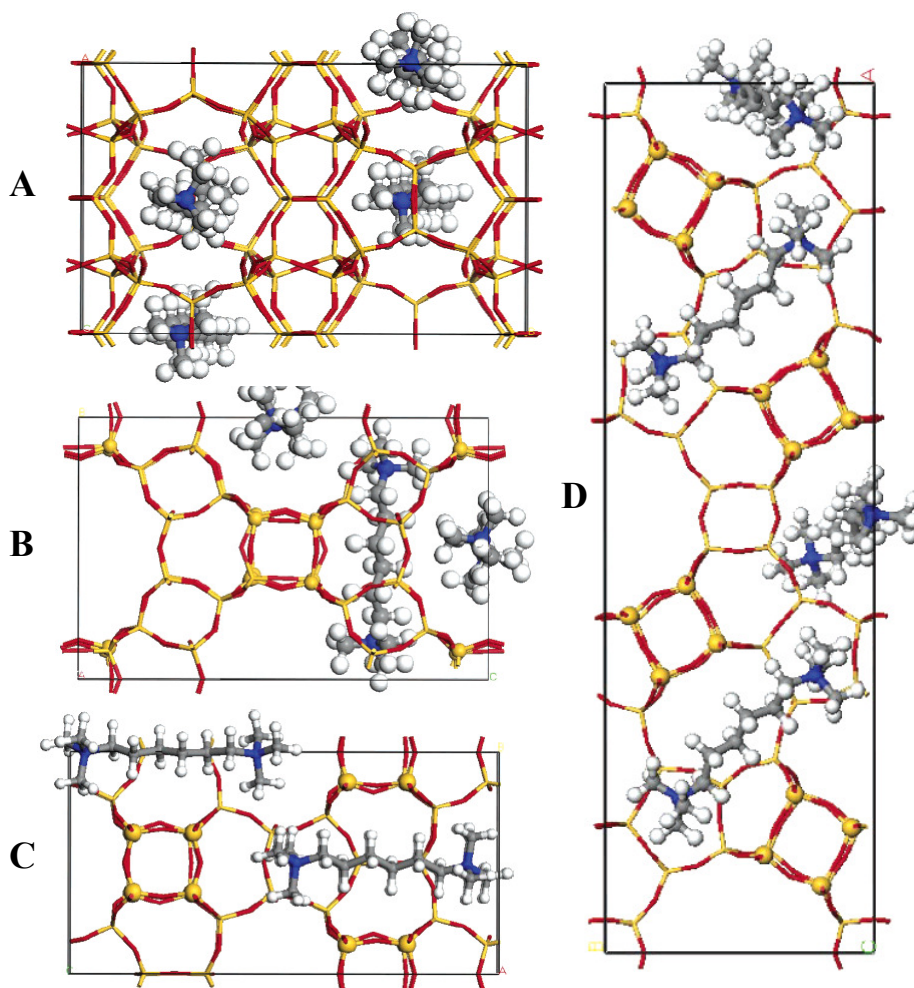


Ya se ha descrito en la literatura la obtención de materiales microporosos empleando hexametonio como ADE: la zeolita EU-1,^[8] que posee un canal monodireccional de 10 miembros; la zeolita ITQ-13,^[9] que presenta un sistema tridireccional de canales de 10x10x9 miembros; la zeolita ITQ-24,^[10] con sistema tridireccional de canales de 12x10x10 miembros en su estructura; y la zeolita ITQ-

22,^[11] también con un sistema tridireccional de canales de 12x10x8 miembros. En la **Figura 4.2.2** se muestra como se sitúa el hexametonio en el interior de los canales de alguna de estas zeolitas.^[12] El hecho de que estos materiales presenten diferencias estructurales tan grandes, pone de manifiesto la capacidad del hexametonio para estabilizar núcleos zeolíticos de diferente naturaleza.

Figura 4.2.2. Ubicación de las moléculas de hexametonio en diversas redes zeolíticas.

A) zeolita EU-1, B) zeolita ITQ-24, C) zeolita ITQ-13 y D) zeolita ITQ-22.



Además de la flexibilidad del hexametonio para estabilizar diferentes estructuras zeolíticas, ya se ha explicado el efecto director del germanio^[13] hacia estructuras que contienen cajas de DA4. Asimismo, la incorporación de átomos trivalentes puede promover la formación de zeolitas con tamaño de poro grande, dado que se introducirían cargas a la red, que deben ser compensadas por la incorporación de mayor número de cationes ADE.

A la vista de la versatilidad del ADE y de las numerosas variables que pueden influenciar la síntesis de las zeolitas, se realizará un estudio exhaustivo utilizando el hexametonio como molécula orgánica, con el fin de extraer la mayor información posible. Para ello, se explotará el sistema de estudio, mediante técnicas de alta capacidad, que nos permitirán acelerar notablemente la investigación.

4.2.2.1.- Resultados

4.2.2.1.1.- Diseño de experimentos en medio OH⁻

- Diagrama de fases

Inicialmente se ha elegido un diseño de experimentos factorial en medio OH⁻ explorando las diferentes composiciones molares de los geles. El número de experimentos a realizar viene fijado por el número de niveles que se selecciona para cada variable en estudio. En nuestro caso, se selecciona un diseño factorial de 3×4^3 , con un total de 192 experimentos. Las variables seleccionadas, junto a los niveles correspondientes para cada una, están definidas en la **Tabla 4.2.1**.

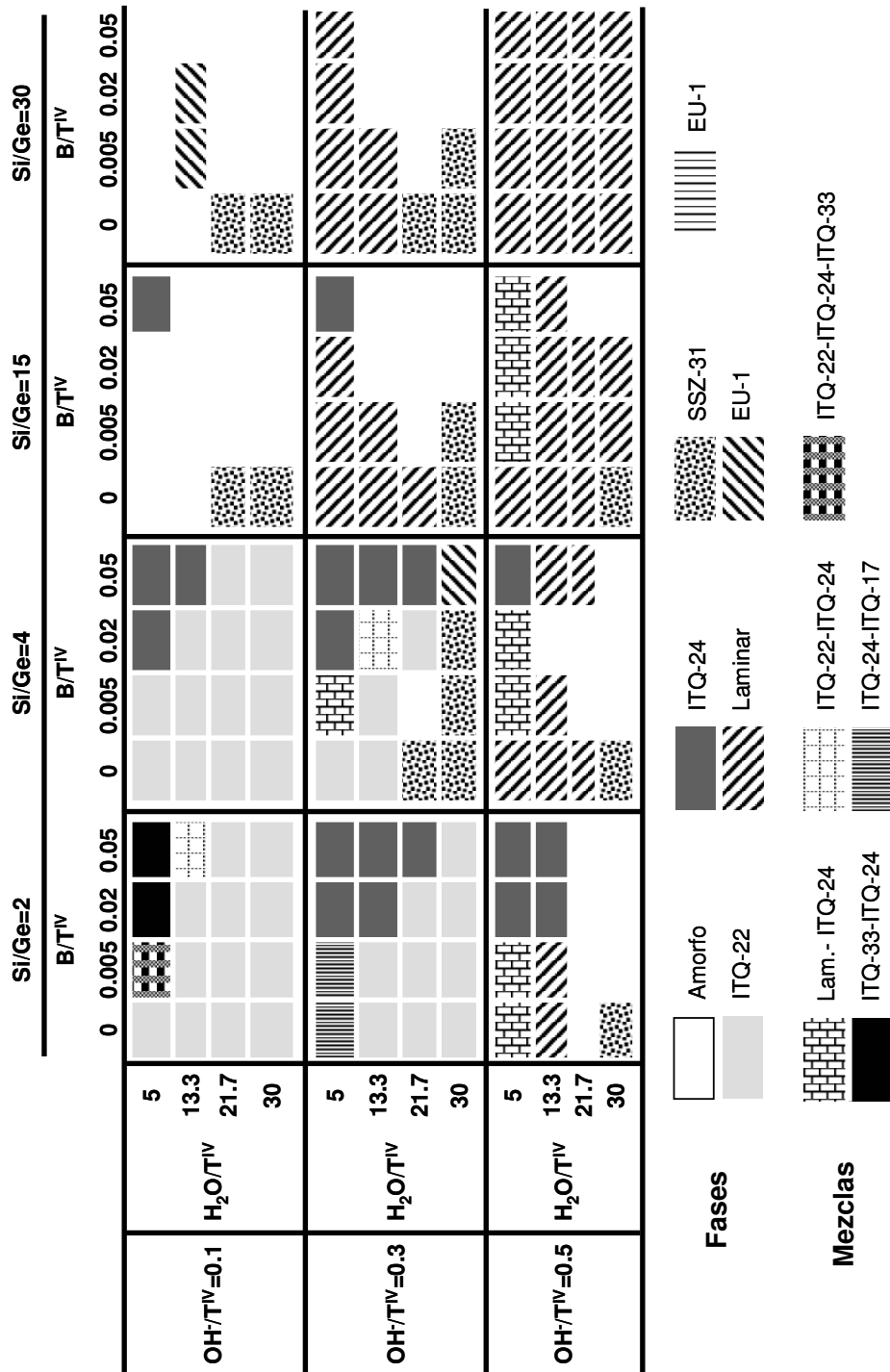
Tabla 4.2.1. Variables seleccionadas en el presente estudio junto al número y valores de los niveles para cada una.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Si/Ge	4	2	4	15	30
OH/(Si+Ge)	3	0.1	0.3	0.5	
B/(Si+Ge)	4	0	0.005	0.020	0.050
H ₂ O/(Si+Ge)	4	5	13.3	21.7	30

El diagrama de fases obtenido con el primer barrido de condiciones después de 14 días de tiempo de cristalización se muestra en la **Figura 4.2.3**. En ella se observa la zona de aparición de cada fase en función de la composición de gel inicial. A pesar de la no-linealidad del sistema, aparecen claramente definidos los rangos de composición en

los cuales cristalizan las distintas fases, a pesar de que surgen estrechas zonas en las que compiten varias de ellas.

Figura 4.2.3. Diagrama de fases obtenido en medio OH utilizando hexametonio como ADE.



4.2. Influencia del ADE orgánico

En el espacio estudiado se forman seis fases cristalinas conocidas (ITQ-17, ITQ-22, ITQ-24, EU-1, SSZ-31, y un material laminar inestable). Además, una fase desconocida compite con la zeolita ITQ-24, en un rango de composición muy estrecho. Las condiciones de síntesis son extremadamente inusuales, debido a la baja relación de agente mineralizante ($\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Ge}) = 0.1$), y la alta concentración del gel ($\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Ge}) = 5$). Para su cristalización, es necesaria la presencia de átomos trivalentes ($(\text{Si}+\text{Ge})/\text{B} = 20$ ó 50), y una gran cantidad de germanio en el medio ($\text{Si}/\text{Ge} = 2$). Si alguna de estas variables se modifica, desaparece la fase desconocida, cristalizando en su lugar la zeolita ITQ-22 ó ITQ-24.

Las zonas del diagrama en que aparecen los materiales conocidos se caracterizan por:

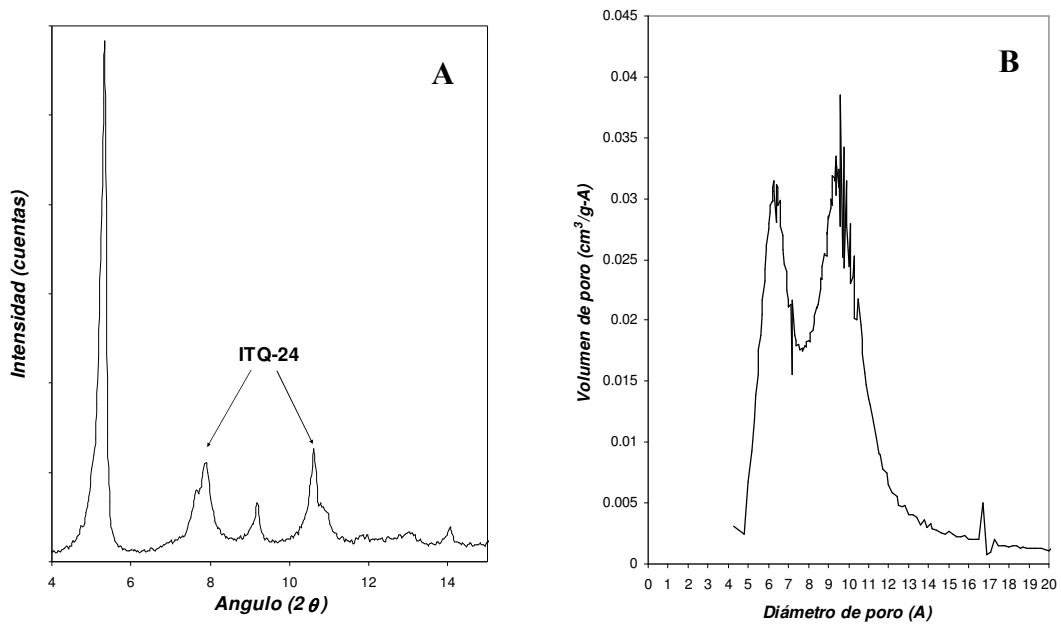
- Zeolita ITQ-24: Se obtiene para altos contenidos de germanio y de átomos trivalentes, incorporando, por tanto, altos contenidos de ADE. Previamente, la zeolita ITQ-24 se había obtenido en medio OH^- con una relación Si/Ge de 5, a partir de geles diluidos ($\text{H}_2\text{O}/\text{T}^{\text{IV}}=30$).^[10] A pesar de ello, en nuestro estudio inicial utilizando herramientas de alta capacidad, esta zeolita se ha sintetizado con una relación Si/Ge igual a 15, con elementos trivalentes y a partir de geles concentrados, como se observa en la **Figura 4.2.3**.
- Zeolita ITQ-22: Esta fase se ve favorecida al disminuir la relación Si/Ge y decrecer la cantidad de elemento trivalente respecto a la necesaria para formar la zeolita ITQ-24.
- Zeolita EU-1: Se forma para relaciones elevadas de Si/Ge y para geles de síntesis menos concentrados que la zeolita ITQ-24, pero, a su vez, necesita de altos contenidos de boro.
- Zeolita SSZ-31: Como se observa en el diagrama de fases, el rango de composiciones en la que se forma es bastante amplio, desde libre de elementos trivalentes hasta relaciones $\text{B}/\text{T}^{\text{IV}}$ muy elevadas. Cristaliza, preferentemente, en sistemas diluidos. Hasta la fecha, la síntesis de esta zeolita no se había descrito utilizando el hexametonio como ADE, siendo generalmente, los ADEs

empleados cationes más grandes y más hidrófobos. Tampoco se ha descrito la cristalización de esta zeolita con grandes cantidades de Ge en el gel de síntesis.

- Material laminar: Finalmente, se forma un material laminar a altas concentraciones de OH⁻. Este material empieza a disolverse cuando empieza a cristalizar cualquier zeolita, ocurriendo una transformación de fase. La fase laminar presenta una baja estabilidad térmica, destruyéndose la estructura cuando se calcina a 550°C.

Al material desconocido presente en la mezcla se le denomina ITQ-33. En el difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-33 (ver **Figura 4.2.4a**), se observa que el primer pico de difracción aparece a ángulo bajo ($2\theta = 5^\circ$). Además al realizar la medida de adsorción de Ar a la mezcla de ITQ-33 e ITQ-24 obtenida, se observa la presencia de dos bandas en la distribución de poro de la muestra, una centrada en 6.5, correspondiente, probablemente, a la ITQ-24, y otra centrada en 9.6, correspondiente a la zeolita ITQ-33 (ver **Figura 4.2.4b**). A la vista de estos resultados, se considerará como una primera aproximación, que la zeolita ITQ-33 debe presentar poros grandes o extra-grandes.

Figura 4.2.4. a) Difractograma de RX obtenido para la mezcla de ITQ33-ITQ-24. b) Distribución de poro obtenido mediante adsorción de Ar para la mezcla de ITQ-33-ITQ-24.



Con el fin de realizar un segundo diseño de experimentos para obtener la zeolita ITQ-33 pura, se analizará cómo afectan las distintas variables de síntesis a la densidad de red de la zeolita cristalizada (medida como átomos T por 1000\AA^3), mediante una herramienta estadística como el análisis de Pareto. Las diferentes fases obtenidas en medio OH⁻ se muestran en la **Tabla 4.2.2**. Los datos de la zeolita ITQ-33 son desconocidos. No obstante, dado su diámetro de poro se podría suponer una densidad de red más baja que para el resto de las zeolitas presentes en el estudio. En la tabla se observa que al disminuir el volumen de microporo, la densidad de red aumenta para la fase obtenida. Obtener materiales zeolíticos con una alta microporosidad y una baja densidad de red sería de gran interés.

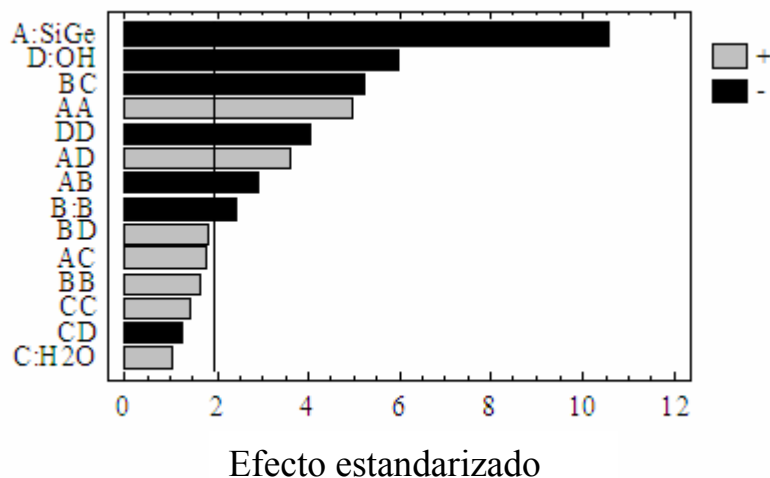
Tabla 4.2.2. Características topológicas de las zeolitas obtenidas en el primer diseño de experimentos.

Zeolita	Sistema canales	Densidad red (T/1000Å ³)
ITQ-33	¿¿>14??	¿12-13?
ITQ-24	12 x 12 x 10	15.6
ITQ-22	12 x 10 x 8	16.6
EU1	10	17.1
SSZ-31	12	18.7
Laminar	---	---
Amorfo	---	---

Con el análisis de Pareto se podrá cuantificar el peso hipotético de cada variable en el resultado final. El gráfico producido representa un histograma de frecuencia que ordena los parámetros de acuerdo a su influencia, estando el más importante en primer lugar. Las barras que se extienden más allá de la línea vertical corresponden a los efectos que son estadísticamente significativos, con un nivel de confianza del 95%.

Los resultados presentados en la **Figura 4.2.5** muestran que las variables que influyen en mayor medida en la síntesis de la zeolita ITQ-33 son: Si/Ge, OH⁻/(Si+Ge), y la combinación de B/(Si+Ge) y H₂O/(Si+Ge). Brunner y Meier predijeron que las estructuras zeolíticas de canales extra-grandes con volúmenes de microporo altos, deben contener un relativamente elevado número de anillos de 3 y 4 miembros.^[14] Esta predicción está de acuerdo con que la influencia de la relación Si/Ge sea la mayor en nuestro estudio, ya que se ha demostrado que la presencia de Ge dirige hacia la formación de DA4.

Figura 4.2.5. *Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases.*



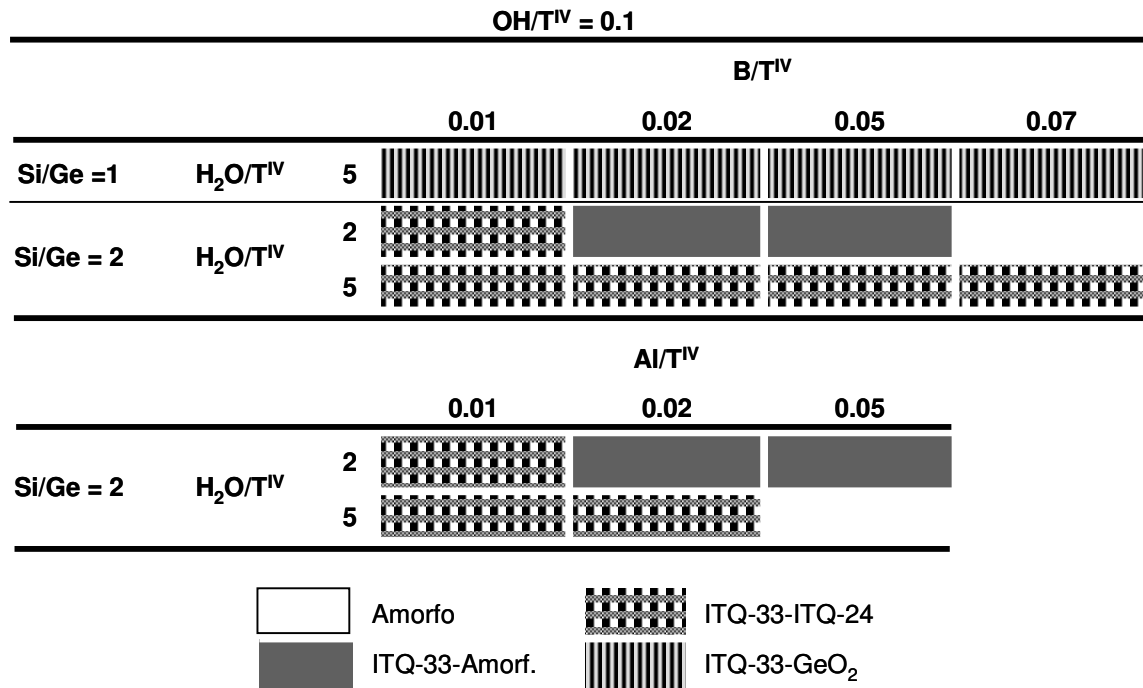
Además, en la síntesis de zeolitas, existen dos procesos competitivos que ocurren al mismo tiempo, la cristalización de las zeolitas y la degradación del ADE orgánico. Así pues, el pH del medio de síntesis tendrá un papel importante en estos dos procesos. Cuanto mayor sea la concentración del agente mineralizante, más rápida será la nucleación de las zeolitas. Sin embargo, también será mayor el pH y el ADE orgánico podría descomponerse más rápidamente, reduciéndose la cantidad de ADE presente en el medio, de forma que el restante no sería suficiente para continuar cristalizando la zeolita.

Finalmente, el tercer factor más influyente es la combinación de las relaciones $B/(Si+Ge)$ y $H_2O/(Si+Ge)$. La nucleación es más rápida cuando el gel es concentrado y la presencia de átomos trivalentes en el gel, permite su incorporación en la red, generando cargas negativas que pueden incrementar la cantidad de ADE en el interior de los canales y cavidades, y por tanto, dirigiendo hacia zeolitas con un elevado volumen vacío.

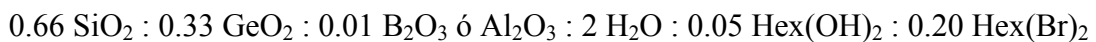
Teniendo en cuenta estos resultados, se realiza un segundo diseño de 18 experimentos, añadiendo la presencia del Al como elemento trivalente junto al B. Los resultados se muestran en la **Figura 4.2.6**, en la cual se observa como se obtiene la zeolita ITQ-33 como fase cristalina pura de acuerdo con los resultados del análisis de

Pareto. Sin embargo, una pequeña cantidad de material amorfo está presente en la muestra.

Figura 4.2.6. Diagrama de fases del segundo diseño de experimentos en medio OH⁻ siendo las condiciones de síntesis de Hex/T^{IV}=0.25, T=175°C y t=14 días.

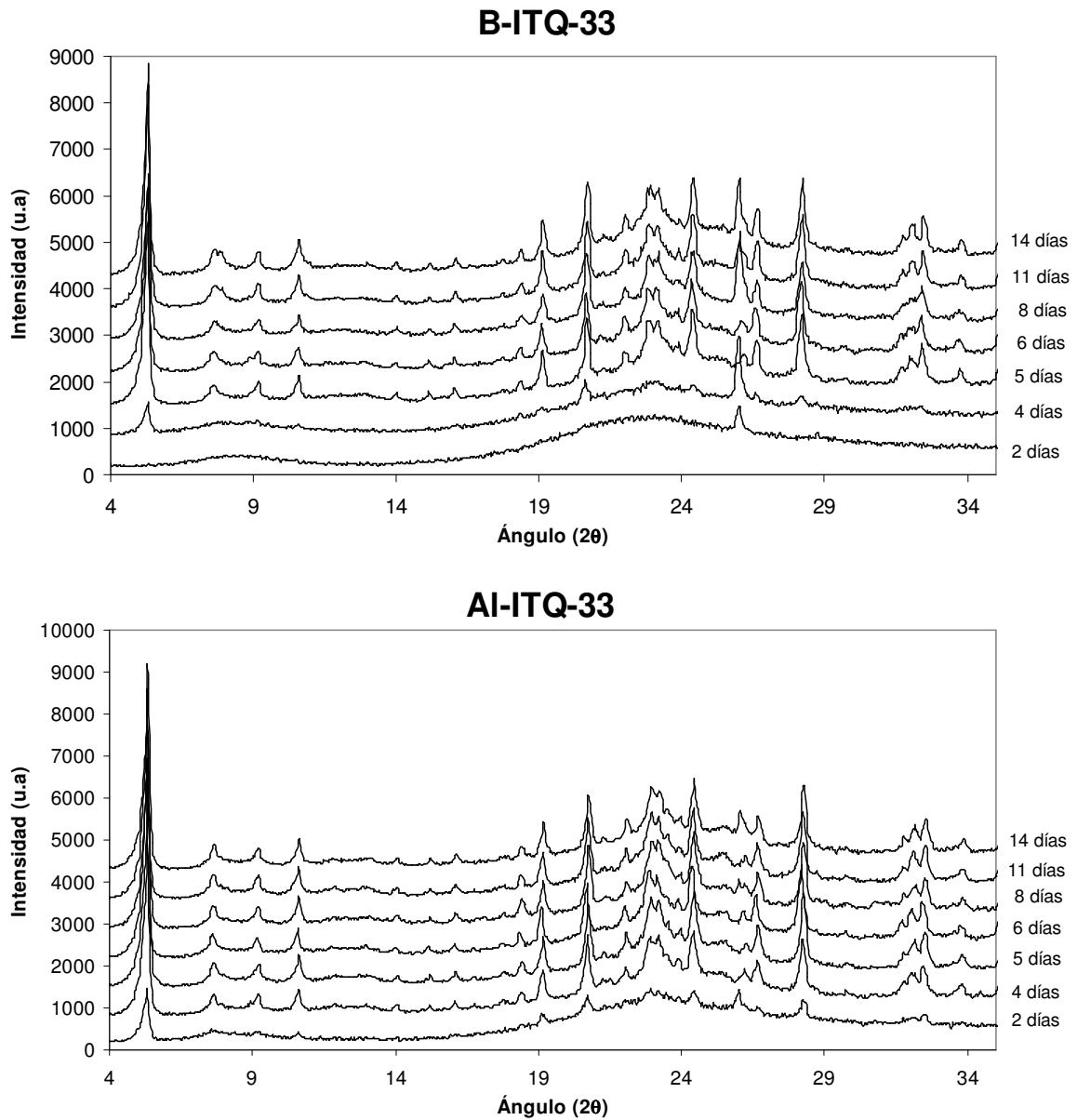


Por tanto, las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita ITQ-33 en medio OH⁻ son las siguientes:



Se realiza un estudio cinético en dichas condiciones (**Figura 4.2.7**), comprobándose que la zeolita Al-ITQ-33 necesita 4 días para cristalizar, es estable en el medio de síntesis y no se transforma hacia otras fases, mientras que la B-ITQ-33 necesita cinco días para cristalizar, transformándose después de 11 días hacia la zeolita ITQ-24. Bajo estas condiciones de síntesis se obtiene la zeolita ITQ-33 como fase cristalina pura, pero conteniendo alrededor del 20% de material amorfo.

Figura 4.2.7. Cinéticas de cristalización de la zeolita ITQ-33 en medio OH, utilizando B ó Al como elementos trivalente.



4.2.2.1.2.- Diseño de experimentos en medio fluoruro

La cristalización de la zeolita ITQ-33 requiere de una cantidad importante de Ge en el gel de síntesis, lo cual probablemente indica la presencia de DA4 en su estructura, debido a que todas las zeolitas obtenidas recientemente con germanio presentan este tipo de cajas. En ese caso, el uso de F⁻ como agente mineralizante podría estabilizar los DA4 debido a la tendencia de estos aniones a introducirse en el interior de estas

cajas.^[15] Esto permitiría estabilizar las moléculas de ADE orgánicas minimizando las reacciones de degradación, al trabajar a pHs menos alcalinos. En definitiva, y partiendo de estas hipótesis, suponemos que en medio F⁻, se podrían obtener muestras de zeolita ITQ-33 más cristalinas que las obtenidas en medio OH⁻, permitiendo así la resolución estructural.

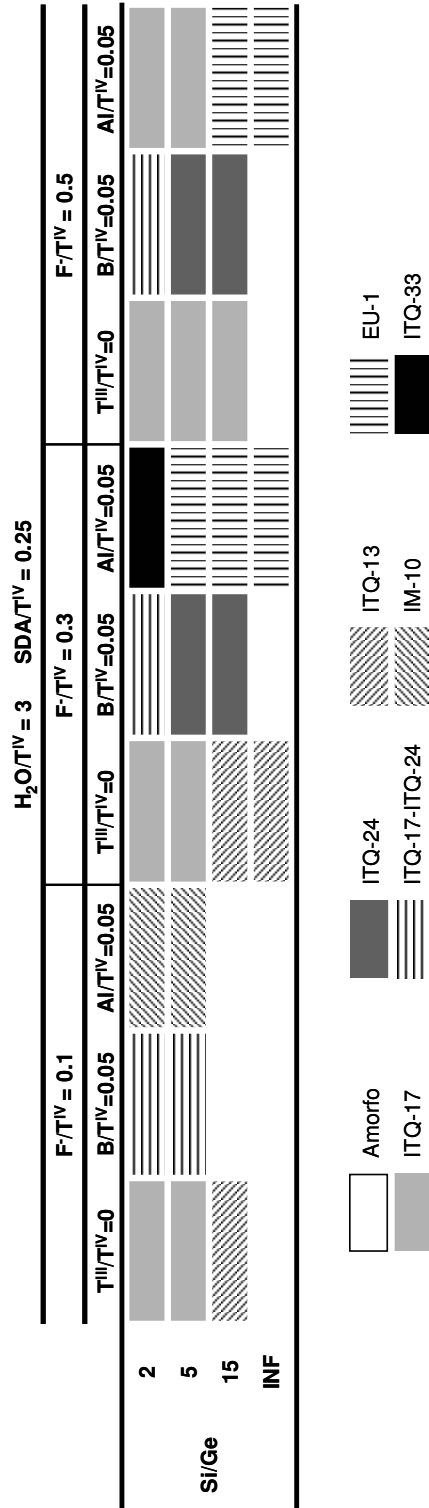
Siguiendo estas hipótesis, se selecciona un segundo diseño de experimentos para realizar un estudio exhaustivo en medio fluoruro con geles concentrados (H₂O/(Si+Ge)=3). El diseño factorial empleado es 3²x4, con un total de 36 experimentos. En la **Tabla 4.2.3** se muestran las distintas relaciones molares con los niveles para cada una.

Tabla 4.2.3. Variables seleccionadas en el diseño de experimentos en medio fluoruro junto al número y valores de los niveles para cada una.

Variables	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Si/Ge	4	2	5	15	INF
T ^{III} /(Si+Ge)	3	0	B = 0.05	Al = 0.05	
F ⁻ /(Si+Ge)	3	0.1	0.3	0.5	

El diagrama de fases obtenido se muestra en la **Figura 4.2.8**, donde se observa la aparición de las zeolitas ITQ-13, ITQ-17, ITQ-24, IM-10, EU-1 e ITQ-33. Como sucede en la síntesis en medio OH⁻, se obtiene una gran cantidad de fases utilizando el hexametonio como ADE, debido a su flexibilidad, tamaño y carga. En la **Figura 4.2.8** se observa como también en medio fluoruro, el rango de composiciones para la cristalización de la zeolita ITQ-33 es muy estrecho, a la vez que inusual.

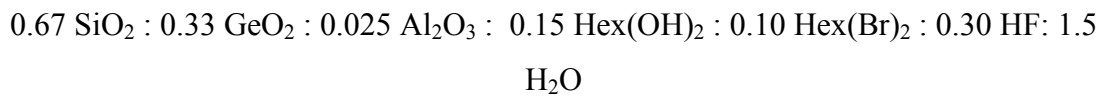
Figura 4.2.8. Diagrama de fases obtenido en medio F^- utilizando hexametonio como ADE.



4.2.2.2.- Zeolita ITQ-33

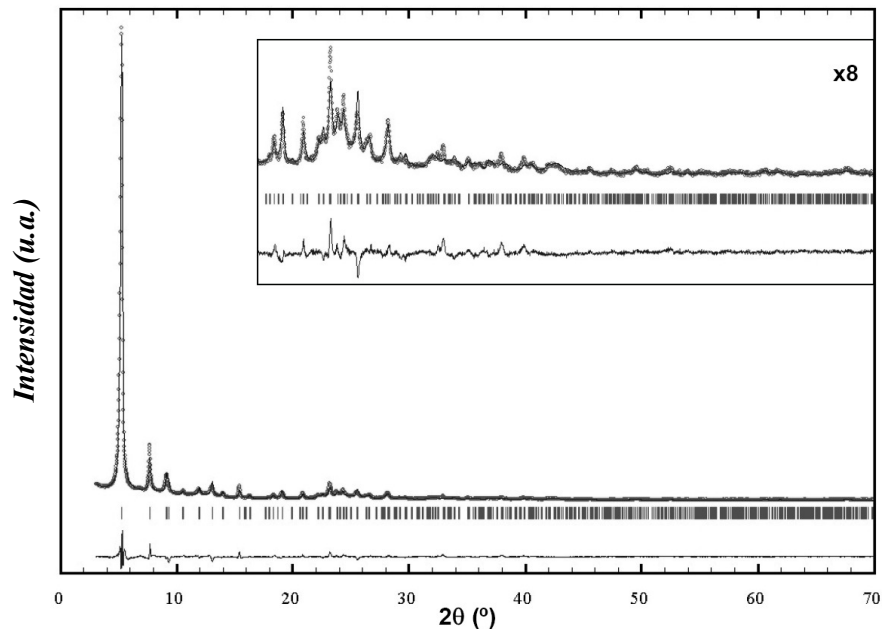
4.2.2.2.1.- Estructura

Para la resolución y refinamiento de la estructura de la zeolita ITQ-33 se utilizó el patrón de difracción de una muestra de zeolita ITQ-33 calcinada y obtenida en las siguientes condiciones de síntesis:



La cristalización se llevó a cabo a 175°C durante 5 horas en condiciones estáticas. El difractograma de la muestra calcinada se muestra en la **Figura 4.2.9**.

Figura 4.2.9. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-33 calcinada a 550°C, junto al refinamiento Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (círculos) y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma muestran las reflexiones de Bragg. Se aumenta la zona central del difractograma para mostrar el ajuste con más detalle.



4.2. Influencia del ADE orgánico

La estructura de la zeolita ITQ-33 pertenece al sistema hexagonal, con unos parámetros de celda unidad $a = 19.367 \text{ \AA}$ y $c = 11.495 \text{ \AA}$, y en el grupo espacial $P6/mmm$ (nº 191).

La estructura cristalina se resuelve utilizando el programa FOCUS.^[16, 17] El refinamiento Rietveld se lleva a cabo con el programa FULLPROF,^[18] con un fondo estimado visualmente y una función pseudo-Voigh. El buen ajuste obtenido mediante el refinamiento Rietveld se observa en la **Figura 4.2.9**. Los residuales del refinamiento son $R_{\text{exp}} = 0.050$, $R_{\text{wp}} = 0.143$, $R_{\text{F}} = 0.046$, $R_{\text{B}} = 0.062$. Las coordenadas atómicas, ocupaciones y parámetros termales de la estructura refinada se muestran en la **Tabla 4.2.4**.

Tabla 4.2.4. *Coordenadas atómicas, ocupaciones y parámetros termales de la zeolita ITQ-33.*

Grupo espacial $P6/mmm$ (No. 191)

$a = 19.3668537(9) \text{ \AA}$, $b = 19.3668537(9) \text{ \AA}$, $c = 11.495408(3) \text{ \AA}$

Átomo	X	y	z	Ocupación	Multiplicidad & Wyckoff
Si1	0.2470(2)	0.4940(2)	0.2251(6)	0.674(14) ^b	12 o
Ge1	0.2470(2)	0.4940(2)	0.2251(6)	0.326(14) ^b	12 o
Si2	0.2785(4)	0.5570(4)	1/2	1.0	6 m
Si3	1/3	2/3	0.1393(8)	1.0	4 h
Si4	0.0928(4)	0.4646(4)	0.1504(5)	0.607(11) ^b	24 r
Ge4	0.0928(4)	0.4646(4)	0.1504(5)	0.393(11) ^b	24 r
O1	0.1502(5)	0.4383(9)	0.2163(20)	1.0	24 r
O2	0.2644(17)	0.5288(17)	0.3618(18)	1.0	12 o
O3	0.2856(2)	0.5712(2)	0.1386(13)	1.0	24 r
O4	0.3686(9)	0.6314(9)	1/2	1.0	6 m
O5	0.3259(19)	0.6518(19)	0	1/3 ^a	6 l
O6	0	0.4017(19)	0.1947(27)	1.0	12 n
O7	0.1032(21)	0.4579(21)	0	1.0	12 p
O8	0.1094(30)	0.5547(30)	0.1978(26)	1.0	12 o

El número entre paréntesis es la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa dada. Los valores sin error estándar no se refinaron.

Debido a sus factores similares de dispersión, Si y Al se refinaron como si fuesen átomos de Si-

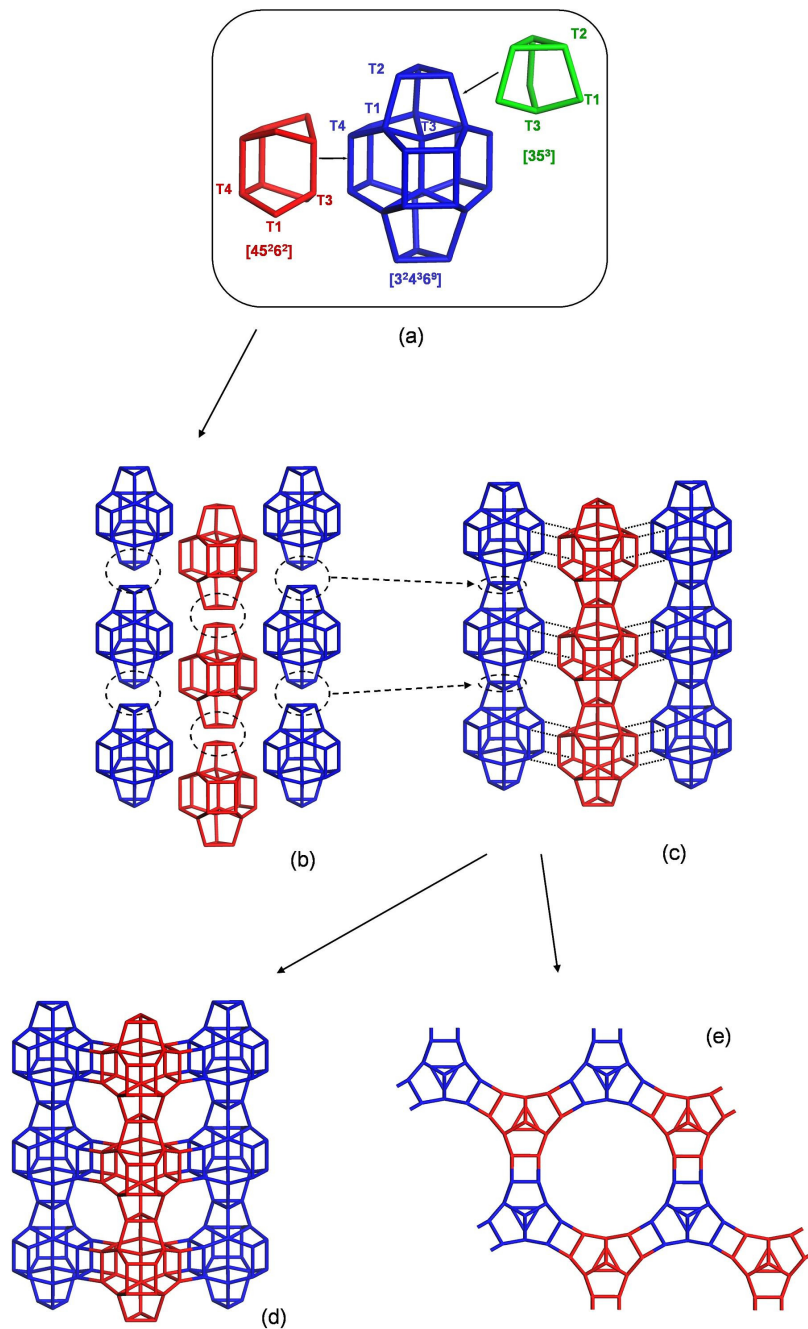
^a El átomo O5 ha sido desplazado fuera de su posición especial original (1/3, 2/3, 0) para permitir la simetría impuesta por el ángulo T-O-T de 180°, el cual afectaría a la distancia T-O5; por tanto, esta ocupación se ha reducido a 1/3.

^b Las ocupaciones totales de las posiciones T1 y T4 están fijadas en 1.

El polimorfo pura sílice de este material fue predicho por Treacy et al.,^[19] y se puede observar en su base de datos de estructuras zeolíticas hipotéticas (<http://www.hypotheticalzeolites.net/>, número de referencia 191_4_19370).

La estructura de la zeolita ITQ-33 comprende una unidad de construcción terciaria formada por una caja $[3^24^36^9]$ con dos átomos adicionales en su interior, localizados a lo largo de la dirección del eje *c*. Esta unidad de construcción terciaria está formada por el agrupamiento de tres $[45^26^2]$ y dos $[35^3]$ unidades de construcción secundarias, las cuales comparten las aristas T1-T3, como se observa en la **Figura 4.2.10a**. Por tanto, el silicogermanato ITQ-33 presenta anillos de 3 y 4 miembros en su estructura, siendo inusual la presencia en la estructura de unidades con anillos de 3.^[20-23]

Figura 4.2.10. Descripción de la estructura de la zeolita ITQ-33. a) El grupo básico de la zeolita ITQ-33, y sus unidades de construcción secundarias constituyentes, indicando la localización de los cuatro átomos T independientes. b) Condensación de las unidades terciarias en columnas a través de anillos de 3-miembros. c) Conexión de las columnas por formación de cajas de DA4 (líneas discontinuas). d) Vista lateral de la estructura de la zeolita ITQ-33, mostrando los anillos de 10-miembros. e) Vista de la estructura completa a lo largo de $[001]$, mostrando los anillos de 18-miembros. Los átomos de oxígeno han sido eliminados por claridad.



Las unidades de construcción terciarias de la zeolita ITQ-33 generan la formación de columnas a largo del eje c , compartiendo el anillo de 3 con las unidades vecinas (**Figura 4.2.10b**). Cada columna está unida a otras tres vecinas a través de anillos de cuatro miembros, generando cajas de DA4 (**Figura 4.2.10c**). La celda unidad de la zeolita está compuesta por dos grupos básicos (**Figura 4.2.10a**) y tres DA4. La zeolita ITQ-33 contiene cuatro átomos T simétricamente independientes (**Figura 4.2.10a**), y el refinamiento Rietveld de los patrones de DRX indica la sustitución isomórfica preferencial de los átomos de Si por átomos de Ge en la posición T4 (correspondiente a DA4) con un 39% de Ge, y T1 (posición directamente unida a DA4) con un 33% de Ge, mientras que las otras dos posiciones se mantienen como puramente Si ó (Si+Al). Se ha descrito una ocupación preferencial similar de Ge en DA4 para otras zeolitas.^[24-26] La composición química obtenida en el refinamiento es $[(\text{Si}+\text{Al})_{0.71}\text{Ge}_{0.29}\text{O}_2]$, que ajusta perfectamente con la obtenida por el análisis químico de la muestra calcinada ($(\text{H}_{0.04})[(\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.04}\text{Ge}_{0.30}\text{O}_2)]$).

La zeolita ITQ-33 presenta una topología de red con un sistema tridireccional de canales, donde hay canales extra-grandes con aberturas circulares de 18 miembros a lo largo de la dirección del eje c (**Figura 4.2.10e**), generando un diámetro de poro cristalográfico de 12.2 Å.

Los tamices moleculares con poros grandes y alta capacidad de adsorción presentan muchas aplicaciones potenciales.^[27-30] De todos estos materiales, son las zeolitas las que presentan un mayor interés debido a su mayor estabilidad en un amplio rango de condiciones. Hasta el momento, se había sintetizado un aluminofosfato con canales circulares extra-grandes conteniendo 18 átomos de oxígeno (canales de 18 miembros). En la búsqueda de zeolitas con canales extra-grandes, muchos de los materiales sintetizados presentan solamente canales de 14 miembros. La síntesis de estructuras zeolíticas con canales mayores se ha visto impedida por el bajo ángulo que presentan los enlaces Si-O-Si. Recientemente, se ha sintetizado un silicogaloaluminato (ECR-34) con canales de 18 miembros unidireccionales,^[31] que presenta un relativamente bajo volumen de microporo, confiriéndole poco atractivo para aplicaciones catalíticas.

4.2. Influencia del ADE orgánico

Hasta el momento, poros circulares con aberturas mayores de 10 Å, sólo se habían observado en la zeolita ECR-34 (10.1 Å) y en el aluminofosfato VPI-5 (12.7 Å).^[32] Sin embargo, una diferencia importante entre la zeolita ITQ-33 y la ECR-34 ó VPI-5, es la presencia de un sistema de canales bidimensional de 10 miembros en el plano *a-b* con aberturas de 6.1 x 4.3 Å, los cuales interconectan los canales de 18 miembros (**Figura 4.2.10d**). La topología descrita presenta una densidad de red para la zeolita ITQ-33 de 12.3 átomos-T por 1000 Å³, la cual es mucho menor que la presentada por la ECR-34 (15.4 átomos-T/1000 Å³) y la VPI-5 (14.5 átomos-T/1000 Å³), ambas con canales de 18 miembros.

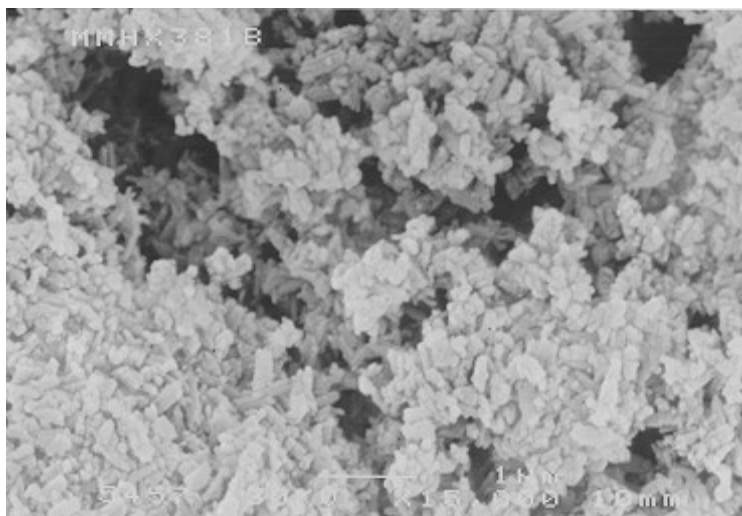
4.2.2.2.2.- Caracterización fisicoquímica

El análisis químico y termogravimétrico de la muestra de ITQ-33 indica una relación molar Si/Ge/Al/N/F de 1/0.45/0.06/0.2/0.1 y una pérdida de peso total del 23%, consistente con la fórmula química por celda unidad: |(hexametonio)₃F₃(H₂O)₁₇| [Si₃₀Al₂Ge₁₄O₉₂]. De la pérdida de peso total, en torno a un 7% corresponde a pérdida de agua, lo cual nos indica, que además del hexametonio, tenemos moléculas de agua que están actuando como relleno de los canales de la zeolita ITQ-33.

La relación C/N obtenida del análisis químico, indica que el hexametonio incorporado no se ha degradado, ya que se obtienen relaciones molares (C/N) entre 5.9 y 6.1. El ADE de la ITQ-33 puede eliminarse por calcinación a 550°C, manteniendo la estructura intacta.

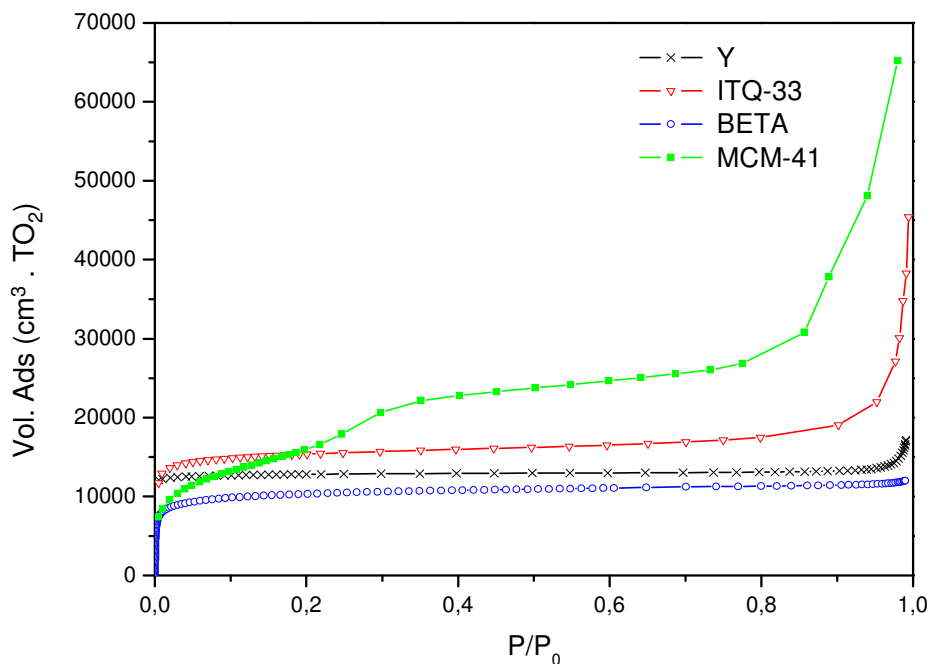
El tamaño de los cristales obtenidos es del orden de ~0.2 µm, como se observa en la **Figura 4.2.11**.

Figura 4.2.11. Fotografía de Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita ITQ-33.



Las propiedades de adsorción de N_2 de la ITQ-33, consideradas por cada unidad de TO_2 , son mucho mayores que las mostradas por cualquier otra zeolita, pero menores que las presentadas por el material mesoporoso ordenado MCM-41 (ver **Figura 4.2.12**). Por consiguiente, ITQ-33 tendría un valor intermedio entre las zeolitas convencionales y los materiales mesoporosos. El área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) es de $690 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de microporo $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las propiedades texturales estimadas para el material ITQ-33 en su forma puramente silícea serían de $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de microporo y $840 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial BET.

Figura 4.2.12. Isotermas de adsorción de N_2 de las zeolitas ITQ-33, zeolita Y, zeolita Beta y MCM-41.



El espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra de ITQ-33 sin calcinar (**Figura 4.2.13**) muestra una única banda de resonancia localizada a 53 ppm, correspondiente a Al coordinado tetraédricamente. No se observa la presencia de Al octaédrico. No obstante, se extrae una pequeña cantidad de Al en la muestra calcinada, como se observa por la banda de resonancia a 0 ppm.

La presencia de Al coordinado tetraédricamente genera acidez Brønsted en la estructura que puede protonar la piridina, mostrando la banda característica a $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de infrarrojo, característico de los iones piridinio (**Figura 4.2.14**). La presencia de acidez superficial y poros extra-grandes interconectados en la ITQ-33 sugieren la utilización de dicha zeolita en catálisis.

Figura 4.2.13. RMN de ^{29}Al de la zeolita ITQ-33 sin calcinar y calcinada.

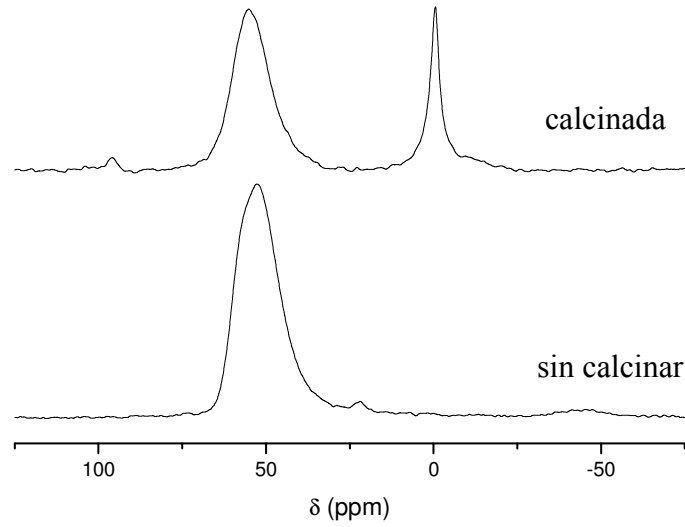
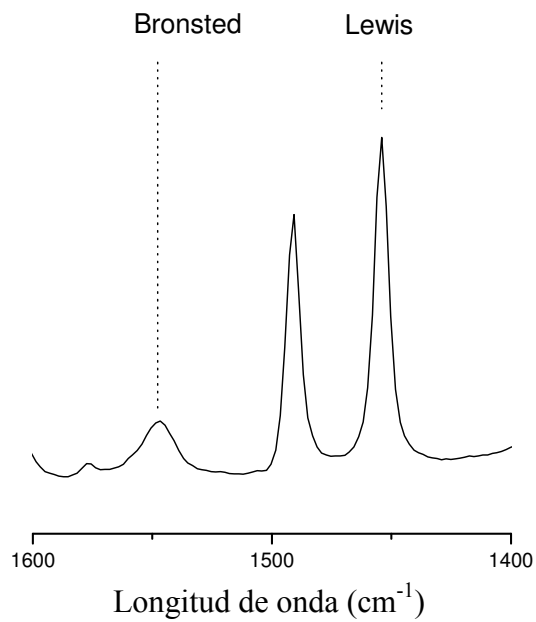


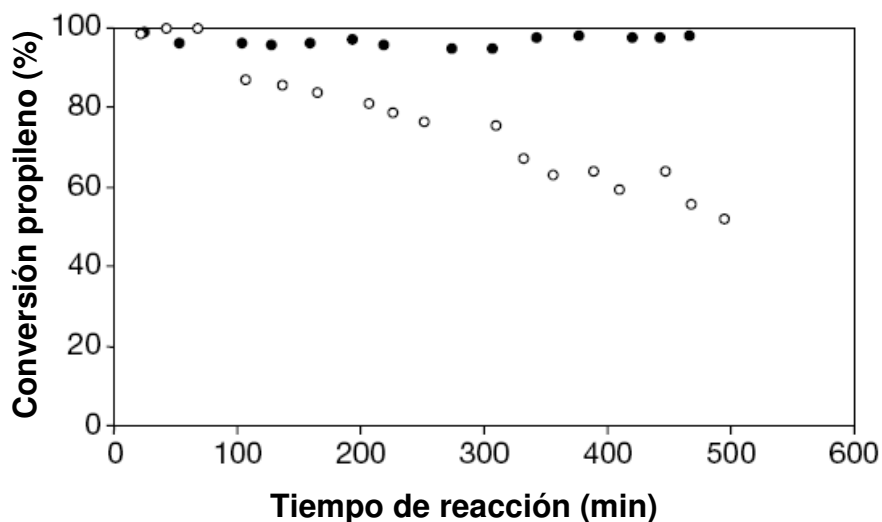
Figura 4.2.14. Espectro infrarrojo de la zeolita ITQ-33 de adsorción de piridina, después de desorberse a 150°C , mostrando la banda característica de los iones piridinio a $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$.



4.2.2.2.3.- Aplicaciones catalíticas

La acidez superficial que presenta la zeolita ITQ-33 es capaz de catalizar, con muy elevada actividad, reacciones tales como la alquilación de benceno con propileno para producir el industrialmente relevante cumeno,^[33] manteniendo una extremadamente baja selectividad hacia el indeseable producto n-propilbenceno (menor del 0.01% al 99% de conversión). Cuando se trabaja a tiempo de contacto muy bajo, $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$ (velocidad espacial másica en horas), la actividad de la zeolita ITQ-33 decae mucho más lentamente que la de la zeolita Beta, que es la zeolita usada industrialmente en la actualidad (**Figura 4.2.15**). La actividad se mantiene después de al menos cinco ciclos de reacción/regeneración (540 °C en aire).

Figura 4.2.15. Porcentaje de conversión de propileno en función del tiempo de contacto para la zeolita ITQ-33 y zeolita beta. La zeolita ITQ-33 (círculos negros), zeolita beta (círculos blancos). $T = 125^\circ\text{C}$, $P = 3.5 \text{ MPa}$, $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$, relación molar benceno/propileno es 3.5.



Además, durante el proceso de craqueo catalítico de gasoil de vacío, la zeolita ITQ-33 es competitiva para la producción de una mayor cantidad de diesel y menor de gasolina, manteniendo la selectividad hacia propileno y buteno. Este comportamiento es importante ante la necesidad de la sociedad de ahorrar combustible y restringir las emisiones de CO_2 , dado que el diesel presenta una mayor eficiencia en consumo que la

gasolina. Dicho comportamiento catalítico podría ser debido a que en los poros extra-grandes se podría incrementar el rendimiento a diesel, y a la existencia de los poros de 10 miembros conectados que permitirían la difusión y el craqueo de moléculas de gasolina, produciendo las olefinas C₃ y C₄. Los resultados presentados en la **Tabla 4.2.5** indican que con la ITQ-33 se produce una conversión de craqueo mayor que con la zeolita Beta y parecida a la zeolita Y (USY). Además, la zeolita ITQ-33 genera más diesel, menos gasolina y relaciones propileno/propano e isobuteno/isobutano mucho mayores que la USY, y muy similares a la zeolita Beta. Si la zeolita ITQ-33 se utiliza junto a la zeolita ZSM-5, presentan un efecto cooperativo excelente, dando mucha mayor selectividad hacia el diesel y propileno, con menos gasolina, que la combinación de zeolitas USY y ZSM-5 usadas en la actualidad. Por tanto, la zeolita ITQ-33 podría transformar el campo de la catálisis con zeolitas, si se consiguiera mejorar su estabilidad y su coste.

Tabla 4.2.5. Craqueo catalítico de gasoil ligero a vacío árabe a 500°C y 60 segundos de tiempo de reacción.

Catalizador	Conversión	Rendimientos (%)			Relación molar	
		Diesel	Gasolina	Propileno	Propileno/propano	Isobutene/isobutano
USY						
Cat./aceite = 0.62	92.5	15.7	40.4	4.7	1.0	0.1
Cat./aceite = 0.47	88.3	19.5	39.5	4.4	1.3	0.1
ITQ-33						
Cat./aceite = 0.70	89.2	22.6	34.5	4.2	1.9	0.4
BETA						
Cat./aceite = 0.70	84.0	14.1	32.3	7.5	1.9	0.5
USY + 20% ZSM-5	87.0	17.0	33.2	7.2	1.5	0.3
ITQ-33 + 20% ZSM-5	86.1	23.3	25.1	9.0	3.7	1.1

Para el catalizador USY, el tamaño de la celda unidad es 2.432 nm. La mayor relación de catalizador a aceite para la zeolita USY es cercana a la utilizada para la zeolita ITQ-33 y Beta, dando una idea acerca de la actividad catalítica. La relación menor, permite alcanzar un nivel de conversión similar a los otros catalizadores, siendo mejor para comparar selectividades. La conversión es a diesel+gasolina+gases+coque. Para el diesel el punto de ebullición es 216.1-359.0 °C y para la gasolina es 36.0-216.1 °C.

4.2.2.2.4.- Conclusiones

En el presente capítulo se ha descrito la estructura y la actividad catalítica de un silicogermanato microporoso llamado zeolita ITQ-33, el cual presenta un sistema de canales extra-grandes con aberturas circulares de 18 miembros a lo largo del eje *c*, interconectados por un sistema bidireccional de canales de 10 miembros, generando una

estructura con un volumen de microporo muy elevado. Las condiciones para la síntesis del material son extremadamente inusuales, y su obtención ha sido posible mediante la utilización de técnicas de alta capacidad.

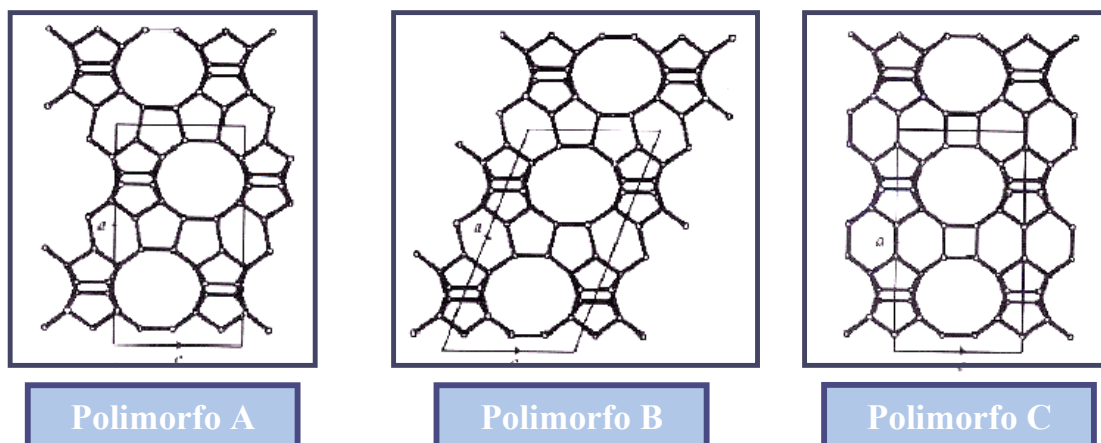
4.2.2.3.- Síntesis de la zeolita B-ITQ-24 libre de germanio

4.2.2.3.1.- Introducción

Las zeolitas se utilizan ampliamente en adsorción y transformación de moléculas orgánicas.^[27, 34] A pesar que se han obtenido más de 170 estructuras distintas, muy pocas de ellas están formadas por canales de distintas dimensiones. No obstante, la presencia de canales conectados o no conectados con anillos de 10 y 12 miembros en la misma estructura, confieren a la zeolita propiedades catalíticas únicas para procesos tales como isomerización de xilenos, dealquilación, craqueo catalítico y alquilación de aromáticos.^[35-37]

La primera zeolita descrita con poros interconectados de 10 y 12 miembros en la misma estructura pertenece a la familia CON. Esta familia estaba formada inicialmente por las zeolitas SSZ-26,^[38, 39] SSZ-33 y CIT-1.^[40] Las zeolitas SSZ-26 y SSZ-33 poseen estructuras intercrecidas, formadas aproximadamente por un 15% y 30% de polimorfo A, y un 85% y 70% de polimorfo B, respectivamente (ver **Figura 4.2.16**). Posteriormente, se descubrió la zeolita CIT-1, que corresponde con el polimorfo B puro.

Figura 4.2.16. Proyecciones en el plano ac de los polimorfos A, B y C de la familia de zeolitas CON.



Como era de esperar, las zeolitas SSZ-26, SSZ-33^[38, 41] y CIT-1^[42] muestran características adecuadas para reacciones de conversión de hidrocarburos.^[43-46] Presentan una topología que conjuga canales de 10 y 12 miembros intercruzados, en donde el acceso al interior del cristal puede darse a través de los dos tipos de ventanas. Por ello, ofrecen coeficientes de difusión elevados, debidos a las ventanas de 12 miembros, y alta selectividad de forma y baja desactivación, por las ventanas de 10 miembros.^[47]

En un estudio estructural, además de los polimorfos observados A y B, se propuso un polimorfo C, el cual presentaría dobles anillos de cuatro (DA4) en su estructura.^[48] Recientemente, se ha visto que la introducción de Ge en la síntesis dirige hacia estructuras nuevas con DA4, tanto en medio F⁻ como en medio OH⁻, y esto ha permitió sintetizar el polimorfo C de la familia de zeolitas CON, llamada zeolita ITQ-24, como germanosilicato en medio OH⁻.^[10]

4.2.2.3.2.- Objetivos y metodología

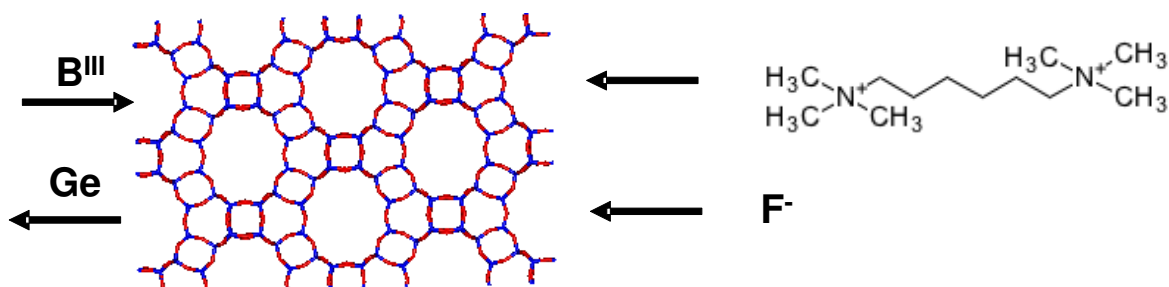
Desde el punto de vista de la industria, sería interesante la obtención de dicho polimorfo en forma de aluminosilicato con elevada acidez superficial, mayor estabilidad hidrotermal, y menor coste que los germanatos. Por tanto, el objetivo del presente capítulo, se centra en la obtención de la zeolita ITQ-24 en su forma libre de Ge. Para ello, se realizará un estudio con un amplio rango de relaciones de Si frente a T^{III}, combinando el conocimiento previo junto a técnicas de síntesis de alta capacidad. Con esta metodología se mostrará que es posible la síntesis de la zeolita ITQ-24 libre de Ge en un amplio rango de composiciones Si/T^{III}. Este estudio puede abrir una puerta hacia la obtención de materiales libres de Ge de los germanosilicatos descritos hasta el momento.

Los ángulos Si-O-Ge son mayores que los ángulos Si-O-Si ó Si-O-Al, pero muy parecidos a los ángulos Si-O-B. Por tanto, desde el punto de vista de la estructura, la introducción de B en lugar de Ge produce diferencias pequeñas, excepto por el hecho de que la presencia de B introduce cargas negativas en la red que deben ser compensadas por cationes. Por otro lado, si la síntesis es llevada a cabo en medio F⁻ se favorece la

4.2. Influencia del ADE orgánico

estabilización de los DA4,^[49] pero se necesita la presencia de un mayor número de cargas positivas para compensar además los aniones F⁻. Entonces, un sistema de este estilo, requiere un elevado número de moléculas de agente director de estructura (ADE) para compensar todas las cargas negativas generadas. Así pues, parece claro que para la obtención la zeolita ITQ-24 libre de Ge con una relativamente baja relación Si/B, no se debería utilizar un ADE grande y rígido, sino ADEs más pequeños y flexibles, y aún mejor, ADEs policationicos flexibles. Este tipo de ADE permitiría llenar los poros de la zeolita ITQ-24, manteniendo suficientes cargas positivas para la compensación de las cargas negativas introducidas en la red por los átomos de B y por los aniones fluoruro (ver **Figura 4.2.17**).

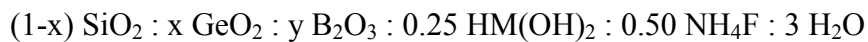
Figura 4.2.17. Metodología para reducir el contenido de Ge de la zeolita ITQ-24.



4.2.2.3.3.- Resultados y caracterización

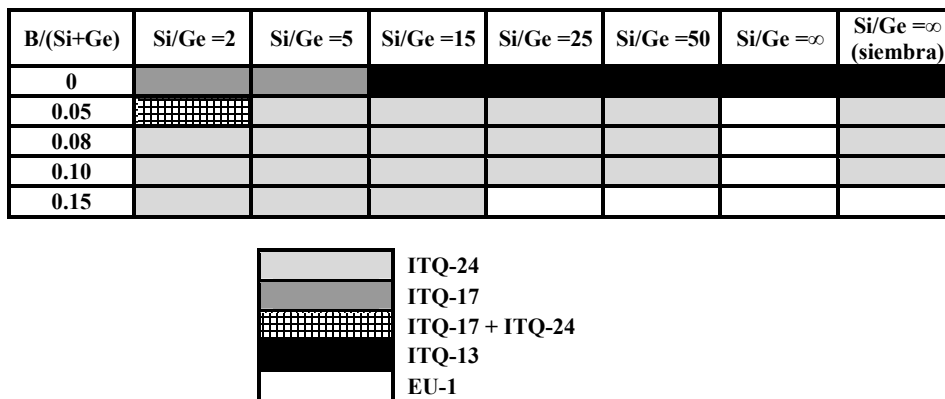
Un ADE que presenta todos estos requisitos es el catión hexametonio (HM), el cual es un dicatión pequeño y flexible con una gran densidad de carga. El elevado volumen vacío que muestra la zeolita ITQ-24 puede confinar cerca de 3.5 moléculas de HM por celda unidad, lo cual genera siete cargas positivas en total. Debido a que la zeolita sólo presenta dos DA4 por celda unidad, un máximo de dos F⁻ serán necesarios para estabilizar esos DA4, permaneciendo aún cinco cargas positivas sin compensar. Esta cantidad es demasiado alta para ser compensados por defectos en la estructura puramente silíceo, cristalizando la zeolita ITQ-13^[9] en lugar de la zeolita ITQ-24, debido a que la zeolita ITQ-13 presenta un menor volumen vacío y requiere de menos cationes HM para llenar los poros. Si se incorporan en la red de la zeolita átomos de B, éstos podrían compensar el elevado número de cargas positivas procedentes del catión HM, pudiendo cristalizar el borosilicato ITQ-24 libre de Ge.

Siguiendo esta idea, se genera un diseño de experimentos ($5 \times 7 = 35$ experimentos) utilizando HM como ADE en medio F^- , variando la relación Si/Ge, así como la relación T^{III}/T^{IV} en los geles de síntesis. Entonces, mediante técnicas de síntesis de alta capacidad, se preparan geles con la siguiente composición molar de manera automática, cristalizando a una temperatura de 175°C durante 14 días en condiciones estáticas.



Las fases obtenidas mediante el diseño de experimentos descrito se presentan en la **Figura 4.2.18**, donde se muestra que la zeolita ITQ-24 puede obtenerse en un amplio rango de relaciones Si/Ge y $B/(Si+Ge)$. Además, mediante la introducción de una pequeña cantidad de cristales de ITQ-24 como siembra, se consigue la zeolita B-ITQ-24 libre de Ge.

Figura 4.2.18. Diagrama de fases obtenido utilizando el hexametonio como ADE. Se observa que se consigue la zeolita B-ITQ-24 libre de germanio al introducir siembra.



Se caracteriza la muestra de ITQ-24 libre de Ge con una relación de síntesis de $B/(Si+Ge) = 0.05$. Como se observa por análisis elemental (ver **Tabla 4.2.6**), el ADE está ocluido intacto en el interior de los poros, mostrando una pérdida en peso de 19% mediante análisis termogravimétrico. A partir del análisis elemental, se puede extraer que la muestra B-ITQ-24 contiene 3.4 HM/c.u. El análisis nos muestra también que la relación Si/B es de 25, mientras que la relación Si/Ge es mayor de 100, proviniendo el

4.2. Influencia del ADE orgánico

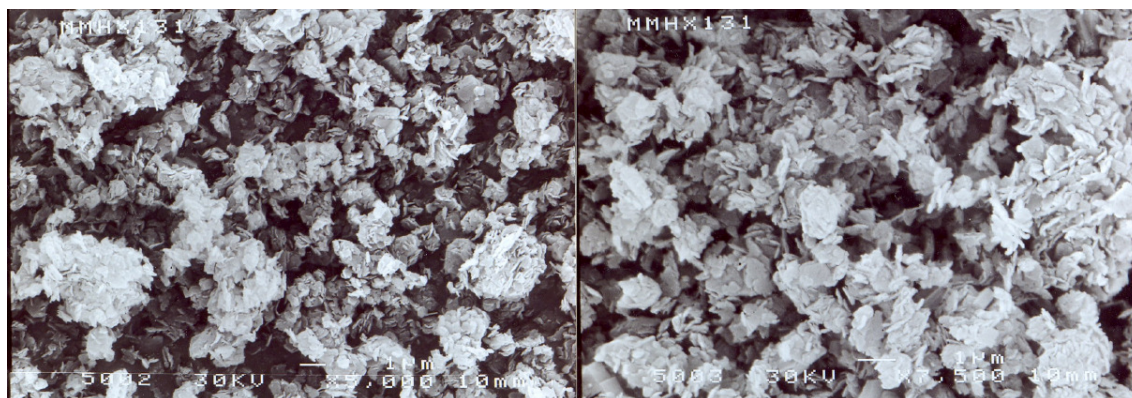
Ge de los cristales de siembra. Por tanto, la fórmula química de la zeolita B-ITQ-24 por celda unidad será la siguiente: $[(\text{hexametonio})_{3.4}\text{F}_{2.0}(\text{H}_2\text{O})_{2.0}] [\text{Si}_{53.4}\text{B}_{2.1}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{112}]$. En la **Figura 4.2.19** se representan dos imágenes de SEM de la muestra B-ITQ-24. En ellas se observa que la zeolita B-ITQ-24 presenta una morfología de pequeñas láminas del orden de 1 μm .

Tabla 4.2.6. Análisis elemental y químico de la muestra de B-ITQ-24 ($B/T^{\text{IV}} = 0.05$).

F (%peso)	N (%peso)	C (%peso)	H (%peso)	C/N (molar)	Moléculas ADE/c.u.
0.90	2.17	11.70	2.53	6.3	3.4

Si/Ge (molar)	Si/B (molar)	Si/Al (molar)
> 100	25	35

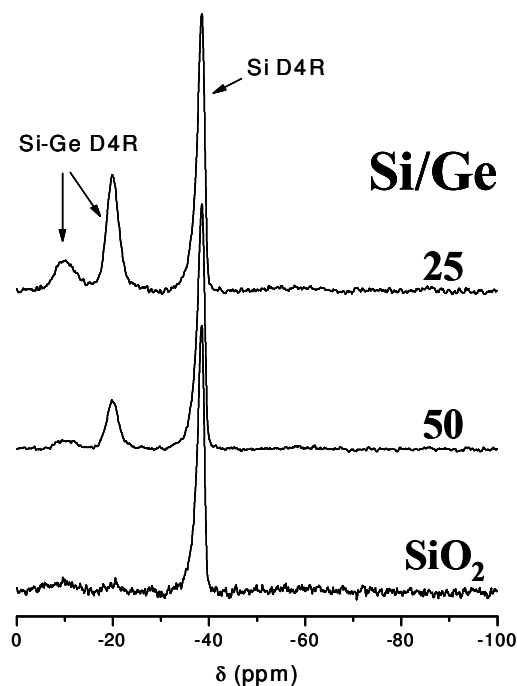
Figura 4.2.19. Imágenes SEM de la muestra B-ITQ-24.



El espectro de RMN de ^{19}F de la muestra de B-ITQ-24 libre de Ge se muestran en la **Figura 4.2.20**, junto con muestras con bajo contenido en Ge (relaciones Si/Ge de 25 y 50). En las muestras B-ITQ-24, se observan tres picos a -8, -20, y -38 ppm, asignadas al F^- localizado en las cajas de DA4 con cuatro átomos de Ge, un solo Ge y pura sílice, respectivamente, como cabría esperar si el resto de cargas están

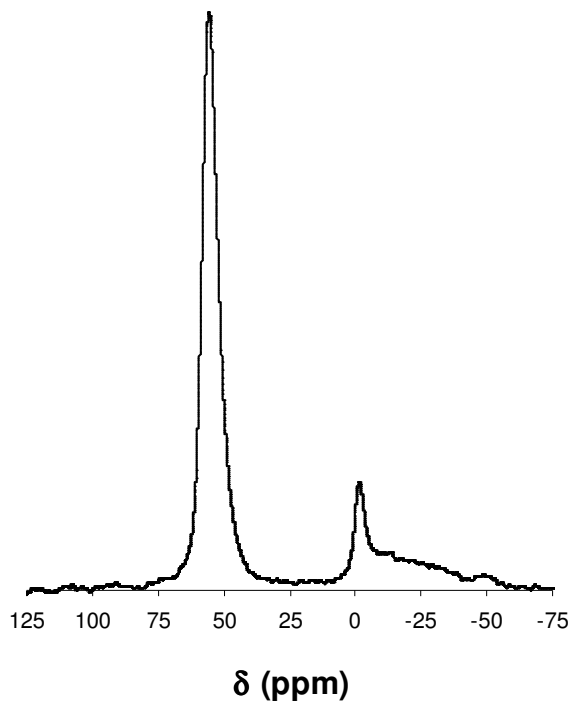
compensadas por cargas negativas asociadas a los átomos de B de la red. No se observan átomos de flúor en ningún otro tipo de caja.

Figura 4.2.20. Espectros de RMN ^{19}F de las muestras sin calcinar B-ITQ-24 con distintas relaciones Si/Ge.



El B puede ser sustituido isomórficamente por Al en las muestras de B-ITQ-24,^[50] generándose fuertes centros ácidos. En la **Tabla 4.2.6** se muestra la relación Si/Al obtenida tras la sustitución isomórfica, que es de 35. En la **Figura 4.2.21** se muestra el espectro de RMN de ^{27}Al de la muestra calcinada a 540°C y rehidratada, que presenta un pico intenso a -55 ppm, atribuido al aluminio incorporado en la red de la zeolita.

Figura 4.2.21. Espectro de RMN ²⁷Al de las muestra Al-ITQ-24 tras sustituir isomórficamente Al por B.



Esto es corroborado por el espectro de IR en la región de hidroxilos y la desorción de piridina en la muestra de Al-ITQ-24 (ver **Figura 4.2.22**). Cuando se compara la acidez de la zeolita ITQ-24, obtenida mediante el método de adsorción/desorción de piridina, con otras zeolitas de poro grande, se observa que la zeolita ITQ-24 presenta centros ácidos Brønsted fuertes, comparables a los que presentan la zeolita SSZ-33 y Beta (ver **Tabla 4.2.7**).

Figura 4.2.22. Espectro de infrarrojo de adsorción de piridina de la muestra Al-ITQ-24 en la región C=C y C=N, tras su desorción a 150, 250 y 350°C.

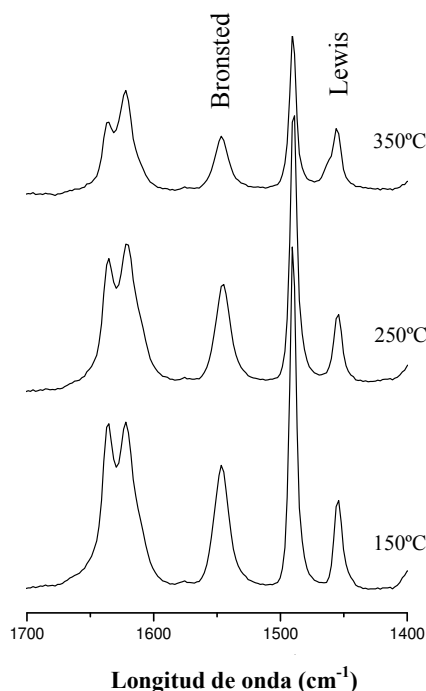


Tabla 4.2.7. Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-24 determinadas a partir del espectro de infrarrojo de adsorción de piridina de las muestras calcinadas. Las propiedades ácidas se comparan con la zeolita Beta, la zeolita SSZ-33 y la zeolita ITQ-7, todas ellas con un sistema tridireccional de canales de poro grande.

zeolita	Si/Al	Acidez (μmol pirid/g)					
		B150	B250	B350	L150	L250	L350
ITQ-24	35	43	33	18	15	11	9
SSZ-33	20	46	38	20	27	26	17
SSZ-33	50	41	30	17	10	7	7
Beta	30	47	34	23	29	28	25
Beta	50	21	20	18	16	10	8
ITQ-7	50	27	21	9	20	17	17

4.2.2.3.4.- Conclusiones

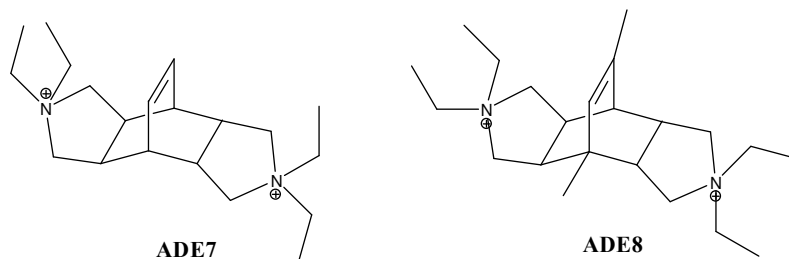
En conclusión, mediante la combinación de un diseño racional y técnicas de síntesis de alta capacidad, ha sido posible obtener la zeolita ITQ-24 en su forma borosilicato libre de Ge. Dada la gran cantidad de estructuras interesantes que se están sintetizando en los últimos años en forma de silicogermanatos, con la metodología expuesta en el presente capítulo se abre la posibilidad de sintetizar estructuras libres de Ge, lo cual incrementaría las posibilidades para su posterior aplicación industrial.

4.2.3.- UTILIZACIÓN DE UN ADE GRANDE Y RÍGIDO (1,13-dimetil-4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazonia-tetraciclo[5.5.2.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-enilo)

4.2.3.1.- Introducción

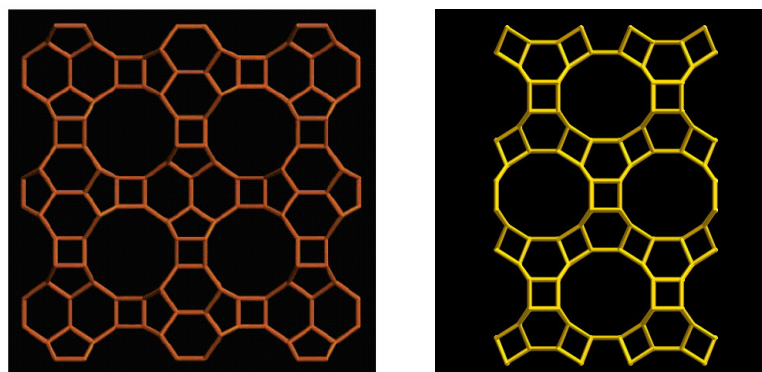
Como se ha comentado en apartados anteriores, el uso de agentes directores de estructura con diferente tamaño, flexibilidad y carga, afecta notablemente en el número y topología de estructuras zeolíticas que se forman. Hemos comprobado como, con la introducción de un ADE pequeño, flexible y dicatiónico como el hexametonio se consigue sintetizar un elevado número de estructuras cristalinas. Esta baja especificidad nos ha permitido sintetizar la zeolita ITQ-33 y, a su vez, ampliar notablemente el rango de composición para la zeolita ITQ-24. Generalmente, cuando se emplea un ADE más grande y rígido, éste presentará una selectividad mayor hacia una fase determinada. Inicialmente se han seleccionado dos ADE grandes y rígidos (ver **Figura 4.2.23**), como son el ADE7 (4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazonia-tetraciclo[5.5.2.2.0^{2,6}]tetradec-13-enilo) y el ADE8 (1,13-dimetil-4,4,10,10-tetraetil-4,10-diazonia-tetraciclo[5.5.2.2.0^{2,6}.0^{8,12}]tetradec-13-enilo).

Figura 4.2.23. Agentes directores de estructura grandes y rígidos. De acuerdo con la tabla representada en el apartado experimental de la presente tesis doctoral, se mantendrá la nomenclatura.



Utilizando ADE7 como agente director de estructura se ha descrito la síntesis de la zeolita MCM-68 por la compañía ExxonMobil.^[51] Esta zeolita presenta una topología de red con canales de 12x10x10, parecida a la topología de canales de 12x12x10 mostrada por la zeolita ITQ-24. En la **Figura 4.2.24** se muestran las proyecciones del plano 100 para ambas zeolitas.

Figura 4.2.24. Vista del plano 100 de las zeolitas MCM-68 e ITQ-24, respectivamente.



Por tanto, dado que el ADE7 es capaz de dirigir hacia estructuras de poro grande, como la zeolita MCM-68, se decide realizar estudios exhaustivos y racionales con ADE7 y ADE8, con el fin de descubrir si son capaces de dirigir hacia otras estructuras zeolíticas de canales grandes o extra-grandes.

4.2.3.2.- Resultados

4.2.3.2.1.- Síntesis de la zeolita ITQ-24 pura sílice

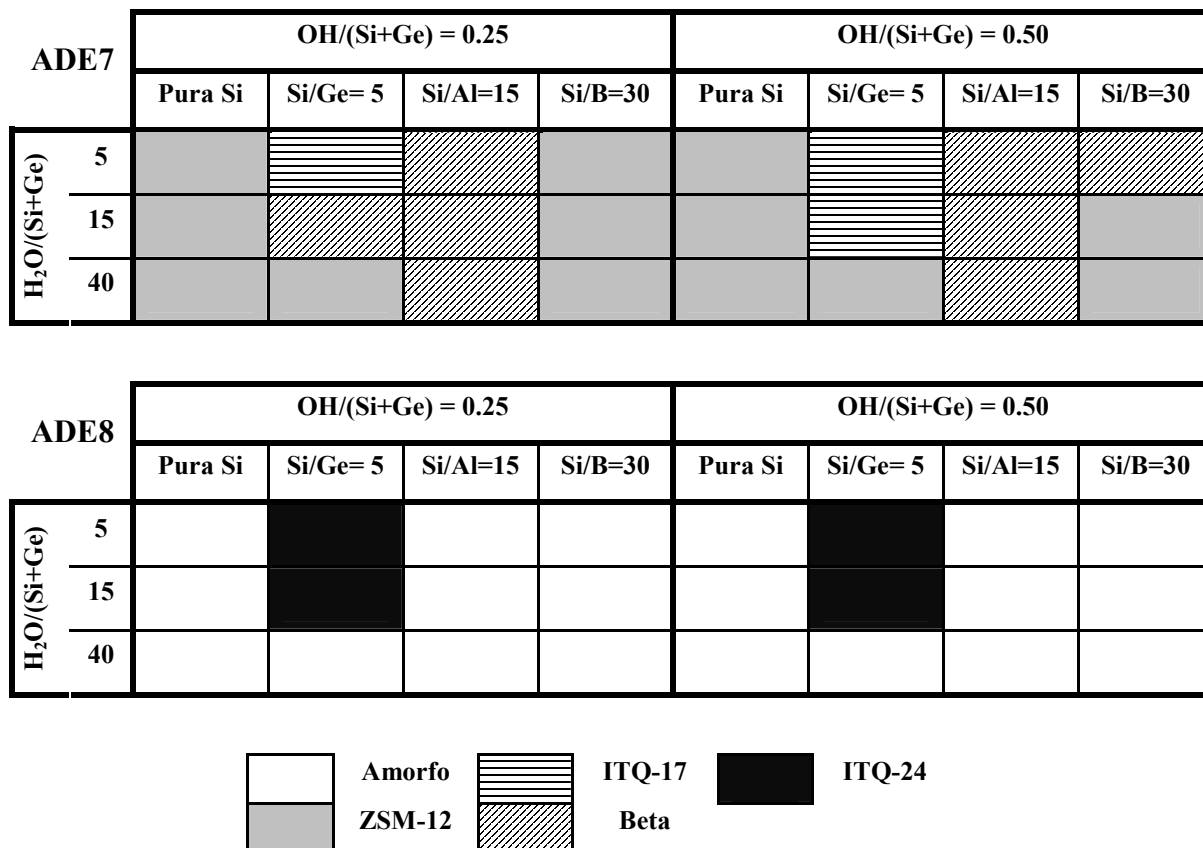
Con ambos ADEs se realizan sendos diseños factoriales en medio OH, con el fin de realizar un amplio barrido inicial. En la **Tabla 4.2.8** se muestran las distintas variables escogidas, así como los niveles y valores para cada una de ellas.

Tabla 4.2.8. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
H ₂ O/(Si+Ge)	3	5	15	40	
OH/(Si+Ge)	2	0.25	0.50		
Si/T	4	Si/T = ∞	Si/Ge = 5	Si/Al = 15	Si/B = 30

Se realizan un total de 48 experimentos, representados en los diagramas de fases de la **Figura 4.2.25**. Con el ADE7 se obtienen tres zeolitas distintas de poro grande, que son Beta e ITQ-17, ambas con un sistema tridireccional de canales de 12 miembros, y ZSM-12, con un canal monodireccional de anillos de 12. Sin embargo, con el ADE8 sólo se consigue sintetizar la zeolita ITQ-24, en un rango estrecho de composiciones. Esta zeolita posee un sistema tridireccional de canales de 12x12x10. Se observa como el ADE8 presenta una elevada especificidad hacia la formación de la zeolita ITQ-24 en medio OH.

Figura 4.2.25. Diagrama de fases obtenidos en medio OH utilizando como agentes de directores de estructura el ADE7 y ADE8, para unas condiciones de síntesis de $T=175^{\circ}\text{C}$ y $t=14$ días.



A partir de estos resultados se deduce que hemos encontrado un agente director de estructura muy selectivo hacia la formación de la zeolita ITQ-24. Como se ha comentado en el apartado anterior, ITQ-24 presenta DA4 en su estructura, los cuales se ven estabilizados al realizar la síntesis en medio F⁻. Además, la utilización de un ADE más grande y voluminoso que el hexametonio, reduciría el número de cargas positivas en el interior de los poros de la zeolita ITQ-24, permitiendo disminuir la cantidad de átomos trivalentes necesarios para compensar las cargas positivas introducidas por el mismo. De acuerdo con estas hipótesis, se plantea la posibilidad de sintetizar la zeolita ITQ-24 en su forma puramente silíceas, requiriendo para ello la presencia de aniones F⁻ para estabilizar los DA4 (debido a que no habrá átomos de Ge presentes), y del agente director de estructura dicatiónico, grande y rígido, con el fin de introducir una menor densidad de carga.

4.2. Influencia del ADE orgánico

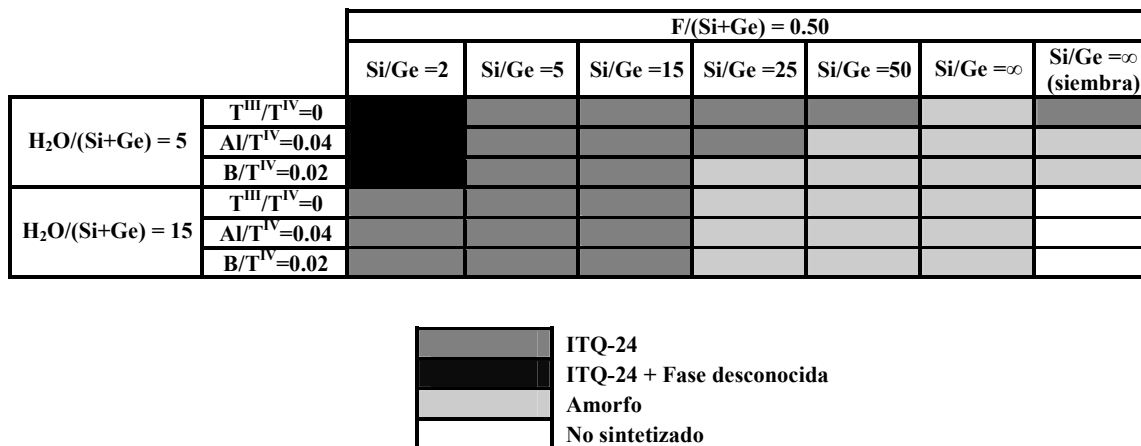
Con este fin, se realiza un segundo diseño de experimentos en medio fluoruro, tomando las siguientes variables (ver **Tabla 4.2.9**).

Tabla 4.2.9. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial en medio F.

Variable	Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
H ₂ O/(Si+Ge)	2	5	15				
Si/Ge	6	2	5	15	25	50	INF
T ^{III} /T ^{IV}	3	0	Al/T ^{IV} =0.04	B/T ^{IV} =0.02			

Se realizan un total de 36 experimentos en medio F, representando en la **Figura 4.2.26** el diagrama de fases de la zona estudiada.

Figura 4.2.26. Diagrama de fases en medio F utilizando como agente director de estructura el ADE8, para las condiciones de síntesis de T=175°C y t=14 días.



En la **Figura 4.2.26** se observa la cristalización de la zeolita ITQ-24 en un amplio rango de condiciones, desde una relación molar Si/Ge de 2 hasta 50. En esta última relación se consigue la formación de la zeolita ITQ-24 sin la presencia de cationes trivalentes. No obstante, no es posible cristalizar la zeolita ITQ-24 en un medio de síntesis libre de germanio. Sin embargo, al introducir cristales de la zeolita deseada durante la preparación de la misma como siembra, se consigue sintetizar la zeolita ITQ-

24 puramente silícea. En el siguiente apartado, se discutirá la impureza desconocida que compete con la zeolita ITQ-24 cuando se realiza la síntesis para bajas relaciones Si/Ge.

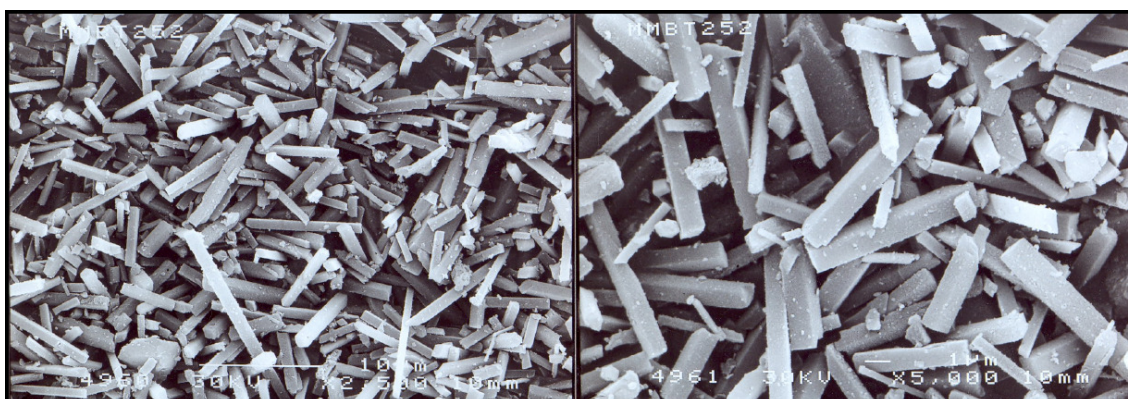
- Caracterización físico-química de la zeolita ITQ-24 pura sílice

El análisis elemental de la muestra de ITQ-24 pura sílice (ver **Tabla 4.2.10**), indica que el ADE está ocluido intacto en el interior de los poros, mostrando una pérdida en peso de 19% mediante análisis termogravimétrico. Con estos datos se puede concluir que la muestra pura sílice de ITQ-24 contiene 2 moléculas de ADE8 por celda unidad. La fórmula química de la zeolita ITQ-24 pura sílice sería: $[(ADE8)_{2.0}F_{2.4}(H_2O)_{3.6}] [Si_{56}O_{112}]$. En la **Figura 4.2.27** se muestran dos imágenes de SEM. Los cristales presentan una forma rectangular con un tamaño aproximado de 10x1 μ m.

Tabla 4.2.10. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-24 pura sílice.

F (%peso)	N (%peso)	C (%peso)	H (%peso)	C/N (molar)	ADE/c.u.
1.10	1.34	12.60	2.09	10.96	2

Figura 4.2.27. Imágenes SEM de la muestra ITQ-24 puramente silícea.

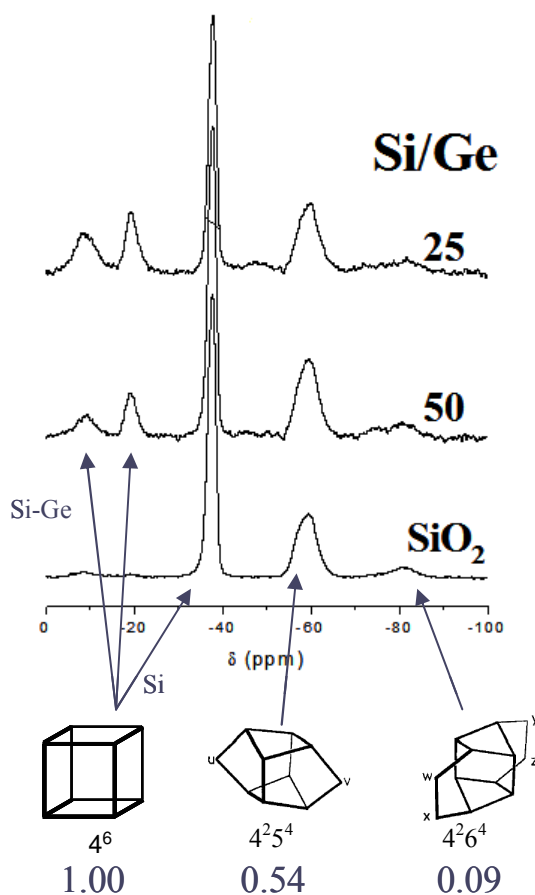


El espectro de RMN de ^{19}F de la zeolita ITQ-24 pura sílice se muestra en la **Figura 4.2.28**, junto con muestras de bajo contenido en Ge (relaciones Si/Ge de 25 y 50). En la muestra puramente silícea se observan tres picos a -38, -59 y -81 ppm, con

4.2. Influencia del ADE orgánico

una intensidad relativa de 1.00, 0.54 y 0.09, respectivamente. El primer pico se asigna a los F^- presentes en los DA4, y los otros podrían corresponder a fluoruros en otras cajas pequeñas presentes en la estructura de ITQ-24.^[10] En este caso, debido a que cada ADE presenta dos cargas, se puede encontrar un máximo de cuatro fluoruros por celda unidad. Como hay dos DA4 por celda unidad, y considerando la intensidad relativa de los picos en el espectro de RMN, es probable que un F^- esté localizado en la caja $[4^25^4]$ y 0.18 en la caja $[4^26^4]$ (ver **Figura 4.2.28**). El resto de las cargas estarían compensadas por defectos estructurales SiO^- .

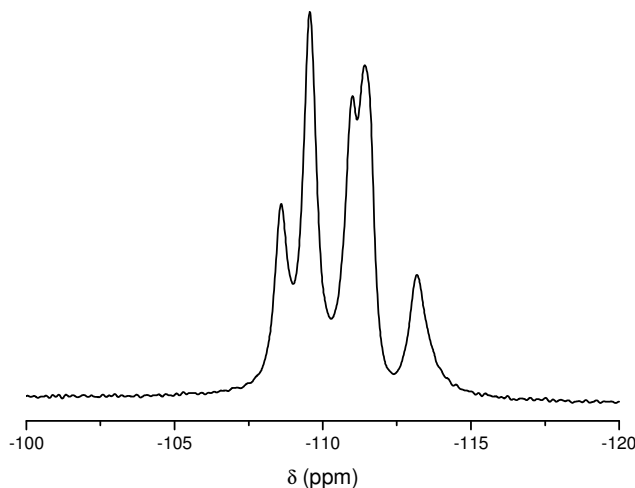
Figura 4.2.28. Espectros de RMN de ^{19}F de las muestras sin calcinar ITQ-24 con distintas relaciones Si/Ge.



- Estructura de la zeolita ITQ-24 pura sílice

La estructura de la zeolita ITQ-24 fue refinada inicialmente en el grupo espacial *Cmmm*, con cuatro posiciones cristalográficas para los átomos T.^[10] Sin embargo, el espectro de RMN de ²⁹Si de la muestra pura sílice calcinada (ver **Figura 4.2.29**) muestra al menos cinco posiciones diferentes para el Si, indicando que la simetría real debe ser menor, a pesar de mantener la topología propuesta.

Figura 4.2.29. Espectro de RMN ²⁹Si de la muestra de ITQ-24 puramente sílicea calcinada.



Por tanto, la estructura se refina de nuevo en el grupo espacial *Amm2* (No. 38) (parámetros de celda: $a = 12.4802(6)$, $b = 21.0374(10)$ y $c = 13.4698(5)$ Å). La **Figura 4.2.30** muestra el buen ajuste entre el patrón de DRX calculado y observado ($R = 0.12$). Las coordenadas atómicas refinadas, las distancias medias, y los ángulos T-O-T se muestran en la **Tabla 4.2.11**.

Figura 4.2.30. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-24 pura sílice calcinada a 550°C, junto al refinamiento Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (círculos) y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma muestran las reflexiones de Bragg.

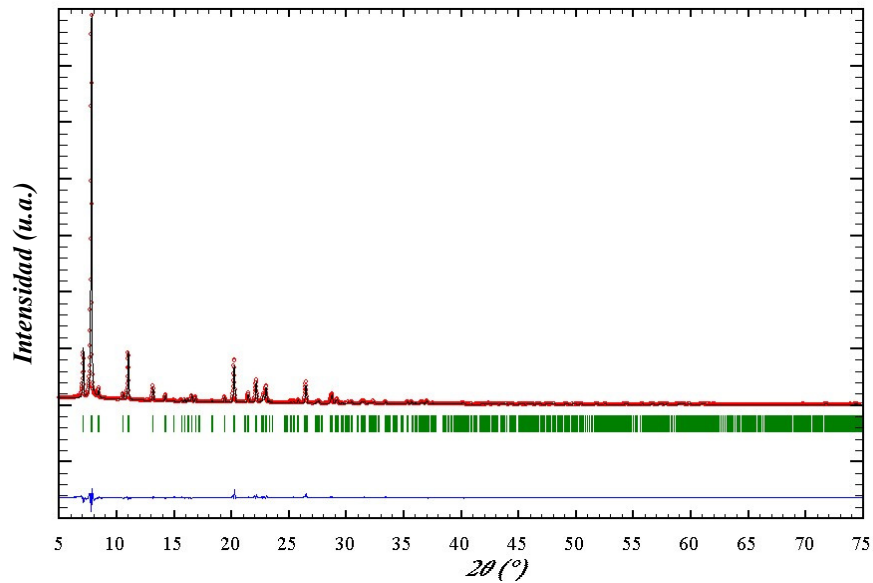


Tabla 4.2.11. Coordenadas atómicas y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-24.

$a = 12.4802(6) \text{ \AA}$, $b = 21.0374(10) \text{ \AA}$, $c = 13.4698(5) \text{ \AA}$
 Grupo espacial Amm2 (No. 38)

Átomo	x	y	Z	Ocupación	Multipl. y Wyckoff
Si1	0.3767(7)	0.0718(3)	0.1290(6)	2.76(9) ^a	8f
Si2	0.2073(6)	0.1547(4)	0.1985(6)	2.76(9) ^a	8f
Si3	0.1277(6)	0.2844(4)	0.1190(6)	2.76(9) ^a	8f
Si4	0.0000	0.0763(4)	0.1339(7)	2.76(9) ^a	4d
Si5	0.3784(6)	0.4262(4)	0.3940(5)	2.76(9) ^a	8f
Si6	0.1913(7)	0.3571(4)	0.3086(6)	2.76(9) ^a	8f
Si7	0.1288(6)	0.2183(4)	0.3897(6)	2.76(9) ^a	8f
Si8	0.0000	0.4252(5)	0.3984(7)	2.76(9) ^a	4d
O1	0.0988(14)	0.1165(12)	0.1761(21)	2.33(18) ^b	8f
O2	0.0000	0.0000	0.1435(45)	2.33(18) ^b	2a
O3	0.0000	0.0918(10)	0.0168(5)	2.33(18) ^b	4d
O4	0.5000	0.0914(20)	0.1461(39)	2.33(18) ^b	4e
O5	0.3519(16)	0.0880(8)	0.0116(5)	2.33(18) ^b	8f
O6	0.3291(9)	0.1330(8)	0.1821(16)	2.33(18) ^b	8f
O7	0.3431(35)	0.0000	0.1579(29)	2.33(18) ^b	4c
O8	0.1948(20)	0.2199(8)	0.1389(20)	2.33(18) ^b	8f
O9	0.1928(27)	0.1713(13)	0.3158(8)	2.33(18) ^b	8f
O10	0.1551(17)	0.2995(8)	0.0040(5)	2.33(18) ^b	8f
O11	0.0000	0.2790(30)	0.1300(47)	2.33(18) ^b	4d
O12	0.1150(13)	0.4126(8)	0.3477(21)	2.33(18) ^b	8f
O13	0.0000	0.5000	0.3749(32)	2.33(18) ^b	2a
O14	0.50000	0.4107(23)	0.3661(34)	2.33(18) ^b	4e
O15	0.3022(13)	0.3949(11)	0.3155(12)	2.33(18) ^b	8f
O16	0.3651(47)	0.5000	0.3605(26)	2.33(18) ^b	4c
O17	0.1561(28)	0.2923(7)	0.3657(20)	2.33(18) ^b	8f
O18	0.1765(28)	0.3390(11)	0.1911(8)	2.33(18) ^b	8f
O19	0.0000	0.2271(30)	0.3786(44)	2.33(18) ^b	4d

Los números en paréntesis son la desviación estándar en las unidades del último dígito significativo. Los valores sin desviación no han sido refinados.

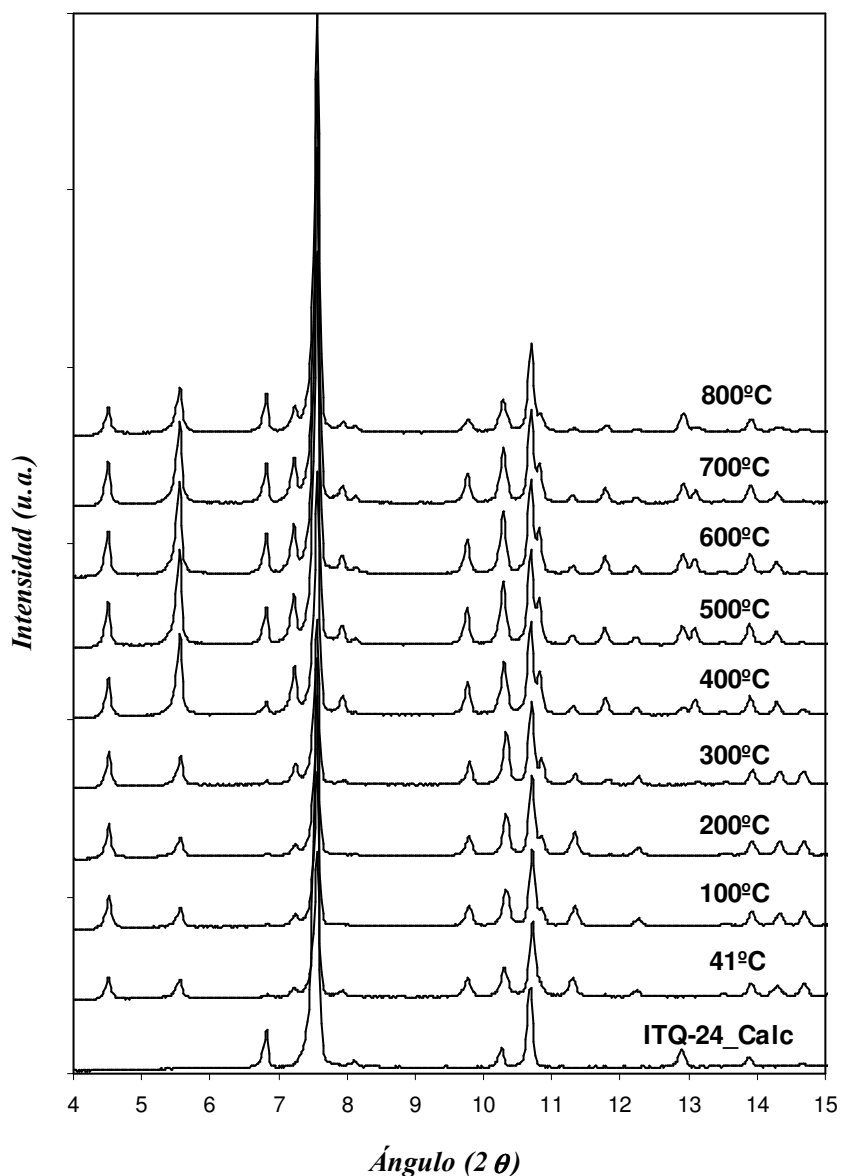
^{a,b} Parámetros con el mismo índice se fijan para ser iguales.

4.2.3.2.2.- Síntesis de la zeolita ITQ-37

En el diagrama de fases obtenido en medio F^- (ver **Figura 4.2.26**) se observa como la fase cristalina predominante es la zeolita ITQ-24. No obstante, para relaciones Si/Ge de 2, se observa la aparición de otra fase cristalina junto a la zeolita ITQ-24. En la **Figura 4.2.31** se muestra el patrón de difracción de rayos X para la mezcla de ambas, en el rango de ángulos 2θ entre $4-15^\circ$. Se observa como la impureza presenta un primer

pico de difracción a un ángulo muy bajo ($\sim 4.5^\circ$). La aparición de picos a ángulos tan bajos es más característica de materiales laminares que de zeolitas, por lo que previamente se ha de comprobar su naturaleza zeolítica. Una forma adecuada de probar dicha naturaleza es estudiar su estabilidad térmica, ya que los materiales laminares suelen tener una baja estabilidad térmica y su estructura colapsa al eliminar la materia orgánica ocluida entre las láminas. Para ello, se realizó un tratamiento térmico a vacío en una cámara de reacción Anton Paar XTK-16 acoplada a un difractómetro Philips X'Pert, a la muestra depositada sobre un portamuestras de platino. En la **Figura 4.2.31**, se muestran los difractogramas obtenidos al variar la temperatura, observándose como la impureza es estable hasta 800°C . Por tanto, la combinación de elevada estabilidad térmica, junto a la presencia del primer pico de difracción a muy bajo ángulo, indica que tenemos un material cristalino con una celda unidad grande, con una posible topología de red de una zeolita con canales grandes o extra-grandes. La impureza recibe el nombre de ITQ-37.

Figura 4.2.31. Patrones de DRX del tratamiento térmico realizado a la mezcla ITQ-24-impureza (ITQ-37) obtenida en el diseño experimental en medio F⁻ utilizando el ADE8 como agente director de estructura.



A la vista del diagrama de fases de la **Figura 4.2.26**, se observa como la fase minoritaria aparece para bajas relaciones Si/Ge y geles concentrados. Además, la cristalización de fases en geles con elevado contenido en Ge suele ser muy rápida. Por tanto, con el fin de favorecer la formación de la fase minoritaria (ITQ-37), se realizan una serie de experimentos disminuyendo ambas relaciones (Si/Ge y $\text{H}_2\text{O}/\text{T}^{\text{IV}}$) fijando el tiempo de cristalización en 1 día (ver **Tabla 4.2.12**).

4.2. Influencia del ADE orgánico

Tabla 4.2.12. Fases obtenidas utilizando el ADE8 en las condiciones de síntesis:

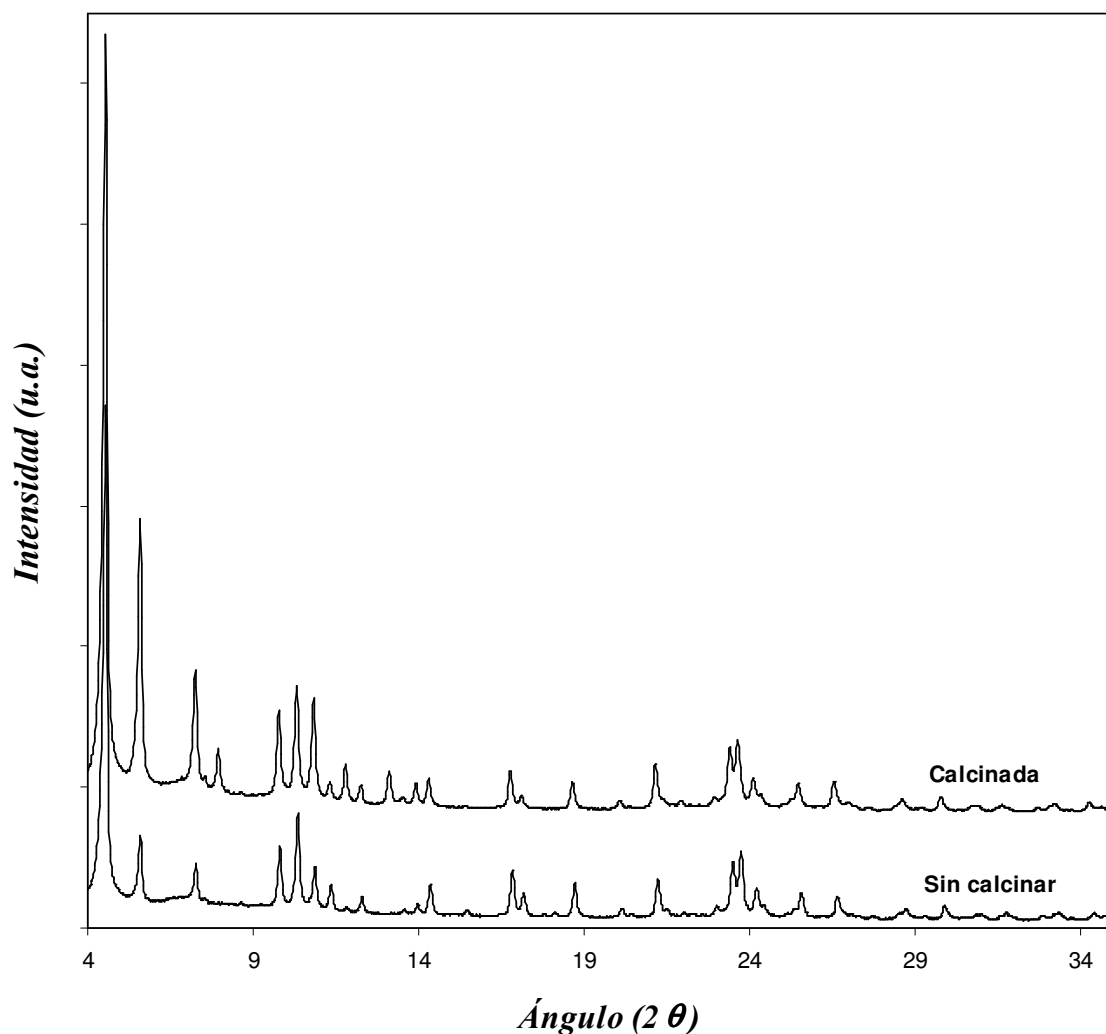
$$ADE8/T^{IV}=0.25, NH_4F/T^{IV}=0.5, H_2O/T^{IV}=3, T=175^\circ C, t=1 \text{ día.}$$

Si/Ge = 0.5	Si/Ge = 1	Si/Ge = 2
Germanato + ITQ-37	ITQ-37	ITQ-24-ITQ-37

Observando la tabla anterior, se deduce que existe una relación Si/Ge óptima para la obtención de ITQ-37 alrededor de 1, formándose germanato amónico al aumentar la cantidad de germanio en el medio de síntesis, y cristalizando mayoritariamente la zeolita ITQ-24 al disminuirla.

- Caracterización fisicoquímica de la zeolita ITQ-37

En la **Figura 4.2.32** se muestran los patrones de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-37 pura, sin calcinar y calcinada.

Figura 4.2.32. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-37 sin calcinar y calcinada a 550°C.

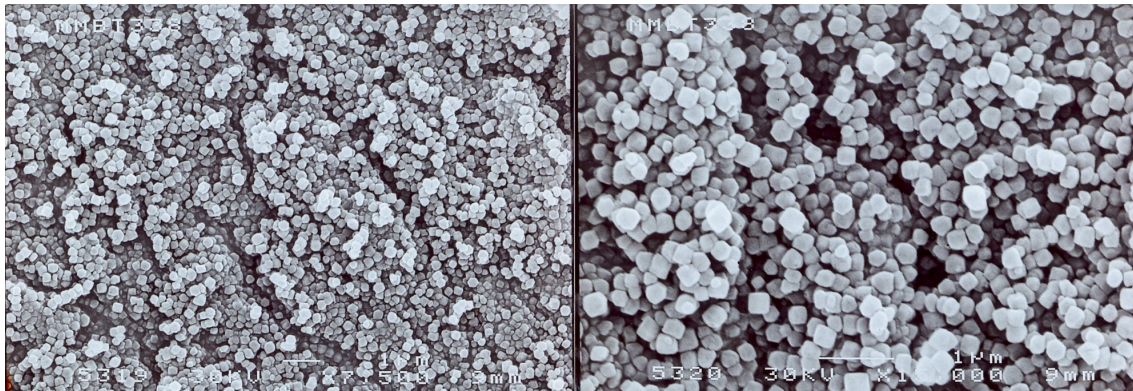
El análisis elemental (ver **Tabla 4.2.13**) muestra que el ADE8 está intacto en el interior de la estructura de ITQ-37, presentando una relación C/N de 11. La pérdida de peso total por análisis termogravimétrico es de 25%. Por análisis químico, la relación real Si/Ge es 1.4. Las relaciones molares Si/Ge/N/F son 1/0.71/0.17/0.18, consistente con la fórmula química $[(ADE7)_{0.06}F_{0.10}(H_2O)_{0.45}][Si_{0.58}Ge_{0.42}O_{2.00}]$. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita ITQ-37 se muestran en la **Figura 4.2.33**, donde se observa que los cristales presentan un tamaño menor de 0.2 μm .

Tabla 4.2.13. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-37.

N (%peso)	C (%peso)	H (%peso)	C/N (molar)
1.34	12.47	2.78	10.8

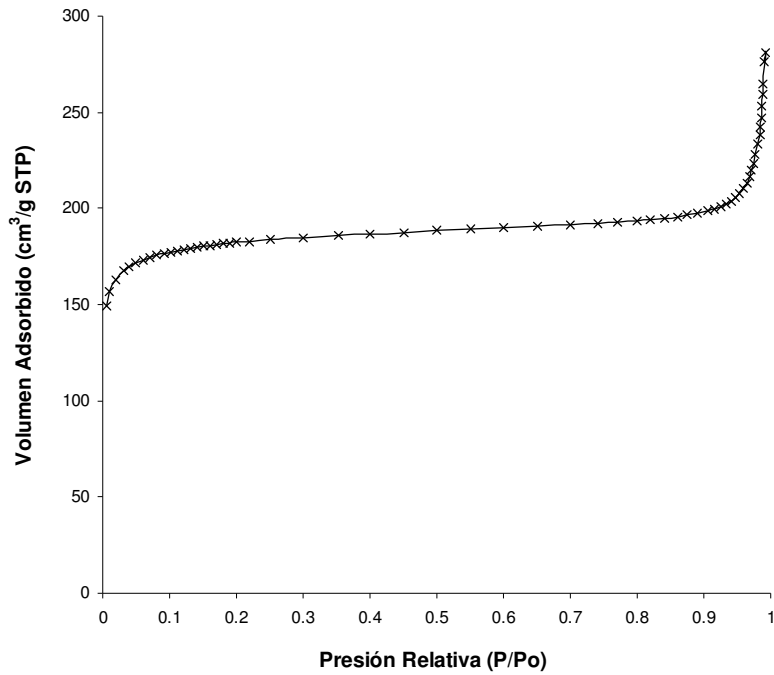
Si/Ge (molar)
1.40

Figura 4.2.33. Fotografía de Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita ITQ-37.



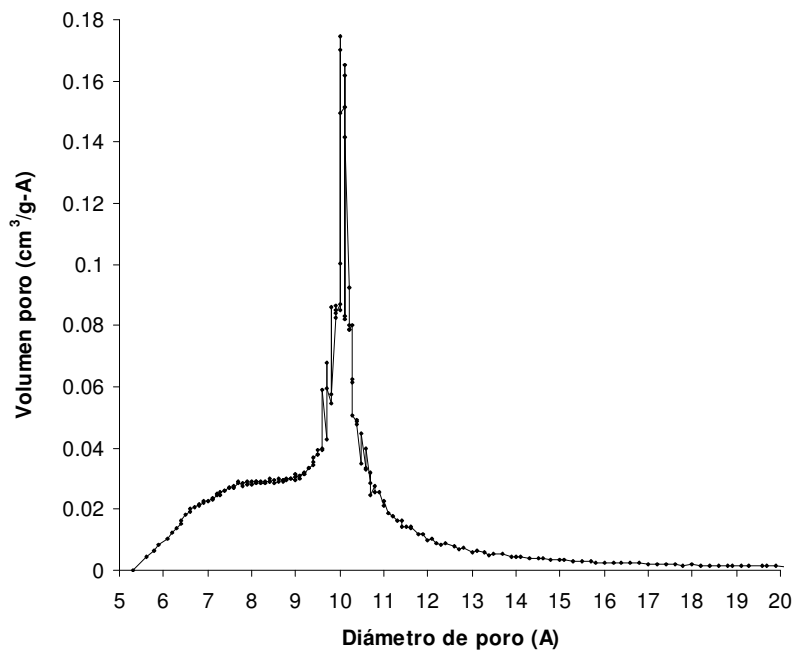
Las medidas de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-37 se muestran en la isoterma de la **Figura 4.2.34**. El área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller) es de $580 \text{ m}^2/\text{g}$, el área de microporo de $551 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de microporo de $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las propiedades texturales estimadas para el material ITQ-37 en su forma puramente silícea serían de $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de microporo y $721 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial BET. El volumen de microporo estimado para la zeolita ITQ-37 pura sílice, sería del orden que el estimado para la zeolita ITQ-33 ($0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Figura 4.2.34. *Isotermas de adsorción de N₂ de la zeolita ITQ-37.*



La distribución de poro de la zeolita se calcula mediante adsorción de Ar, mostrándose en la **Figura 4.2.35** empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe. Se observa una estrecha distribución de poro, centrada en torno a 10.2 Å.

Figura 4.2.35. *Distribución de poro de la zeolita ITQ-37 obtenida por adsorción de Ar.*



4.2.3.2.- Conclusiones

Mediante la combinación de un diseño racional y técnicas de síntesis de alta capacidad, ha sido posible obtener la zeolita ITQ-24 pura sílice con un agente director de estructura grande y rígido, selectivo hacia la cristalización de dicha zeolita. La consecución del material ha permitido determinar con mayor precisión la estructura cristalina del cristal, así como abre la puerta a la posible aplicación de dicho material en separación, adsorción de gases, etc.

Por otra parte, el estudio por técnicas de alta capacidad para la síntesis de zeolitas, empleando el agente director de estructura, ADE8, ha permitido la obtención de una nueva zeolita en un rango muy estrecho de condiciones. La estructura de esta zeolita aún no ha sido determinada, pero la caracterización de la misma, hace pensar en un sistema de canales o cavidades de poro grande o extra-grande.

Como conclusión general, se puede extraer que el uso de cationes pequeños y flexibles, nos dirige hacia multitud de fases cristalinas, mientras que el uso de cationes grandes y rígidos muestra una mayor especificidad hacia una fase. Sin embargo, hasta el momento se había descrito en la literatura, que para la consecución de zeolitas de poro grande o extra-grande, se necesita la presencia de cationes voluminosos,^[52] lo cual se ha corroborado con el ADE8 y la zeolita ITQ-37. No obstante, se ha visto en el inicio del capítulo, como el uso de un catión pequeño y flexible como el hexametonio, también ha permitido obtener la zeolita de poro extra-grande ITQ-33.

Referencias bibliográficas:

- [1] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Hure, *Zeolites* **1990**, *10*, 546.
- [2] J. Patarin, H. Kessler, M. Soulard, J. L. Guth, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser* **1989**, *398*, 221.
- [3] Y. Nakagawa, S. I. Zones, in *Synthesis of Microporous Materials, Vol. 1* (Eds.: M. L. Occelli, H. Robson), Van Nostrand Reinhold, Nueva York, **1992**, p. 222.
- [4] A. Moini, K. D. Schmitt, R. F. Palomoki, *Zeolites* **1997**, *18*, 2.
- [5] Y. Nakagawa, S. I. Zones, WO 96/29285, **1996**.
- [6] S. I. Zones, Y. Nakagawa, US Patent 407432, **1995**.
- [7] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
- [8] N. Bats, L. Rouleau, J. L. Paillaud, P. Caullet, Y. Mathieu, S. Lacombe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154A*, 283.
- [9] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S. J. Teat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2702.
- [10] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7820.
- [11] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Rius, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 493.
- [12] G. Sastre, A. Pulido, R. Castañeda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8830.
- [13] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1995**, *21*, 47.
- [14] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [15] E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4073864, **1978**.
- [16] R. W. Grosse-Kunstleve, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 985.
- [17] R. W. Grosse-Kunstleve, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 536.
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF version 3.30*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>, Laboratory Leon Brillouin.
- [19] M. M. J. Treacy, I. Rivin, E. Balkowsky, K. H. Randall, M. D. Foster, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *74*, 121.
- [20] S. L. Lawton, W. J. Rohrbaugh, *Science* **1990**, *247*, 1319.
- [21] S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schinck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3549.
- [22] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 5433.
- [23] M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *17*, 1175.
- [24] Y. Wang, J. Song, H. Gies, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1421.
- [25] T. Blasco, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J. A. Vidal-Moya, C. M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2634.
- [26] J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990.
- [27] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- [28] G. Ferey, *Science* **2001**, *291*, 994.
- [29] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [30] R. Jäger, A. M. Schneider, P. Behrens, B. Henkelmann, K.-W. Schramm, D. Lenoir, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 247.
- [31] K. G. Strohmaier, D. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16035.
- [32] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.

- [33] J. Cejka, B. Wichterlova, *Catal. Rev.* **2002**, *44*, 375.
- [34] C. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 37.
- [35] J. C. Cheng, T. F. Degan, J. S. Beck, Y. Y. Huang, M. Kalyanaraman, J. A. Kowalshi, C. A. Loehr, D. N. Mazzone, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 53.
- [36] J. L. Casci, I. J. S. Lake, T. R. Maberly, Eur. Pat. EP378916A1, **1990**.
- [37] G. J. Nacamuli, R. F. Vogel, S. I. Zones, U.S. Patent 5952536, **1999**.
- [38] S. I. Zones, M. M. Olmstead, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4195.
- [39] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **1993**, *262*, 1543.
- [40] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3766.
- [41] M. Pan, P. A. Crozier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *98*, 48.
- [42] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 461.
- [43] A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 487.
- [44] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1996**, *7*, 261.
- [45] G. Sastre, N. Raj, R. Catlow, R. Roque-Malherbe, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3198.
- [46] G. Sastre, A. Corma, R. Catlow, *Topics Catal.* **1999**, *9*, 215.
- [47] F. J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, 227, 227), *J. Catal.* **2004**, *227*, 227.
- [48] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12040.
- [49] J. P. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, in *Proceedings of the Ninth International Zeolite Conference; Montreal, 1992, Vol. 1* (Eds.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, **1993**, p. 215.
- [50] R. F. Lobo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* **1994**, *3*, 61.
- [51] D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 2045.
- [52] S. A. Elomari, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 479.

4.3.

CATIONES ALCALINOS EN EL GEL DE SÍNTESIS

4.3.1.- INTRODUCCIÓN

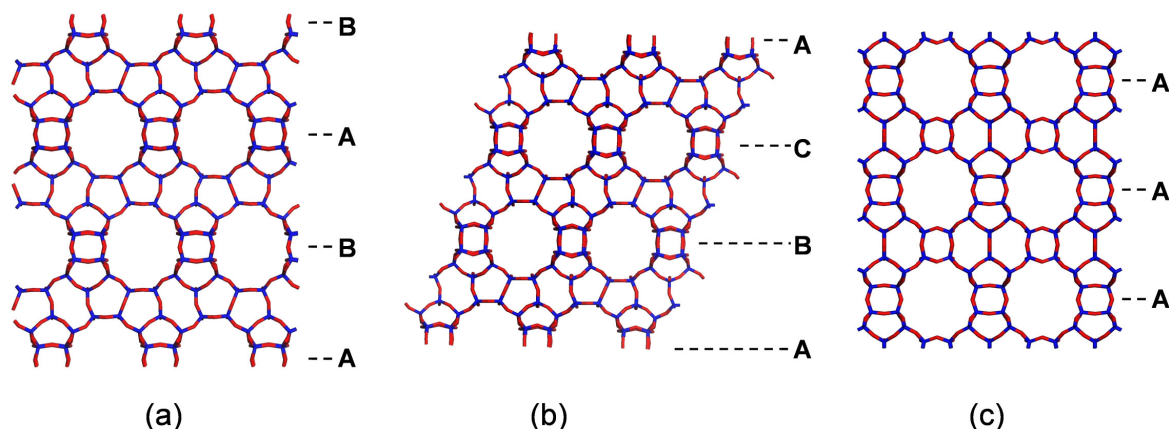
Hasta el momento no se ha comentado el efecto que puede tener la introducción de cationes alcalinos o alcalinotérreos en el gel de síntesis en la cristalización de fases. Estos cationes fueron los primeros agentes directores de estructura que se emplearon en la síntesis de zeolitas.^[1] Realmente tenían un efecto de llenado de poros y cavidades y, al tratarse de cationes muy pequeños, se introducía una elevada densidad de carga positiva, obteniéndose zeolitas con relaciones Si/Al muy bajas (1-5). Posteriormente, al empezar a emplearse los cationes orgánicos como agentes directores de estructura, los cationes alcalinos pueden desempeñar diversas funciones en el medio de síntesis. Pueden actuar como co-agentes directores de estructura favoreciendo la cristalización de una determinada fase, pueden acelerar la nucleación y cristalización,^[2] pueden permitir la introducción de elementos trivalentes al introducir una mayor densidad de carga positiva,^[3] o pueden modificar la selectividad hacia una fase sin incorporarse al material formado al variar las condiciones del medio de síntesis.^[4, 5] En este capítulo, veremos como la adición de potasio al medio de síntesis permitirá la obtención del polimorfo C de la zeolita Beta en su forma puramente silíceo, usando el catión 4,4-dimetil-4-azoniatriciclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-eno como agente director de estructura (ADE), y relativamente altas relaciones de OH⁻/Si. El papel del catión alcalino en la cristalización de dicho material se expondrá a continuación. Además, dependiendo de las condiciones de síntesis, este ADE permite la formación de un material que correspondería con un nuevo intercrecimiento de la zeolita Beta, enriquecido en el polimorfo B.

4.3.2.- SÍNTESIS DEL POLIMORFO C PURA SÍLICE DE LA ZEOLITA BETA

La zeolita Beta fue descrita por primera vez por la compañía Mobil Oil en 1967, y fue el primer ejemplo de una zeolita con un sistema tridimensional de canales de poro grande y bajo contenido en aluminio.^[6] Este trabajo inició posteriores investigaciones en la síntesis de estructuras zeolíticas con poros de tamaño grande y extra-grande.^[7-11] La estructura de la zeolita Beta fue determinada en 1988 por Treacy y Newsam,^[12] como un intercrecimiento de dos polimorfos, llamados polimorfo A y B, presentes en una razón de 60:40. Además de los polimorfos A y B, se propusieron diversos polimorfos pertenecientes a la familia de la zeolita Beta. Entre ellos, el polimorfo C es

el único que presenta cajas de dobles anillos de cuatro (DA4) como unidades de construcción secundaria en su estructura, así como un sistema de canales tridireccional interconectado, formado por canales rectos delimitados por anillos de 12 miembros. (Figura 4.3.1)

Figura 4.3.1. Representación de las estructuras del polimorfo A (a), polimorfo B (b), y polimorfo C (c) de la zeolita Beta.



Recientemente, se consiguió sintetizar el polimorfo C puro de la zeolita Beta (BEC, código asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas) por Conradson et al. como puro germanato (FOS-5),^[13] y por Corma et al. en forma de silicogermanato (ITQ-17).^[14] Mediante TEM de alta resolución, se detectó la presencia de polimorfo C pura sílice como un intercrecimiento sobre cristales de la zeolita Beta.^[15] En el patrón de difracción de rayos X de dicho material, llamado ITQ-14, a pesar que la zeolita Beta es la fase mayoritaria, se pueden detectar los picos característicos del polimorfo C.^[16]

La obtención del polimorfo C de la zeolita Beta en su forma silícea y silicoaluminato, podría abrir nuevas posibilidades de aplicación de dicho material.^[17] También permitiría estudiar diferencias de estabilidad entre dicho polimorfo y la zeolita Beta.^[18]

4.3.2.1.- Resultados

En un primer diseño de experimentos, se observó la cristalización de la zeolita Beta con un 20% de polimorfo C en forma pura sílice. Posteriores intentos de

incrementar el porcentaje de polimorfo C, proporcionaron resultados variables, dependiendo de la fracción de ADE utilizado para la síntesis. Sin embargo, en algunos experimentos se obtuvo el polimorfo C puro. Estas muestras presentaban, además del polimorfo C, el hexafluorosilicato de algún catión como impureza. Análisis de los geles de síntesis mostraron la presencia de K^+ en el mismo, observándose la formación de mayor proporción de polimorfo C cuanto mayor era la cantidad de potasio en el gel. La adición de los iones K^+ no fue deliberadamente incorporada en el gel de síntesis, sino que proviene de $KHCO_3$ usado para deprotonar la amina secundaria durante su cuaternización con CH_3I . El procedimiento de alquilación de la amina secundaria está descrito en el procedimiento experimental (**Capítulo 3**). Por tanto, se realizó una cuidadosa recristalización del ADE, y en todos los casos, se verificó la ausencia de iones K^+ .

Con el fin de determinar cual es el rango de concentración de K^+ que nos permite sintetizar puro el polimorfo C de la zeolita Beta, se realiza un estudio sistemático variando la relación ADE: K^+ , añadiendo cantidades controladas de iones K^+ a la síntesis. Los parámetros estudiados mediante técnicas de alta capacidad, fueron las relaciones ADE:Si, K^+ /Si, H_2O :Si, OH^- /Si, F^- :Si y tiempo de cristalización.^[19] Las fases identificadas mediante difracción en polvo de rayos X se pueden observar en la **Figura 4.3.2**. El polimorfo C puro se obtiene cuando hay iones K^+ en el gel de síntesis y la cristalización se lleva a cabo con relaciones relativamente altas de OH^- /Si. Como ya se ha comentado anteriormente, el polimorfo C siempre se forma junto a una impureza, identificada como K_2SiF_6 mediante difracción de rayos X. Dicha impureza se elimina fácilmente lavando el producto con agua hirviendo durante 15 minutos, siendo el sólido resultante el polimorfo C de la zeolita Beta en forma pura sílice.

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

Figura 4.3.2. Diagrama de fases obtenido mediante síntesis de alta capacidad. Las condiciones de cristalización fueron $T=175^{\circ}\text{C}$ y 14 días.

OH = F

		SDAOH/Si=0.15			SDAOH/Si=0.25			SDAOH/Si=0.50		
		KOH/Si			KOH/Si			KOH/Si		
		0	0.1	0.25	0	0.1	0.25	0	0.1	0.25
H ₂ O/Si	3									
	7.25									
	15									

OH ≤ F

		SDAOH/Si = 0.5					
		KBr/Si=0			KBr/Si=0.25		
		F/Si			F/Si		
		0.5	0.75	1	0.5	0.75	1
H ₂ O/Si	3						
	7.25						
	15						

OH > F

		F/Si=SDAOH/Si=0.5	
		KOH/Si	
		0.1	0.25
H ₂ O/Si	3		
	7.25		

	Amorfo
	Beta enriquecida PolB
	PolC
	Beta-PolC
	Nonasil

4.3.2.2.- Estructura de la zeolita ITQ-17 pura sílice

El refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X ^[20] (**Figura 4.3.3**) confirma inequívocamente que el material obtenido corresponde con el polimorfo C pura sílice de la zeolita Beta. Presenta una celda unidad tetragonal ($P4_2/mmc$) con parámetros de celda de $a = 12.6241$ y $c = 13.1255 \text{ \AA}$ (ver los valores de las coordenadas atómicas en la **Tabla 4.3.1**), consistente con el material ITQ-17 ^[14] que contiene germanio en su estructura, pero no con el FOS-5. ^[13] Este punto se confirmará a partir del RMN de ²⁹Si en el siguiente apartado.

Figura 4.3.3. Patrones de difracción del polimorfo C de la zeolita Beta observado (círculos) y calculado, incluyéndose la diferencias entre ambos (parte inferior). Las pequeñas marcas debajo del patrón de difracción indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.

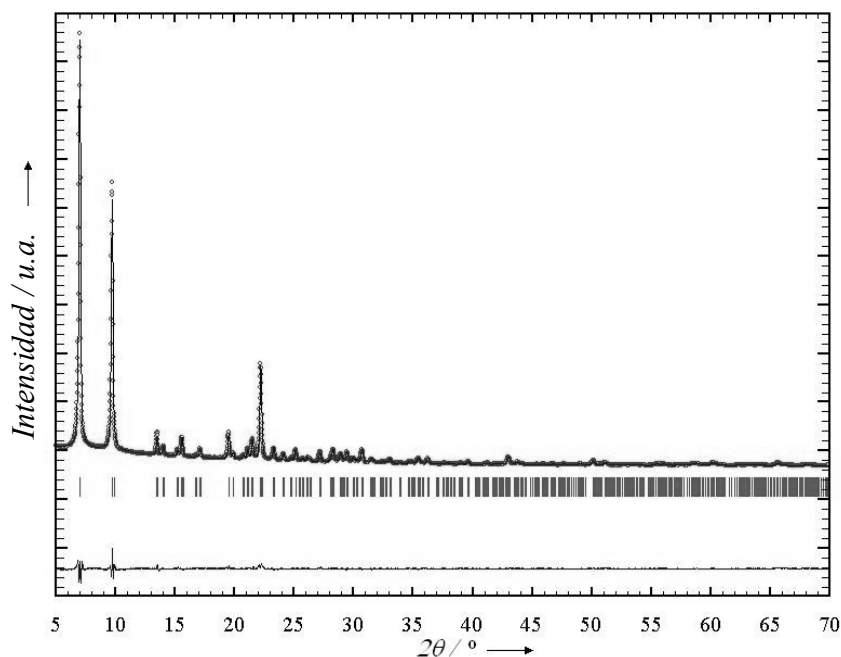


Tabla 4.3.1. Coordenadas atómicas y parámetros térmicos para el polimorfo C de la zeolita Beta pura sílice.

Polimorfo C: $a = 12.6241(5) \text{ \AA}$, $b = 12.6241(5) \text{ \AA}$, $c = 13.12559(6) \text{ \AA}$
 Grupo espacial $P4_2/mmm$ (No. 131)

Átomo	X	y	Z	Ocupación	Multipl. Y Wyckoff
Si1	0.3766(3)	0.1267(3)	0.1142(3)	0.0596(8) ^a	16r
Si2	0.1954(3)	0.1954(3)	0.25000	0.0596(8) ^a	8n
Si3	0.00000	0.1263(4)	0.1178(4)	0.0596(8) ^a	8 ^o
O1	0.1039(4)	0.1802(6)	0.1674(4)	0.0618(15) ^b	16r
O2	0.00000	0.00000	0.1317(11)	0.0618(15) ^b	4g
O3	0.3534(9)	0.00000	0.1304(8)	0.0618(15) ^b	8 ^o
O4	0.50000	0.1489(9)	0.1431(8)	0.0618(15) ^b	8p
O5	0.3102(4)	0.1855(6)	0.1957(4)	0.0618(15) ^b	16r
O6	0.3490(8)	0.1600(8)	0.00000	0.0618(15) ^b	8q
O7	0.00000	0.1587(11)	0.00000	0.0618(15) ^b	4l

El número entre paréntesis es la desviación estándar en las unidades de la última cifra significativa dada. Los valores sin error estándar no se refinaron.

^{a,b} Parámetros con el mismo índice se fijan para ser iguales.

4.3.2.3.- Caracterización físico-química

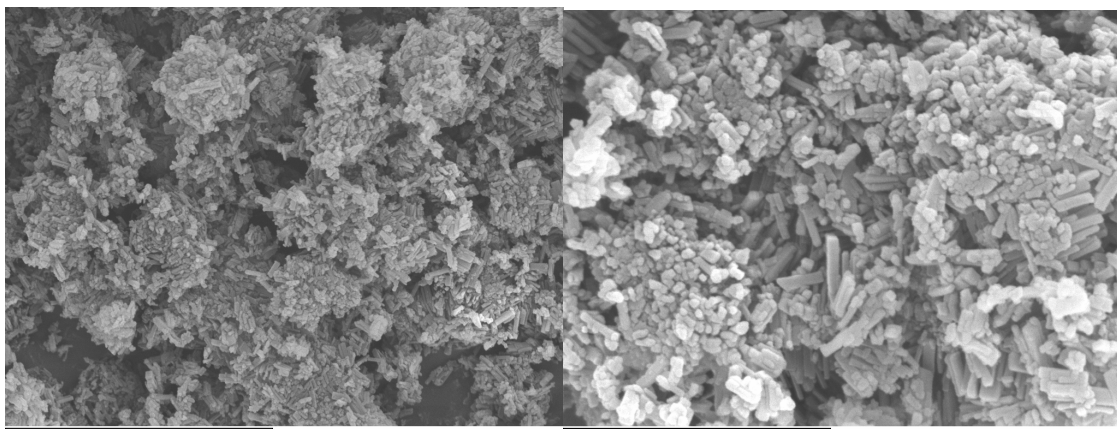
Por análisis elemental (ver **Tabla 4.3.2**), vemos que el ADE está ocluido intacto en el interior de los poros, mostrando una pérdida en peso de 19% mediante análisis termogravimétrico. A partir del análisis elemental, se puede extraer que la muestra pura sílice de ITQ-17 contiene 2.3 ADE1/c.u. Además, por análisis químico se determina que el contenido en potasio de la muestra está a nivel de trazas. La fórmula química de la zeolita ITQ-17 pura sílice sintetizada con el ADE1 por celda unidad sería: $[(ADE1)_{2.40}F_{1.70}K_{0.02}(H_2O)_{1.40}] [Si_{32} O_{64}]$

Tabla 4.3.2. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-17 pura sílice sin calcinar.

F	K	N	C	H	C/N	Moléculas
(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(molar)	ADE/c.u.
1.4	0.04	1.39	14.77	2.17	12.3	2.4

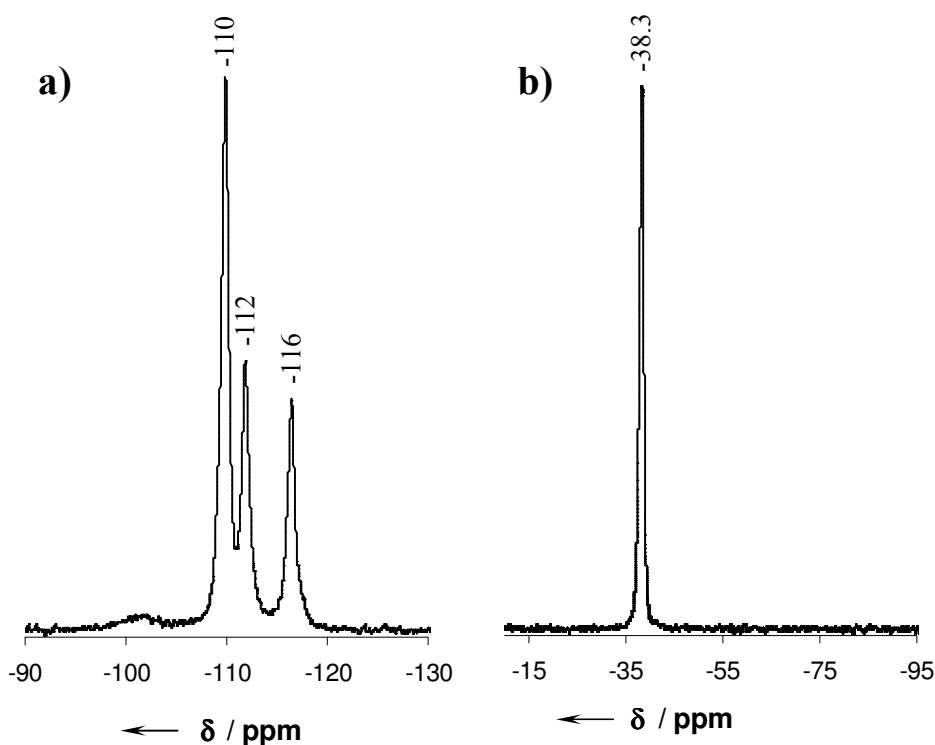
En la **Figura 4.3.4** se muestran dos imágenes de SEM, de la muestra pura sílice de polimorfo C de la zeolita Beta. En ellas se observa que está formada por agregados de cristales rectangulares, con la mayor dimensión entre 0.5 y 1 µm.

Figura 4.3.4. Imágenes SEM de la muestra polimorfo C puramente silíceo.



En el espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra calcinada (ver **Figura 4.3.5A**), se observan tres señales muy estrechas a -110, -112 y -116 ppm, que corresponden a las tres posiciones cristalográficas descritas para la ITQ-17, y no a las nueve propuestas para FOS-5. Además, el espectro de RMN de ^{19}F de la muestra sin calcinar (ver **Figura 4.3.5B**), muestra una única señal a -38.3 ppm. Esta señal de resonancia se asigna a la presencia de iones F^- en el interior de las unidades de DA4 ,^[21] presentes únicamente en el polimorfo C de entre toda la familia de polimorfos descritos para la zeolita Beta.

Figura 4.3.5. a) Espectro de RMN de ^{29}Si del material calcinado. b) Espectro de RMN de ^{19}F de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar.



4.3.2.4.- Mecanismo de síntesis utilizando ADE1 como agente director de estructura

En el diagrama de fases de la **Figura 4.3.2** se observan distintas mezclas de zeolita Beta enriquecida en polimorfo B con polimorfo C, obteniéndose el BEC puro en un rango muy estrecho de condiciones. Por tanto, con el objetivo de estudiar el mecanismo de síntesis del polimorfo C pura sílice utilizando el ADE1 como agente

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

director de estructura, se realiza un estudio cinético en las condiciones óptimas de cristalización. Se observa que la primera fase que cristaliza es la zeolita Beta enriquecida en polimorfo B, que se transforma hacia el material de estructura BEC. Esta transformación de fase se confirma al llevar a cabo un experimento en el cual polimorfo B enriquecido se usa en la síntesis como fuente de sílice. La zeolita original se transforma en polimorfo C, lo cual indica que el polimorfo C es termodinámicamente más estable que el polimorfo B en estas condiciones de reacción.

El efecto de los cationes K^+ en el medio de cristalización se investiga en torno a dos hipótesis diferentes. En la primera, los cationes K^+ se incorporarían en el material BEC final, debido a su pequeño tamaño respecto al ADE orgánico. Por tanto, se incorporarían más cargas positivas con el correspondiente incremento en el número de F^- como contraiones. Un elevado número de iones fluoruro debería favorecer la estructura con el mayor número de unidades de DA_4 ,^[22] que es el polimorfo C. Esta hipótesis es fácilmente comprobable analizando la cantidad de iones K^+ incorporados al material. Los resultados del análisis muestran que los iones K^+ están presentes sólo al nivel de trazas, por tanto, esta hipótesis debe ser rechazada como una posible explicación del efecto de los cationes en la cristalización de la estructura de la zeolita ITQ-17.

Una segunda hipótesis consideraría la formación de K_2SiF_6 , que se observa siempre en la muestra final, junto al polimorfo C durante el proceso de cristalización. La concentración de los aniones fluoruro durante la cristalización se reduce considerablemente con respecto a las síntesis que transcurren en ausencia de iones K^+ . En principio, este efecto podría detener o reducir la velocidad de cristalización de la zeolita, debido a que una gran fracción del agente movilizante (ion fluoruro) es eliminado del medio de síntesis. A pesar de ello, se observa que la síntesis del polimorfo C requiere de elevadas relaciones de OH^-/Si (**Figura 4.3.2**), lo cual sugiere que el agente movilizante de la sílice es el ion OH^- , en lugar del ion F^- .

Consecuentemente, una representación del proceso de cristalización del polimorfo C de la zeolita Beta, podría describirse de la siguiente manera. En una primera etapa se forma el polimorfo B enriquecido de la zeolita Beta. La zeolita acomoda entonces los iones fluoruro en las cajas $[4^35^4]$, presentes en los polimorfos A y

B de la zeolita Beta. Estos aniones proporcionan la posibilidad de compensar los cationes orgánicos ocluidos. En la presente etapa del proceso, no se observa la formación de K_2SiF_6 (cabe notar que una pequeña cantidad de dicha sal, implica un gran consumo de iones fluoruros del gel de síntesis). Esta observación sugiere que el polimorfo C crece en un medio que presenta escasez en iones fluoruro con respecto al gel de síntesis, pero cristaliza en un medio fluoro-tamponado, producido por la presencia de K_2SiF_6 . Si es así, desplazando la constante de equilibrio de SiF_6^{2-} no debería formarse el polimorfo C. Esta hipótesis está sustentada por experimentos en los cuales se añaden iones Na^+ en lugar de K^+ . En este caso se forma Na_2SiF_6 en lugar de K_2SiF_6 , y como el Na_2SiF_6 es menos soluble, no se forma polimorfo C.

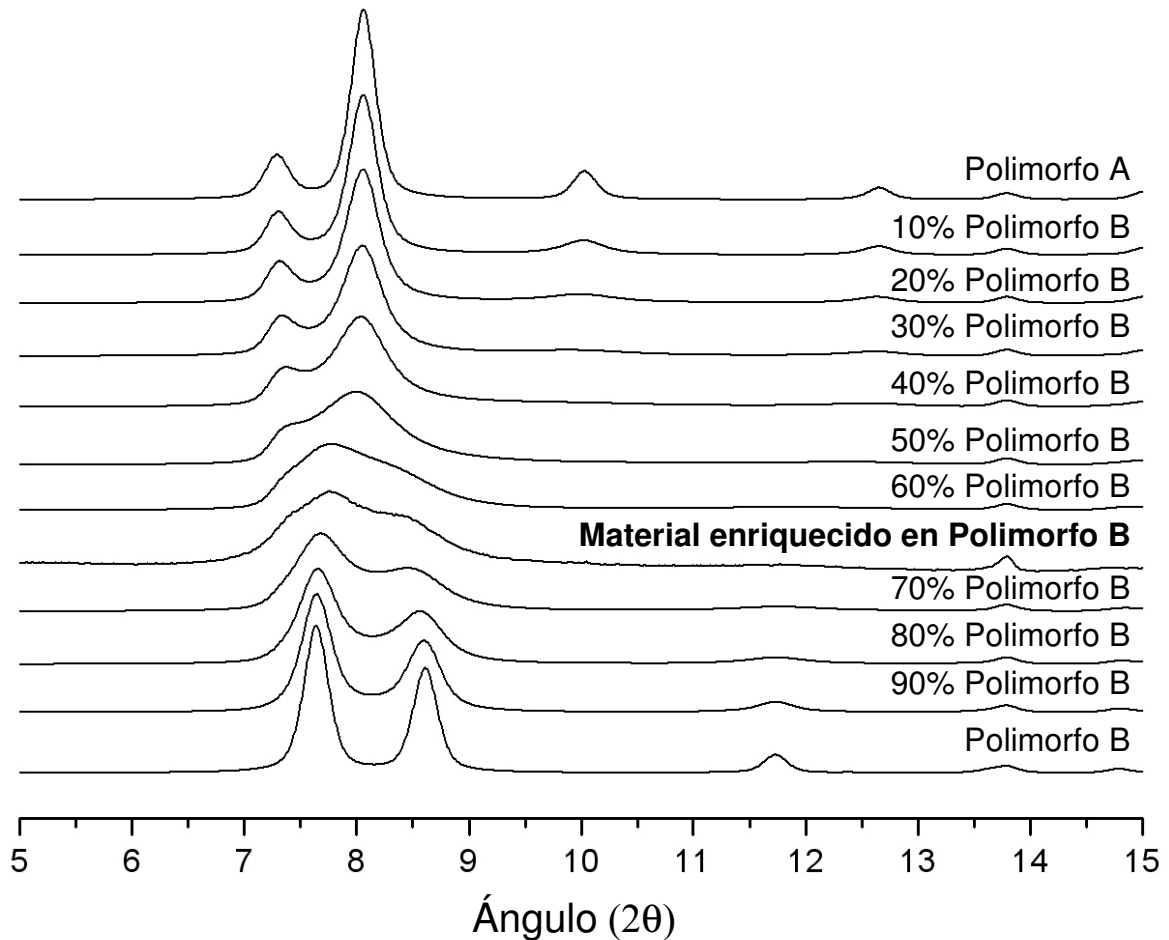
4.3.2.5.- Conclusiones

En conclusión, se ha visto que es posible sintetizar el polimorfo C de la zeolita Beta en su forma pura sílice. También, un nuevo material de la familia de la zeolita Beta enriquecido en el polimorfo B que se transforma en polimorfo C. El BEC se ha obtenido utilizando un ADE en presencia de K^+ . Se ha propuesto una hipótesis con el fin de explicar el efecto de los iones K^+ , en la que los iones OH^- actúan como agentes movilizantes, mientras que la pequeña pero continúa aportación de iones fluoruro permite la síntesis del polimorfo C de la zeolita Beta pura sílice, quedando ocluidos en el interior de los DA4 y estabilizando así la estructura.

4.3.3.- SÍNTESIS DEL MATERIAL ENRIQUECIDO EN POLIMORFO B (BEB) DE LA ZEOLITA BETA

En la **Figura 4.3.2** se observa la obtención de un nuevo material parecido a la zeolita Beta. Esta nueva fase es un intercrecimiento de los polimorfos A y B que forman la zeolita Beta, pero enriquecida en el polimorfo B. Una simulación de los patrones de difracción de la zeolita Beta con diferentes relaciones de los polimorfos A:B usando el programa DIFFaX,^[23] indican que el material está formado por un intercrecimiento (A:B) con una relación 35:65, en lugar de la relación 60:40 presente en la zeolita Beta (ver **Figura 4.3.6**).

Figura 4.3.6. Aplicación del programa DIFFaX para simular los patrones de difracción de la zeolita Beta con diferentes relaciones BEA/BEB. Se observa que el material está formado por un intercrecimiento de polimorfo B (65%) y A (35%), en lugar de 40% y 60% habitualmente presentes en la zeolita Beta.

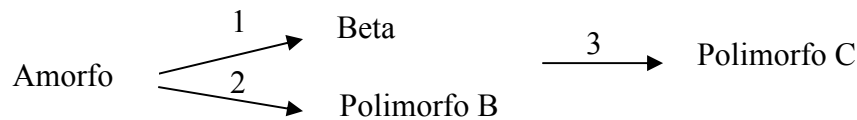


Las zeolitas son materiales metaestables y la síntesis de un material concreto, cuando distintas estructuras potenciales compiten, viene determinada por muchos parámetros como son la naturaleza de la fuente de sílice, el agente director de estructura orgánico, la presencia de otros heteroátomos, la composición del gel y la temperatura de síntesis, entre otros.

En un proceso de síntesis de zeolitas, el sistema tenderá con el tiempo a formar la estructura termodinámicamente más estable. Sin embargo, puede ocurrir que exista un control cinético, donde un compuesto orgánico-zeolita cristalice a pesar de ser menos estable termodinámicamente.^[24-26] Por tanto, las zeolitas son fases metaestables y puede

ocurrir una transformación de fase dentro de una misma familia de estructuras que presentan diferente estabilidad termodinámica. Estudios termodinámicos ^[18] han mostrado que el polimorfo C de la zeolita Beta, tanto en forma de germanato ^[13] y silicogermanato,^[14] es más estable que la zeolita Beta, mientras que para valores extrapolados para la forma pura sílice, es más estable la zeolita Beta. No obstante, hay que tener en cuenta que en dicho trabajo, los valores termodinámicos se obtienen a partir de muestras en las que el orgánico se eliminó previamente.

Por tanto, en el proceso de síntesis de zeolitas,^[26] el agente director de estructura ayuda en la estabilización de una estructura dada. De esta forma, cuando se llevó a cabo la síntesis del polimorfo C de la zeolita Beta, se observó que la formación de BEC sucede a través de una transformación de fase, desde una zeolita Beta más enriquecida en polimorfo B hacia una estructura de BEC pura sílice.^[27] Se podría representar el proceso de cristalización mediante las siguientes etapas consecutivas:



De acuerdo con dicho esquema de cristalización, si se pretende maximizar la formación del estado intermedio con la mayor proporción de polimorfo B, de manera que se obtenga un material altamente enriquecido en polimorfo B, se debe minimizar la etapa 3. Siguiendo esta premisa, hay que explorar las variables que pueden influir en la velocidad de cristalización, con el objetivo de encontrar las condiciones en las que la transformación del producto intermedio en polimorfo C sea más lenta o incluso no tenga lugar. Además, una vez favorecida la formación del producto intermedio, es necesario que la etapa de cristalización 2 sea mayor que la 1, con el fin de obtener el polimorfo B puro o un material altamente enriquecido en polimorfo B.

4.3.3.1.- Resultados

Los resultados experimentales de síntesis se muestran en la **Tabla 4.3.3**. En ella se observa que, cuando se trabaja con una relación de $H_2O/SiO_2 = 7.5$, se obtiene

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

primero un material amorfo que evoluciona hacia una zeolita tipo Beta enriquecida en polimorfo B (60%) después de 7 días. Este material se transforma en polimorfo C, obteniéndose BEC pura sílice en 14 días. Con la intención de disminuir la velocidad de esta transformación, se incrementa la dilución del gel, realizando la síntesis con una relación $H_2O/SiO_2 = 15$. Todas las muestras obtenidas presentan un mayor contenido en polimorfo B que las muestras de zeolita Beta usuales, lo que muestra que el ADE1 favorece la formación del polimorfo B en lugar del polimorfo A. De manera que, al aumentar la dilución del gel se favorecerá la formación de la fase más estable termodinámicamente, la cual en estas condiciones parece ser el polimorfo B. Los resultados de la **Tabla 4.3.3** muestran que con una relación $H_2O/SiO_2 = 15$, se obtiene un material de la familia de la Beta con un $85\pm 5\%$ de polimorfo B y un $15\pm 5\%$ de polimorfo A. El difractograma de rayos X de dicho intercrecimiento se puede observar en la **Figura 4.3.7**. La cantidad de cada uno de los polimorfos se determina mediante comparación del patrón de difracción de la muestra obtenida, con los patrones de difracción simulados de la zeolita Beta con diferentes relaciones de BEA/BEB, utilizando el programa DIFFaX.^[23] Esta representación se observa en la **Figura 4.3.8**.

Tabla 4.3.3. Condiciones experimentales de síntesis del estudio utilizando LUDOX como fuente de Si e isopropóxido de Ti como fuente de Ti, manteniéndose fijas: $F/Si=SDAOH/Si=0.5$, $KOH/Si=0.25$, $T=175^{\circ}C$.

SINTESIS DIRECTA ^a							
%peso TiO ₂ /SiO ₂	H ₂ O/Si = 7.5		H ₂ O/Si = 15		H ₂ O/Si = 20		
	7 días	14 días	7 días	14 días	Siembra con B(85)		14 días
					7 días	14 días	
sin Ti	C-B(60)	C	B(85)	C-B(85)	B(85)	B(85)-C	Amorfo
1%peso	C-B(60)	C	B(75)-Amorf.	B(75)			
2%peso	B(60)-C	B(60)-C	Amorfo	B(65)			
4%peso	B(60)	B(60)-C	Amorfo	Amorf.-B(60)			

^a Fase B es el intercrecimiento de los polimorfos A:B con la proporción de B entre paréntesis. Fase C es el polimorfo C de la zeolita Beta.

Figura 4.3.7. Difractograma de rayos X de la muestra enriquecida en polimorfo B calcinada, obtenida en las condiciones de síntesis siguientes: $F/Si=SDAOH/Si=0.5$, $KOH/Si=0.25$, $T=175^{\circ}C$, $H_2O/Si=15$.

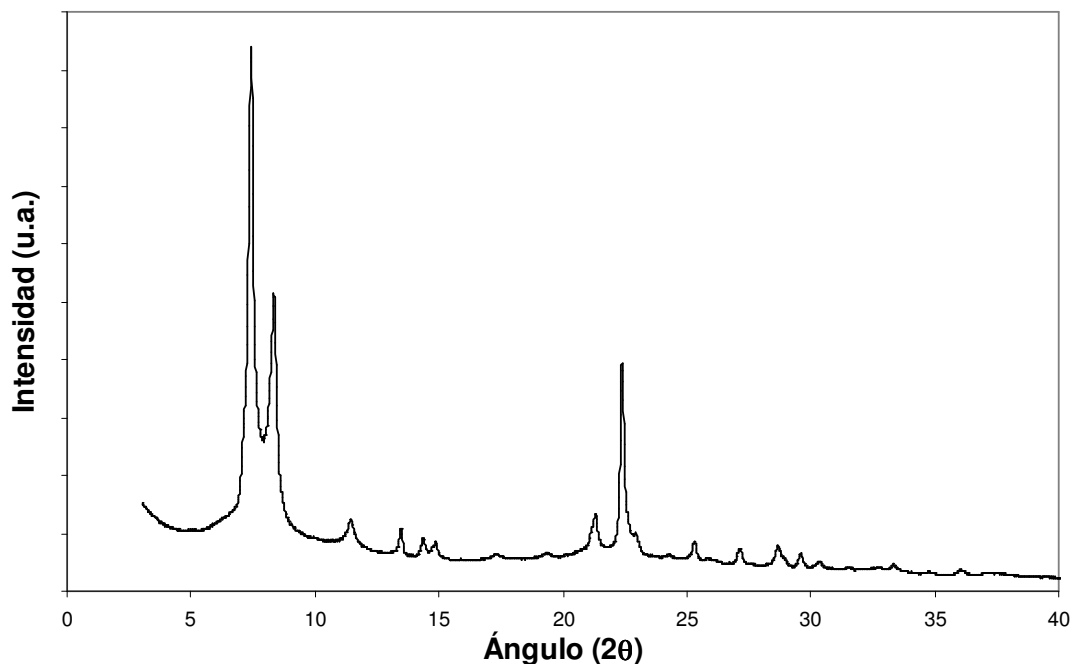
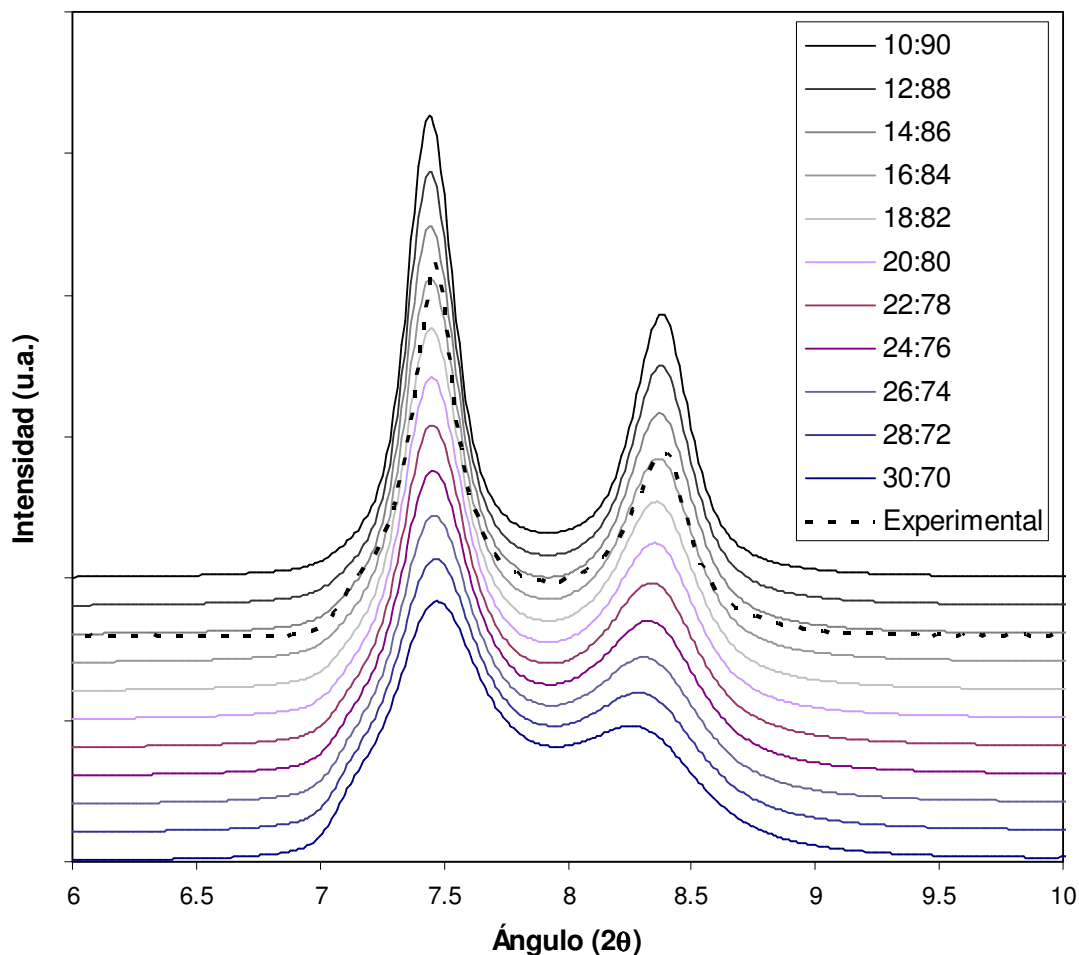
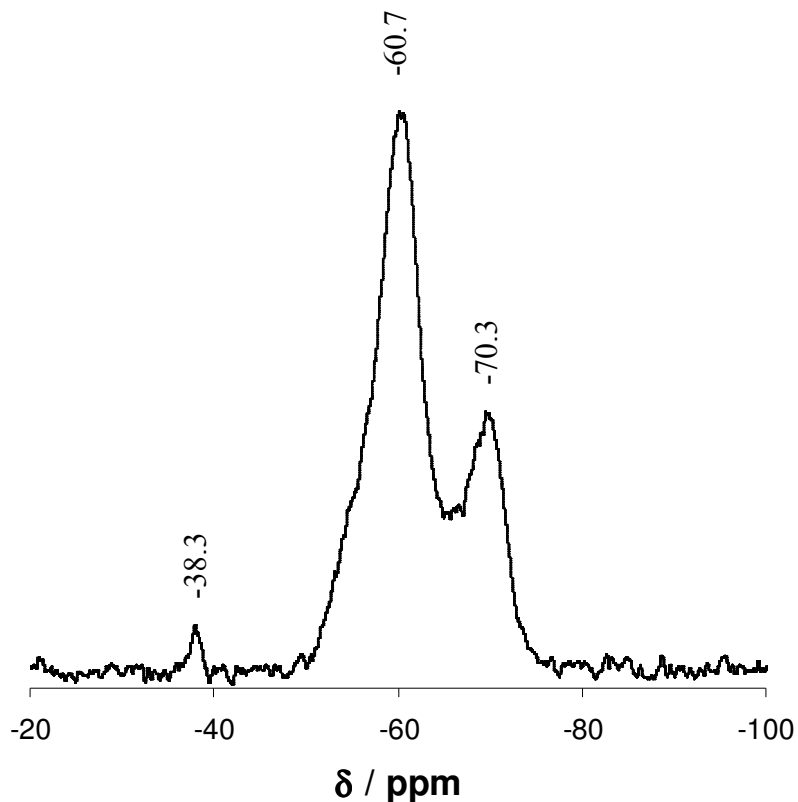


Figura 4.3.8. Aplicación del programa DIFFaX para simular los patrones de difracción de la zeolita Beta con diferentes proporciones BEA/BEB. Se observa que el material está formado por un intercrecimiento de polimorfo B (85%) y A (15%), en lugar de 40% y 60% presentes habitualmente en la zeolita Beta, respectivamente.



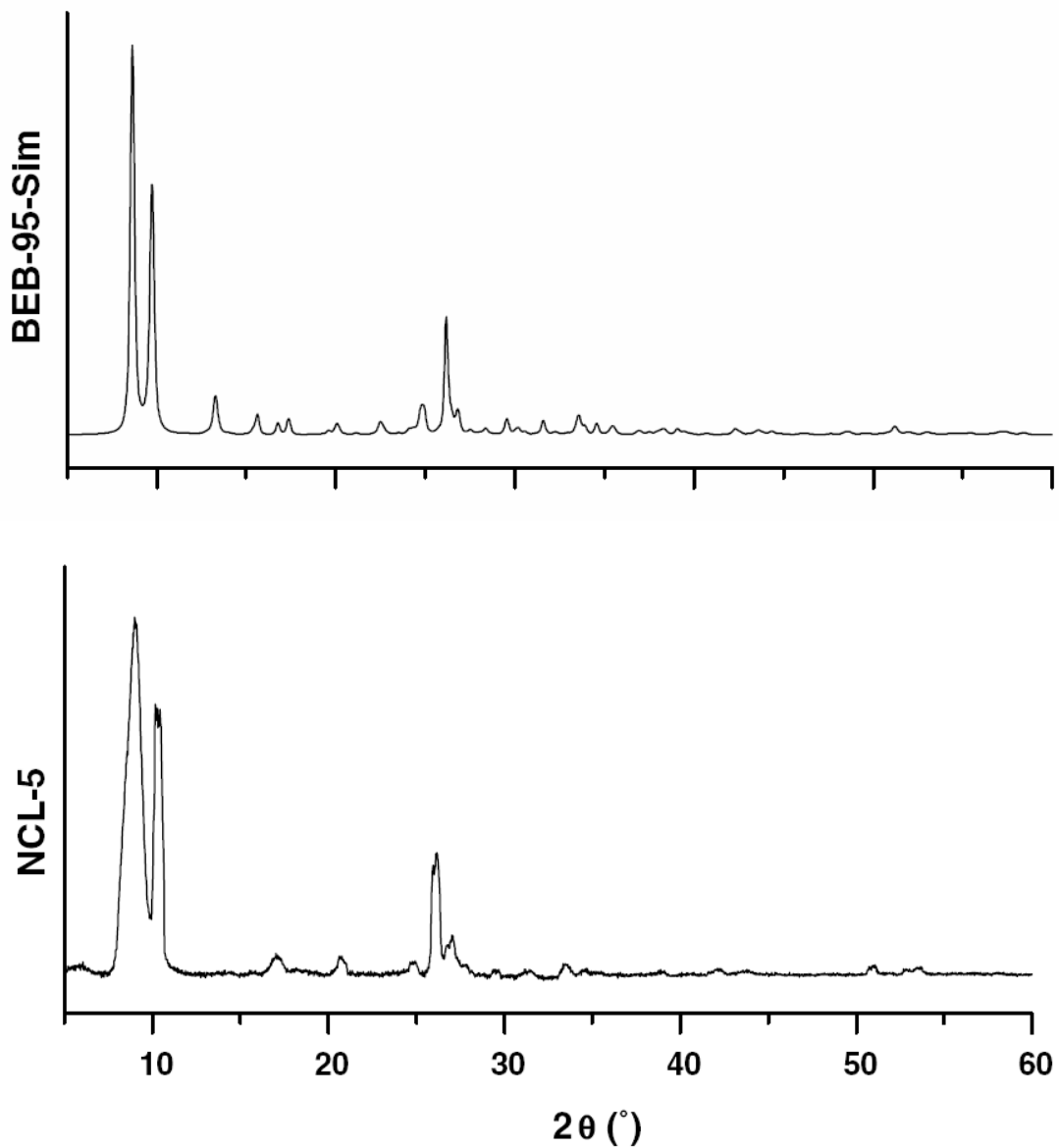
Aunque no se detecta por difracción de rayos X la presencia de polimorfo C en la muestra (ver **Figura 4.3.7**), el espectro de RMN de ^{19}F de la muestra enriquecida en polimorfo B sin calcinar presenta tres señales a -38.3, -60.7 y -70.3 ppm (ver **Figura 4.3.9**). La señal más pequeña a -38.3 ppm, se asigna a la presencia de aniones fluoruro en las cajas DA4.^[21] Estas unidades de construcción secundarias no están presentes en los polimorfos A y B, solamente en el polimorfo C. Así pues, se puede afirmar que en la muestra enriquecida en polimorfo B estará presente el polimorfo C al nivel de trazas, no detectándose por DRX.

Figura 4.3.9. Espectro de RMN de ^{19}F de la muestra de zeolita Beta enriquecida en polimorfo B sin calcinar.



Recientemente, se ha descrito la obtención de un material enriquecido en polimorfo B,^[28] el cual se reivindica con un enriquecimiento en polimorfo B superior al 90% (material NCL-5). No obstante, en el patrón de difracción de rayos X presentado en dicho trabajo, aparece un hombro en un pico situado a un ángulo 2θ cercano a 7 grados, debido a la presencia de una cantidad apreciable de polimorfo C en la muestra (ver **Figura 4.3.10**).

Figura 4.3.10. Difractograma de rayos X simulado con un 95% de enriquecimiento en polimorfo B y de la muestra enriquecida en polimorfo B presentada por Kumar et al .



Cuando la síntesis con una relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$ se prolonga durante 14 días, aún resta algo de material enriquecido en polimorfo B, aunque la fase mayoritaria ya es polimorfo C.

Una dilución mayor del gel ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$), disminuye considerablemente la velocidad de cristalización y después de 14 días sólo se detecta material amorfo. Con el fin de obtener un material con mayor proporción de polimorfo B, se ha utilizado la muestra enriquecida en polimorfo B y prácticamente libre de polimorfo C como siembra

del gel de síntesis con una relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$. No obstante, los resultados obtenidos muestran que el material obtenido a los 7 días presenta un contenido de BEB en torno a $85\pm 5\%$, mientras que a los 14 días ya se detecta la transformación del intercrecimiento hacia el polimorfo C. Por tanto, incluso sembrando, la proporción de polimorfo B en el material obtenido no sobrepasa el $85\pm 5\%$.

Se ha descrito que la introducción de Ti en el gel de síntesis, puede disminuir la velocidad de formación de una determinada fase.^[29] De esta forma, decidimos introducir distintos niveles de Ti en el gel de síntesis, y estudiar su influencia en este sistema. Los resultados presentados en la **Tabla 4.3.3** muestran claramente que la presencia de Ti disminuye la velocidad de cristalización de los diferentes polimorfos, pero en ningún caso se incrementa el contenido en polimorfo B.

Finalmente, se utiliza como fuente de sílice para la síntesis MCM-41 pura sílice y MCM-41 con distintos contenidos de Ti. Los resultados en la **Tabla 4.3.4** muestran que la velocidad de cristalización disminuye, y únicamente con la muestra Ti-MCM-41 (2% peso TiO_2), se obtiene un intercrecimiento de BEA/BEB con una relación de $85\pm 5\%$ en BEB, similar al descrito para el material puramente síliceo.

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

Tabla 4.3.4. Condiciones experimentales de síntesis del estudio utilizando MCM-41 ó Ti-MCM-41 como fuente de Si y Ti, manteniéndose fijas: $F/Si=SDAOH/Si=0.5$, $KOH/Si=0.25$, $T=175^{\circ}C$.

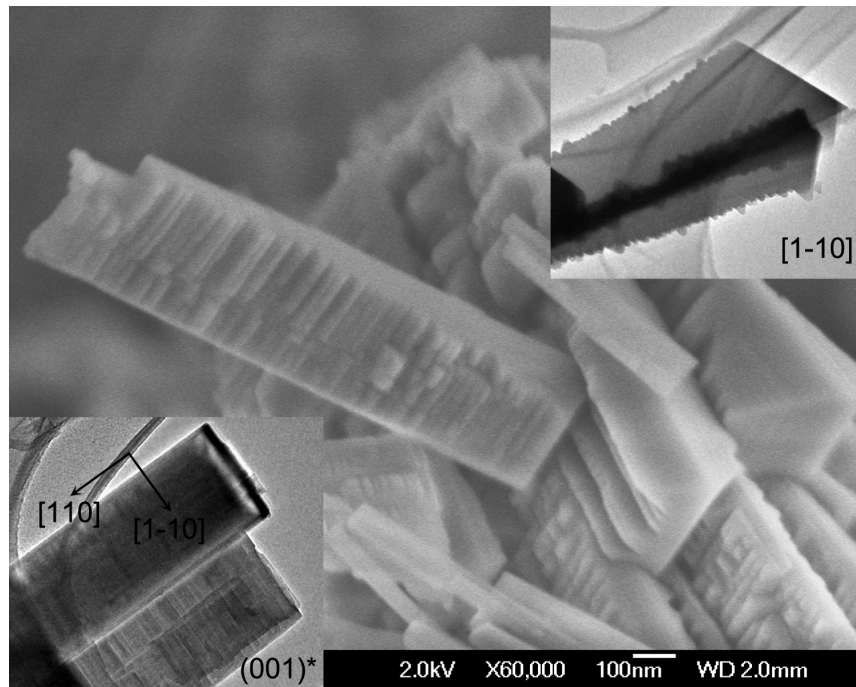
TRANSFORMACIÓN DE Ti-MCM-41^a						
%peso TiO ₂ /SiO ₂	H ₂ O/Si = 7.5			H ₂ O/Si = 15		
	7 días	14 días	30 días	7 días	14 días	30 días
Sin Ti	B(50)	C	C	B(55)	B(55)	B(55)-C
1%peso				B(65)-Amorf.	B(65)	B(65)-C
2%peso	B(50)	B(50)-C	C	B(85)-Amorf.	B(85)	B(85)-C
3%peso				Amorfo	Amorfo	Amorfo
4%peso				Amorfo	Amorfo	Amorfo

^a Fase B es el intercrecimiento de los polimorfos A:B con la proporción de B entre paréntesis. Fase C es el polimorfo C de la zeolita Beta.

4.3.3.2.- Determinación de la estructura del polimorfo B de la zeolita Beta

La muestra enriquecida en polimorfo B se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM - “scanning electron microscopy”) y microscopía electrónica de transmisión (TEM - “transmission electron microscopy”). Los cristales presentan una forma rectangular (ver **Figura 4.3.11**), con la mayor dimensión (0.5µm~2µm) a lo largo de [110], y otras dos dimensiones a lo largo de [1-10] y el eje c^* (0.1µm~0.4µm). En la fotografía de SEM situada en el borde superior derecho de la **Figura 4.3.11**, se observa claramente como a lo largo de la dirección [1-10] los cristales presentan pequeños salientes perpendiculares en forma de cuña (“wedge-shaped”).

Figura 4.3.11. Imagen de SEM que muestra la morfología de los cristales de BEB. Imágenes de TEM, insertadas en la figura, que muestran los salientes en forma de cuña a lo largo de la proyección $[1-10]$ (arriba a la derecha) y rectangular a lo largo de la proyección c^* (abajo a la izquierda).



Los patrones de difracción de electrones de selección de área (SAED - “Selected Area Electron Diffraction”) de diferentes áreas y direcciones muestran que muchos cristales contienen defectos por “twining” de BEB (“twin” es un modo de deformación en el que los átomos de una estructura ordenada se desplazan de tal modo que parecen reflejarse en un espejo) o por empaquetamiento (“stacking”). En general, estos dos fenómenos se observan más frecuentemente cerca de la superficie que en el interior de los cristales. El polimorfo A (BEA), aparece como defectos de empaquetamiento (“stacking”) y se encuentra principalmente localizado cerca de la superficie de los cristales.

Debido a la presencia de áreas sin defectos en los cristales de BEB, es posible realizar la determinación estructural completa de BEB mediante SAED y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM - “High Resolution Transmission Electron Microscopy”). La celda unidad de BEB se determina a partir de patrones de

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

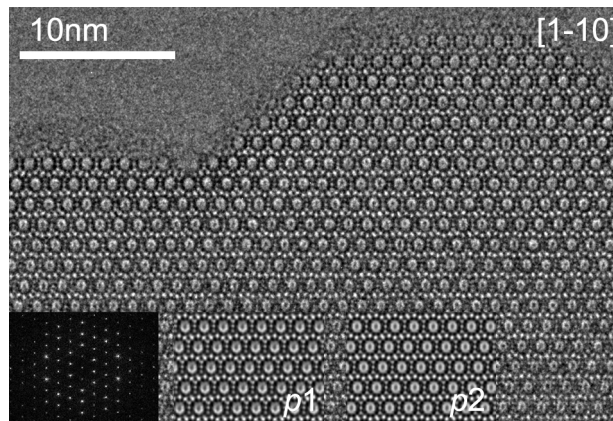
SAED, utilizando los programas ELD^[30] y Trice.^[31] Los parámetros de la celda unidad son $a = 17.97 \text{ \AA}$, $b = 17.97 \text{ \AA}$, $c = 14.82 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.7^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$. Los grupos espaciales posibles son Cc y $C2/c$, deducidos a partir de las reflexiones observadas en los patrones SAED: $hkl: h + k = 2n$; $h0l: h = 2n, l = 2n$; $0k0: k = 2n$.

Las imágenes de TEM de alta resolución (“HRTEM”) de BEB, tomadas a lo largo de la dirección $[1-10]$, muestran claramente los canales de 12 miembros ordenados en la secuencia de empaquetamiento ABCABC..., característica de la estructura BEB (ver **Figura 4.3.12a**). En la imagen no se observan defectos. A partir de estas imágenes, también se encuentran bien resueltos los anillos de 4, 5 y 6 miembros.

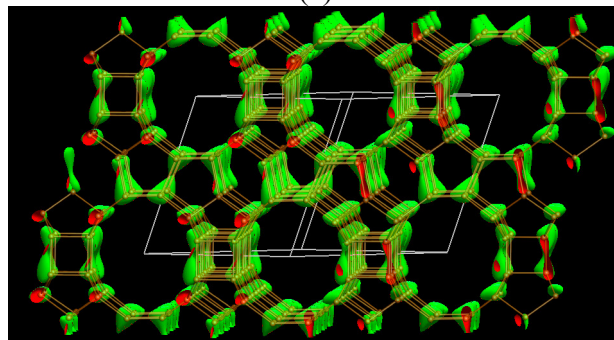
Debido a la simetría presentada por la estructura, las imágenes TEM de alta resolución tomadas a lo largo de la dirección $[1-10]$ son equivalentes a las tomadas a lo largo de la dirección $[110]$, siendo posible obtener la estructura 3D completa a partir de la proyección $[1-10]$, utilizando el programa CRISP^[32] (ver **Figura 4.3.12b**).

Figura 4.3.12. a) Imagen de TEM de alta resolución a lo largo de la dirección $[1-10]$.

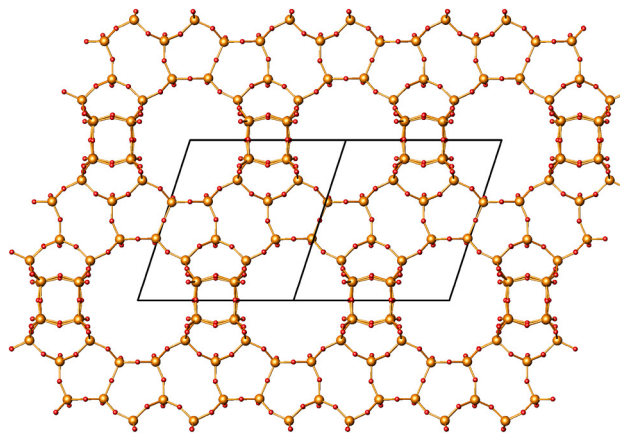
Insertada en la figura, se encuentra la transformada de Fourier y las imágenes promedio con simetrías $p1$ y $p2$. b) Mapa 3D reconstruido de la imagen de TEM de alta resolución. Se encuentran los nueve átomos de Si únicos, determinando sus coordenadas a partir del mapa 3D. c) Modelo estructural de BEB después del refinamiento. Los átomos de Si están representados por las esferas grandes y los átomos de O por las esferas pequeñas.



(a)



(b)



(c)

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

Las coordenadas atómicas de los nueve átomos de Si se muestran en la **Tabla 4.3.5**, y se resuelven a partir del mapa 3D obtenido con el programa eMap.^[33]

Tabla 4.3.5. *Coordenadas atómicas de los nueve átomos de Si obtenidas del mapa 3D construido a partir de las imágenes de TEM de alta resolución.*

Átomos	x_{EM}^*	y_{EM}^*	z_{EM}^*
Si1	0.62	0.97	0.41
Si2	0.49	0.84	0.41
Si3	0.69	0.69	0.60
Si4	0.83	0.84	0.61
Si5	0.57	0.82	0.61
Si6	0.71	0.95	0.61
Si7	0.50	0.88	0.75
Si8	0.69	0.90	0.24
Si9	0.50	0.70	0.25

* La desviación estándar para las coordenadas es de 0.01.

No obstante, a partir de las imágenes de TEM, las coordenadas de los átomos de oxígeno no se pueden obtener debido a que la resolución de las imágenes no lo permite. Sin embargo, si éstos se insertan geoméricamente entre los átomos de Si vecinos, las posiciones de los nueve Si y de los dieciséis O se pueden refinar utilizando el programa DLS-76^[34] mediante el refinamiento de distancia de mínimos cuadrados (“distance least squares”). Los parámetros de la celda unidad obtenidos con DLS-76 son $a = 17.70$ (15) Å, $b = 17.70$ (15) Å, $c = 14.33$ (11) Å, y $\beta = 114.89$ (1)°. El modelo estructural definitivo para BEB (ver **Figura 4.3.12c** y **Tabla 4.3.6**) coincide con el propuesto en la literatura.^[12, 35]

Tabla 4.3.6. *Coordenadas atómicas de BEB obtenidas mediante el refinamiento realizado con el programa DLS-76.*

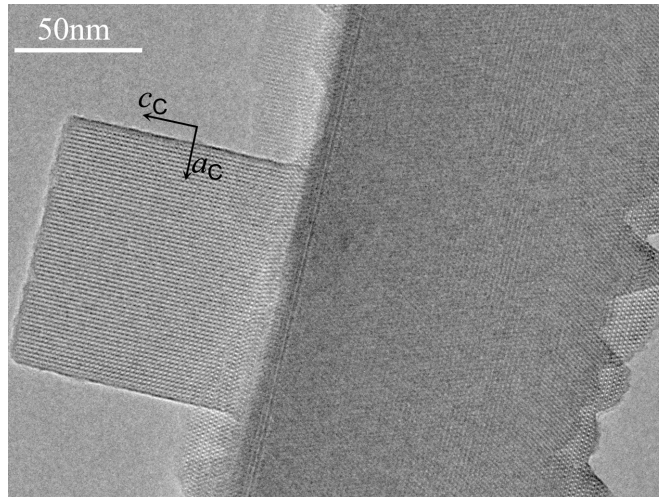
Átomos	x	y	z
Si1	0.606(3)	0.979(3)	0.381(4)
Si2	0.482(2)	0.857(3)	0.377(3)
Si3	0.699(3)	0.711(2)	0.606(4)
Si4	0.826(2)	0.834(2)	0.613(3)
Si5	0.580(3)	0.834(3)	0.610(4)
Si6	0.704(3)	0.957(2)	0.615(4)
Si7	0.5	0.889(4)	0.75
Si8	0.695(3)	0.916(2)	0.254(5)
Si9	0.5	0.724(4)	0.25
O1	0.533(4)	0.919(4)	0.348(5)
O2	0.650(4)	0.988(4)	0.503(4)
O3	0.571(3)	1.060(3)	0.332(4)
O4	0.674(4)	0.954(4)	0.341(6)
O5	0.512(4)	0.854(4)	0.499(4)
O6	0.385(3)	0.875(5)	0.327(7)
O7	0.496(6)	0.775(4)	0.339(3)
O8	0.773(4)	0.768(3)	0.629(5)
O9	0.622(4)	0.753(3)	0.612(7)
O10	0.732(4)	0.646(3)	0.692(6)
O11	0.670(4)	0.673(3)	0.496(5)
O12	0.786(3)	0.915(3)	0.620(5)
O13	0.919(2)	0.829(4)	0.702(5)
O14	0.652(4)	0.896(3)	0.646(5)
O15	0.539(4)	0.836(3)	0.691(5)
O16	0.728(4)	1.024(3)	0.697(6)

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

La estructura BEB está formada por una lámina de construcción con anillos de 12 miembros, estando las láminas adyacentes desplazadas, formando la secuencia de empaquetamiento de láminas ABCABC... (ver **Figura 4.3.1b**). La estructura de BEB muestra un sistema de canales interconectados en tres direcciones, con canales de 12 miembros rectos a lo largo de $[110]$ y $[1-10]$, y otro canal de 12 miembros inclinado a lo largo de $[001]$.

También se observa una pequeña porción de cristales de BEC mediante TEM, que presentan formas rectangulares con tamaños comprendidos entre 10~100 nm (**Figura 4.3.13**), siempre creciendo desde la superficie de los cristales de BEB. Los planos ab de BEB y BEC están siempre solapados, mostrando la misma orientación que la observada en la ITQ-14.^[36]

Figura 4.3.13. Imagen de TEM de alta resolución que muestra el intercrecimiento del polimorfo B (derecha, cristal más oscuro), y polimorfo C (izquierda, cristal rectangular) de la zeolita Beta. Está indicada la orientación de BEC.



4.3.3.3.- Conclusiones

Se ha observado que el mismo ADE orgánico que dirige la formación del polimorfo C de la zeolita Beta, puede formar selectivamente muestras de zeolita Beta enriquecidas en polimorfo B en etapas de síntesis previas. Optimizando las condiciones de síntesis es posible obtener una zeolita altamente enriquecida en polimorfo B,

disminuyendo la transformación de dicha fase a polimorfo C. La estructura de BEB se ha determinado a partir de SAED y TEM de alta resolución en áreas con cristales de BEB sin defectos.

4.3.4.- SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA DE TITANIO EN LA ZEOLITA ITQ-17

4.3.4.1.- Introducción

En la actualidad la zeolita Beta es una de las que presenta un mayor número de aplicaciones. Como se ha comentado, está formada por el intercrecimiento de dos polimorfos, A y B, con un sistema de canales tridireccional con poros grandes (12 miembros).^[6, 12] La zeolita Beta se puede sintetizar en un amplio rango de composiciones, desde material puramente silíceo hasta bajas relaciones de Si/Al, mostrando excelentes propiedades catalíticas. No obstante, la introducción de metales en la estructura de la zeolita Beta puramente silíceo significó un avance importante en catálisis heterogénea oxidativa. Así, la sustitución isomórfica de Ti en dicha zeolita, permitió sintetizar la zeolita Ti-Beta en medio F^- y OH^- ,^[37, 38] permitiendo el uso de dicha zeolita como catalizador en reacciones de oxidación selectiva.^[39]

Al inicio del capítulo, hemos descrito la síntesis del polimorfo C en su forma puramente silíceo.^[27] Este descubrimiento podría permitir la introducción de metales en la estructura de este material, al igual que en el caso de la zeolita Beta. Sin embargo, la síntesis reciente de este material pura sílice se ha realizado en un medio tamponado con especies hexafluorosilicato y en presencia de cationes potasio, y se ha descrito en la literatura, que la presencia de cationes alcalinos en el gel de síntesis promueve la precipitación de fases titanosilicato.^[40] Por tanto, en las actuales condiciones de síntesis, no sería posible la cristalización de la fase Ti-BEC.

En la primera parte de este estudio, se intentará optimizar el procedimiento de síntesis de la zeolita ITQ-17 puramente silíceo, con el fin de eliminar los cationes potasio de la mezcla inicial. Para ello, se estudiarán distintos agentes de directores de estructura (ADEs), con el objetivo de obtener un ADE más selectivo, que permita cristalizar este material en ausencia de los cationes potasio. En la segunda parte, se

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

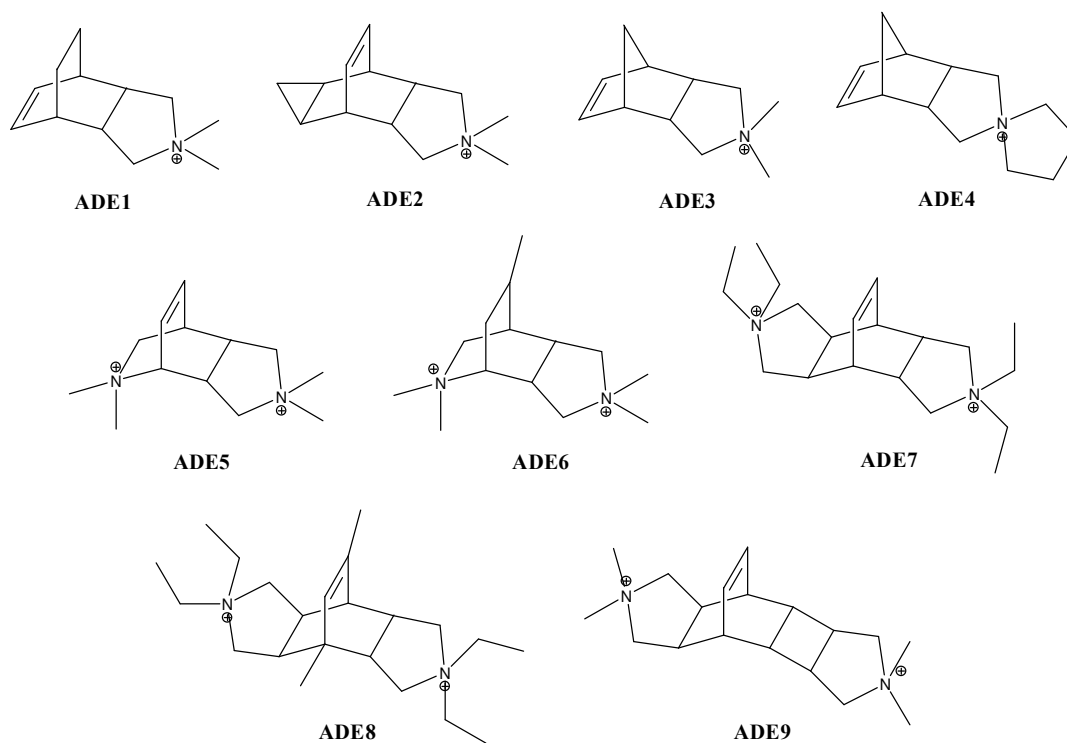
intentará introducir metales en la estructura de la zeolita ITQ-17, y se estudiarán las propiedades catalíticas de dicho material.

4.3.4.2.- Resultados

4.3.4.2.1.- Estudio racional de agentes directores de estructura orgánicos

En el capítulo anterior, se ha mostrado la síntesis del polimorfo C de la zeolita Beta. En dicho estudio, se observa la presencia de diversas fases: material amorfo, nonasil, zeolita Beta con diferentes relaciones de polimorfos A y B, y finalmente, la zeolita ITQ-17. La cristalización de la zeolita ITQ-17 se consigue en un rango de condiciones muy estrecho.

Figura 4.3.14. Agentes directores de estructura orgánicos.



Para demostrar la especificidad del ADE1 hacia la formación de la zeolita ITQ-17, se realizan una serie de experimentos en las condiciones de cristalización óptimas de dicho material, con los agentes directores de estructura ADE-1-2-3-4-5 (ver **Figura 4.3.14** y **Tabla 4.3.7**). En dicha tabla, se observa que sólo con el ADE1 se consigue

cristalizar la ITQ-17, obteniéndose trazas de la misma con el ADE2. Utilizando el ADE3 como agente director de estructura, estructuralmente muy parecido al ADE1, se obtiene la zeolita ZSM-12. Esto demuestra que pequeñas diferencias en las moléculas orgánicas, permiten variar de forma notoria la selectividad hacia la fase formada.

Tabla 4.3.7. Zeolitas obtenidas con los ADE-1-2-3-4-5, en las condiciones de síntesis siguientes: $F/Si = SDAOH/Si = 0.5$; $KOH/Si = 0.25$; $H_2O/Si = 7.25$; $T = 175^\circ C$; $t = 14$ días.

ADE	Zeolita
ADE1	ITQ-17
ADE2	Beta - trazas ITQ-17
ADE3	ZSM-12
ADE4	Beta
ADE5	Amorfo

Por tanto, con el fin de obtener la zeolita ITQ-17 sin la presencia de cationes alcalinos en el medio, se necesitará una molécula orgánica más específica hacia la formación de la estructura deseada. De este modo, se realiza un estudio sistemático de multitud de moléculas orgánicas pertenecientes a la misma familia que el ADE1 (**Figura 4.3.14**), buscando un agente director de estructura selectivo hacia la zeolita ITQ-17.

Así, la síntesis de los materiales utilizando los ADEs de la **Figura 4.3.14** se lleva a cabo en medio F^- , debido a que este anión estabilizaría los DA4 de la ITQ-17, en un medio libre de cationes alcalinos. Las zeolitas obtenidas se encuentran en la **Tabla 4.3.8**. En estas condiciones, los ADE-1-2-3-4, que son monocatiónicos y relativamente pequeños, dirigen a la formación de zeolita Beta. Por el contrario, si se mantiene el tamaño y se incrementa la carga de las moléculas orgánicas, se obtienen materiales amorfos (ver ADE6 y ADE7). Como se ha dicho antes, la formación de la zeolita ITQ-17 con el ADE1 requeriría dos moléculas de ADE por celda unidad, de manera que al presentar dos cargas por cada molécula orgánica, se necesitaría compensar cuatro cargas positivas. La celda unidad de ITQ-17 contiene dos DA4 en su estructura, acomodándose un anión F^- en cada una de estas cajas. Por tanto, la ITQ-17 no puede formarse debido a

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

que existen dos cargas positivas sin compensar, las cuales generarían un gran número de defectos estructurales, impidiendo la cristalización.

Tabla 4.3.8. Zeolitas obtenidas con los distintos ADEs, en las condiciones de síntesis siguientes: $F/Si = OH/Si = 0.5$; $H_2O/Si = 3$; $T = 175^\circ C$; $t = 14$ días.

ADE	Zeolita
ADE1	Beta
ADE2	Beta
ADE3	Beta
ADE4	Beta
ADE5	Amorfo
ADE6	Amorfo
ADE7	Beta
ADE8	ITQ-24
ADE9	ITQ-17

Para disminuir la carga en el interior de la estructura, se utilizan cationes orgánicos más grandes y rígidos. Se obtiene zeolita Beta cuando se introduce el ADE7 como agente director de estructura, y la zeolita ITQ-24 pura sílice con el ADE8. No obstante, se consigue cristalizar la zeolita pura sílice ITQ-17 cuando el catión orgánico escogido es el ADE9.

4.3.4.2.2.- Caracterización fisico-química de la ITQ-17 pura sílice con ADE9

En la **Figura 4.3.15** se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de ITQ-17 pura sílice calcinada y sin calcinar, sintetizada con el ADE9. Este ADE es mucho más grande que el ADE1, con un tamaño cercano al doble. Por tanto, cabría pensar que el número de moléculas de ADE9 en el interior de la celda unidad de dicha zeolita debería ser la mitad que con ADE1. No obstante, mediante análisis químico, se determina que hay dos moléculas de ADE9 por celda unidad (ver **Tabla 4.3.9**). La fórmula química de la zeolita ITQ-17 pura sílice sintetizada con el ADE9 por celda unidad sería: $|(ADE9)_{1.9}F_{1.6}(H_2O)_{0.8}| [Si_{32} O_{64}]$ En la **Figura 4.3.16** se muestran las

imágenes SEM de la zeolita ITQ-17 pura sílice con el ADE9, presentado unos cristales pequeños en forma de agregados.

Figura 4.3.15. Patrones de difracción del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar y calcinado, obtenido con el ADE9.

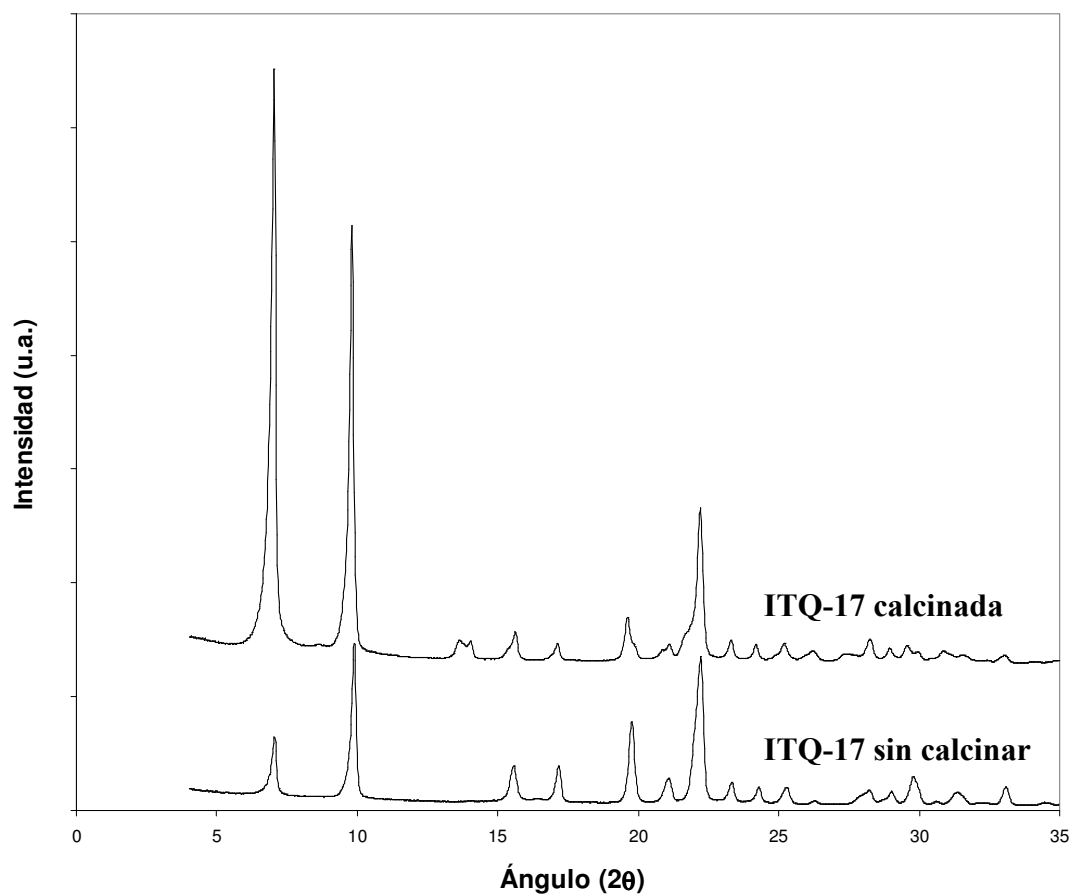
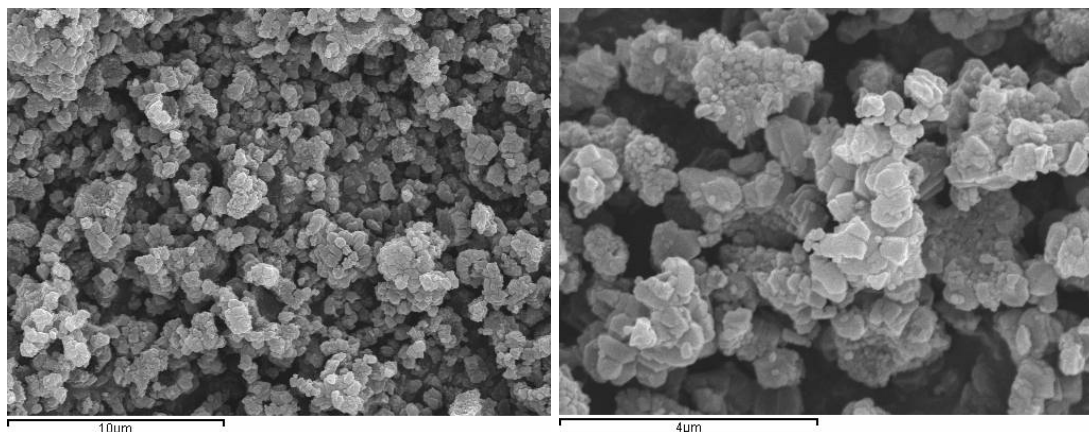


Tabla 4.3.9. Análisis químico y elemental de la zeolita ITQ-17 pura sílice sin calcinar con ADE1 y ADE9.

ADE	F (%peso)	N (%peso)	C (%peso)	H (%peso)	Moléculas ADE/c.u.
ADE1	1.4	1.39	14.77	2.17	2.4
ADE9	1.3	2.11	16.90	2.41	1.9

Figura 4.3.16. Imágenes SEM de la muestra ITQ-17 puramente sílicea utilizando ADE9.



En la **Figura 4.3.17** se muestra el espectro de RMN de ^{19}F , donde se observa sólo el pico característico de los DA4 a -38 ppm. Así pues, no existe la presencia de aniones fluoruro en otras cajas diferentes a los DA4, y por tanto, existirán 2 cargas positivas sin compensar. Además, en la **Figura 4.3.18** se representan los espectros de RMN de ^{29}Si , de las muestras de ITQ-17 sintetizada con el ADE9 y con el ADE1. En la muestra obtenida con ADE9 se observa un incremento de la señal a -100 ppm, asignada a especies Q_3 , confirmando el mayor número de defectos presentes en la zeolita pura sílice ITQ-17 sintetizada con el ADE9 frente a la cristalizada con el ADE1 en presencia de cationes potasio en el medio de síntesis. Podemos concluir, que se ha encontrado un ADE específico y selectivo hacia la zeolita ITQ-17 pura sílice, que permite su cristalización en ausencia de cationes alcalinos, a pesar del gran número de defectos presentes en la estructura.

Figura 4.3.17. Espectro de RMN de ^{19}F de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar.

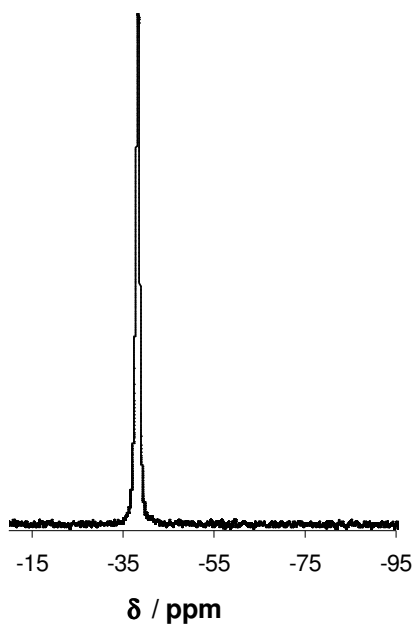
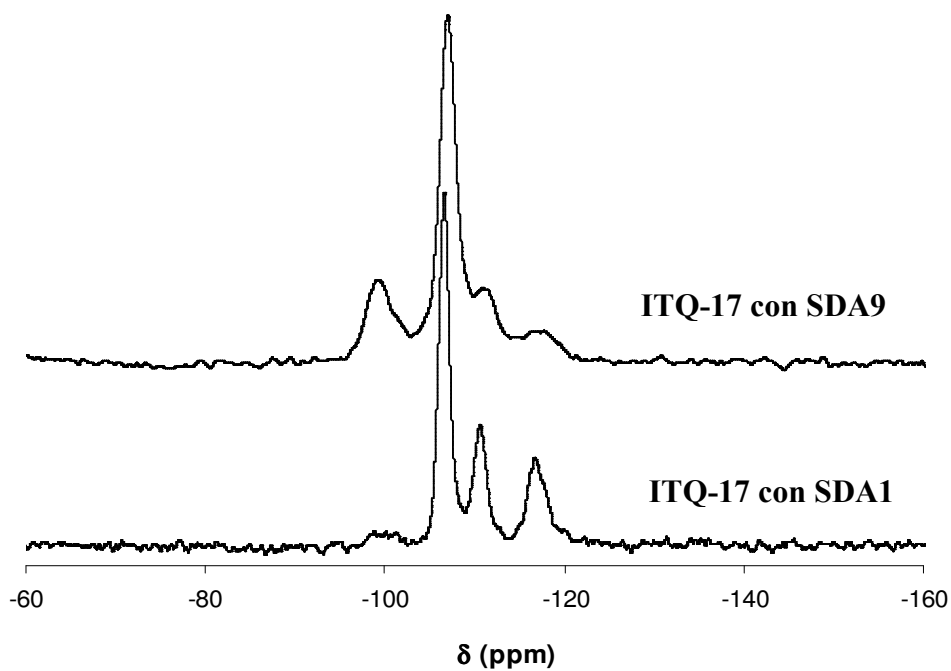


Figura 4.3.18. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta calcinada.



4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

Este aumento de carga positiva en el interior de la estructura de la zeolita ITQ-17, podría permitir la introducción de átomos trivalentes en el material. Así pues, se procedió a realizar la síntesis de la zeolita ITQ-17, introduciendo en el gel de síntesis elementos trivalentes, como el aluminio y el boro. En presencia de Al en el medio de síntesis se forma una mezcla de zeolita Beta e ITQ-17, sin embargo, en presencia de B cristaliza únicamente la zeolita ITQ-17. Cuando se realiza el análisis químico de la muestra, se observa que el boro está presente sólo al nivel de trazas en el sólido final ($\text{Si/B} > 200$). Así pues, el material ITQ-17, cristalizado utilizando como agente director el ADE9, tiende a presentar defectos estructurales en lugar de admitir átomos trivalentes que compensen el exceso de cargas positivas introducidas por el orgánico.

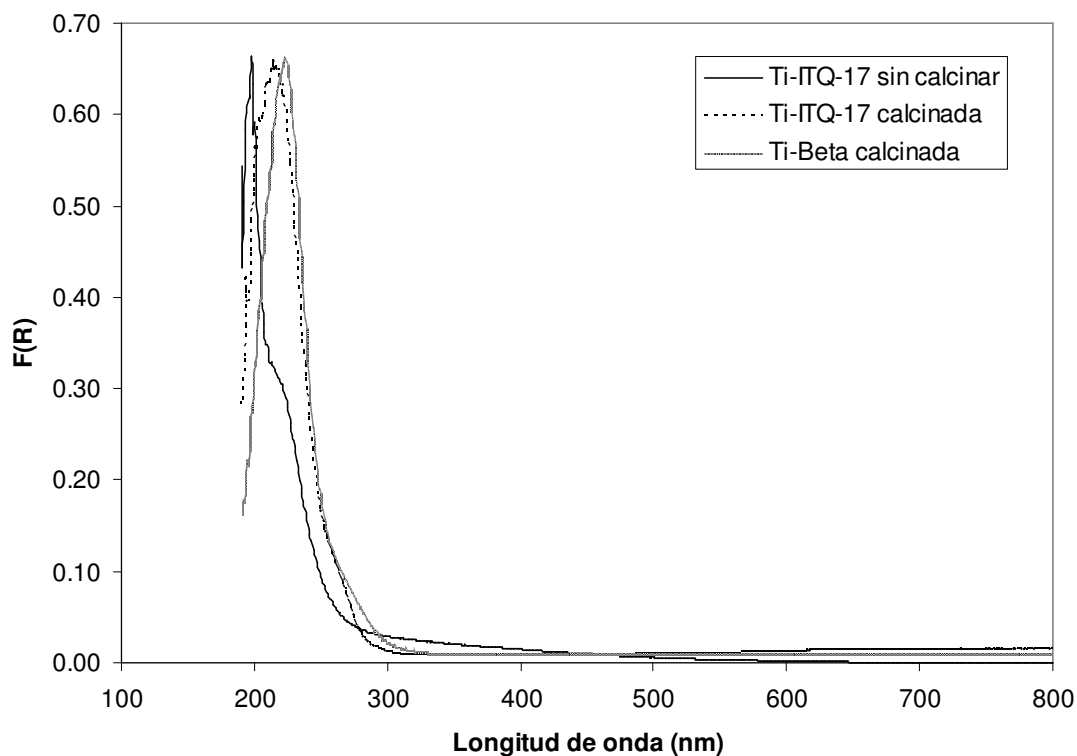
4.3.4.2.3.- Sustitución isomórfica del titanio

La no presencia de cationes alcalinos en la síntesis del polimorfo C de la zeolita Beta pura sílice, podría permitir la introducción de otros elementos en la red de dicho material, tales como el titanio. El procedimiento de síntesis se describe en el **Capítulo 3** de la presente tesis doctoral. El contenido final de metal en las muestras Ti-ITQ-17 está próximo al 0.5% peso TiO_2 /zeolita calcinada (ver **Tabla 4.3.10**). En la **Figura 4.3.19** se muestra el espectro UV-Visible para la muestra de Ti-ITQ-17 sin calcinar y calcinada, junto a una muestra de Ti-Beta calcinada. En ella, se confirma que el Ti está tetraédricamente coordinado (banda ~ 220 nm).

Tabla 4.3.10. Análisis químico de la zeolita Ti-ITQ-17.

Metal	Teórico (%peso TiO_2/zeolita calc)	Real (%peso TiO_2/zeolita calc)
Ti	2	0.44

Figura 4.3.19. Espectros UV-Visible por reflectancia difusa de los materiales Ti-ITQ-17 sin calcinar y calcinado, y Ti-Beta.



4.3.4.2.4.- Ensayos catalíticos

En el campo de la catálisis, la introducción de titanio se ha estudiado de manera extensa, debido a su aplicabilidad como catalizadores ácidos de Lewis. A pesar que se han descrito algunas Ti-zeolitas activas,^[41-47] los materiales que presentan un mejor comportamiento en reacciones catalizadas por Ti, son TS-1,^[48, 49] Ti-Beta^[37, 38] y Ti-MCM-41,^[50] para substratos de menor a mayor tamaño. Así pues, encontrar nuevas estructuras Ti-SiO₂ que puedan mejorar las características de las existentes es complicado.

En este capítulo, se ha descrito la incorporación de Ti en la zeolita ITQ-17. Con el objetivo de evaluar las propiedades catalíticas de este nuevo material, se decidió comparar su comportamiento catalítico con la zeolita Ti-Beta en la epoxidación de olefinas de tamaño medio, tales como el ciclohexeno y 1-hexeno.

4.3. Introducción de cationes alcalinos en el gel de síntesis

Primero, se realizaron los experimentos de epoxidación de ciclohexeno utilizando un peróxido orgánico, como el peróxido de *t*-butilo. Los resultados de la **Tabla 4.3.11** muestran que la reacción en ausencia de agua es totalmente selectiva hacia el epóxido de ciclohexeno con ambos catalizadores, Ti-Beta y Ti-ITQ-17. No obstante, la actividad de la muestra Ti-ITQ-17 es considerablemente mayor. Además, considerando que el contenido real de Ti de este material es cuatro veces inferior a la muestra de Ti-Beta, podríamos concluir que la actividad de los centros de la muestra Ti-ITQ-17 es mucho mayor. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de agua, la zeolita Ti-Beta muestra una notable disminución en la selectividad del proceso, debido a que el epóxido se abre formando el correspondiente diol. Por contra, la zeolita Ti-ITQ-17 mantiene una buena selectividad (90%) a bajos niveles de conversión, mostrando mejores resultados que otras zeolitas Ti-SiO₂ descubiertas recientemente (Ti-MWW).^[51] Debido a la alta actividad intrínseca de los centros de Ti en la zeolita Ti-ITQ-17, se ha obtenido una muestra activa incluso con bajos contenidos de titanio. Además, una alta dispersión de las especies Ti incorporadas en la zeolita podría explicar una minimización de la adsorción de agua y la posterior apertura del epóxido.

Tabla 4.3.11. Resultados catalíticos de la epoxidación de ciclohexeno y 1-hexeno utilizando como catalizadores las zeolitas Ti-Beta y Ti-ITQ-17.

Catalizador	Substrato	Oxidante	Agua (wt %)	Tiempo (h)	% X	% S
Ti-Beta (2%)	Ciclohexeno	TBHP	0	5	29	> 98
Ti-ITQ17 (0.44%)	Ciclohexeno	TBHP	0	5	57	> 98
Ti-Beta (2%)	Ciclohexeno	TBHP	1.5	10	42	72
Ti-ITQ17 (0.44%)	Ciclohexeno	TBHP	1.5	5	52	90
Ti-Beta (2%)	Ciclohexeno	H ₂ O ₂	3.5	10	41	50
Ti-ITQ17 (0.44%)	Ciclohexeno	H ₂ O ₂	3.5	10	50	65
Ti-Beta (2%)	1-Hexeno	TBHP	1.5	15	26	94
Ti-ITQ17 (0.44%)	1-Hexeno	TBHP	1.5	15	22	95

En segundo lugar, se lleva a cabo la reacción de ciclohexeno con un agente oxidante más respetuoso con el medio ambiente, debido a que no genera residuos, como el H₂O₂. Los resultados de la **Tabla 4.3.11** muestran una baja selectividad hacia el

epóxido cuando se utiliza la zeolita Ti-Beta como catalizador. Por contra, la selectividad hacia el epóxido de ciclohexeno es mejor para el material Ti-ITQ-17, confirmando una mayor estabilidad de esta molécula en presencia de agua cuando se utiliza la zeolita Ti-ITQ-17.

Finalmente, en la **Tabla 4.3.11** se muestran los resultados de la epoxidación de una olefina lineal, como el 1-hexeno. Como era de esperar, la mayor estabilidad del epóxido de 1-hexeno, permite obtener selectividades muy altas en las epoxidaciones utilizando ambos materiales. La muestra Ti-ITQ-17 presenta centros de Ti más activos (actividad por átomo de Ti), pero las diferencias no son muy elevadas. Aspectos relacionados con el confinamiento de los reactivos en el interior de los microporos o la localización del Ti en la red estructural, podrían desempeñar un papel importante en la activación del doble enlace, obteniéndose diferencias importantes para olefinas cíclicas y lineales.

Referencias bibliográficas:

- [1] R. M. Milton, *U.S. Patent*, 2882243 **1959**.
- [2] M. Goepfer, H. X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1665.
- [3] M. A. Cambor, J. Perez-Pariente, *Zeolites* **1991**, 11, 202.
- [4] S. I. Zones, Y. Nakagawa, *Micropor. Mater.* **1994**, 2, 543.
- [5] D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 2045.
- [6] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *U.S. Patent*, 3308069 **1967**.
- [7] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1997.
- [8] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, 418, 514.
- [9] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.* **2004**, 1356.
- [10] J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, 304, 990.
- [11] D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8862.
- [12] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature* **1988**, 332, 249.
- [13] T. Conradsson, M. S. Dadachov, X. D. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 41, 183.
- [14] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2277.
- [15] Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Cambor, M.-J. Diaz-Cabanas, K. Hiraga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5370.
- [16] M. A. Cambor, P. A. Barrett, M.-J. Diaz-Cabanas, L. A. Villaescusa, M. Puche, T. Boix, E. Perez, H. Koller, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 48, 11.
- [17] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813.
- [18] O. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 59, 177.
- [19] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martinez, *J. Catal.* **2006**, 241, 312.
- [20] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF version 3.30*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>, Laboratory Leon Brillouin.
- [21] P. Caullet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 359.
- [22] P. Caullet, J.-L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 245.
- [23] M. M. J. Treacy, M. W. Deem, J. M. Newsam, DIFFaX: A computer program for calculating diffraction from faulted crystals, **1997**.
- [24] B. M. Lowe, *Zeolites* **1983**, 3, 300.
- [25] G. Sastre, S. Leiva, M. J. Sabater, I. Gimenez, F. Rey, S. Valencia, A. Corma, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 5432.
- [26] A. W. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7627.
- [27] A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8013.
- [28] M. D. Kadgaonkar, M. W. Kasture, D. S. Bhange, P. N. Joshi, V. Ramasway, N. M. Gupta, R. Kumar, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.063.
- [29] J. S. Reddy, R. Kumar, *Zeolites* **1992**, 12, 95.

- [30] X. D. Zou, Y. Sukharev, S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1993**, *49*, 147.
- [31] S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **2004**, *98*, 187.
- [32] S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1992**, *41*, 121.
- [33] P. Oleynikov, <http://www.analitex.com>.
- [34] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, *DLS-76: Distance-least-squares refinement program*.
- [35] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1988**, *420*, 375.
- [36] T. Ohsuna, Z. Liu, O. Terasaki, K. Hiraga, M. A. Camblor, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5673.
- [37] M. A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339.
- [38] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365.
- [39] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2367.
- [40] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11806.
- [41] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589.
- [42] A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151.
- [43] T. Tatsumi, Q. H. Xia, N. Jappari, *Chem. Lett.* **1997**, 677.
- [44] N. Jappari, Q. H. Xia, T. Tatsumi, *J. Catal.* **1998**, *180*, 132.
- [45] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Phys. Chem.* **1996**, 10316.
- [46] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Catal.* **1997**, *168*, 400.
- [47] M. J. Diaz-Cabanas, L. A. Villaescusa, M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **2000**, 761.
- [48] D. R. C. Huybrechts, L. DeBruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240.
- [49] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent 4410501* **1983**.
- [50] A. Corma, J. L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 1899.
- [51] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Catal.* **2001**, *202*, 245.

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

5.1.

APLICACIÓN DE MÉTODOS DE APRENDIZAJE A LA SÍNTESIS “HIGH-THROUGHPUT” DE ZEOLITAS

5.1.1.- INTRODUCCIÓN

Como se ha visto a lo largo de la presente tesis doctoral, un elevado número de variables puede influir en la cristalización de los materiales microporosos, destacando la composición del gel, naturaleza de los reactivos, y tiempo y temperatura de cristalización. Se han realizado numerosos esfuerzos para racionalizar la síntesis de zeolitas,^[1-4] pero la correspondencia entre las variables de síntesis y la fase obtenida, no siempre es clara. Esto es debido a la complejidad de los mecanismos de síntesis de las zeolitas.

Por tanto, la aplicación de técnicas combinatorias a la síntesis de zeolitas facilitará el estudio simultáneo de diferentes variables, utilizando técnicas de alta capacidad de síntesis y caracterización, así como técnicas computacionales para el análisis de datos (“data mining”).

En capítulos anteriores hemos mostrado cómo el uso de técnicas de alta capacidad nos ha permitido el descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales, así como extraer conocimiento de cada uno de los sistemas estudiados. Sin embargo, el análisis de los datos experimentales es crucial en el descubrimiento y optimización de materiales sólidos cuando se exploran espacios multidimensionales, ya que el conocimiento que se puede extraer de los sistemas será mayor, permitiendo acelerar la optimización y reduciendo notablemente el número de experimentos. El análisis de los datos obtenidos mediante estudios de alta capacidad, no suele llevarse a cabo mediante estadística clásica debido a la gran cantidad de datos a tratar y la complejidad de las relaciones entre los mismos. Existen técnicas de “data mining” que permiten el análisis de estudios multidimensionales complejos y, específicamente, las redes neuronales (RN) se han mostrado como una herramienta de análisis útil para modelar multitud de datos en estudios de catálisis heterogénea.^[5] Las RN son complejos sistemas matemáticos^[6-8] capaces de encontrar relaciones no lineales, dando como resultado un modelo empírico que puede predecir el comportamiento experimental correspondiente a un vector de entrada. Las RN se pueden utilizar para modelar datos que presentan variables continuas (regresión) o variables categóricas (clasificación).

Las RN no se habían aplicado anteriormente para el modelado de sistemas con varias fases cristalinas, considerando las condiciones de síntesis o las composiciones molares como variables de entrada. Solamente se habían aplicado cálculos teóricos^[9] para la predicción de la relación Si/Al a partir de las relaciones de partida, obteniéndose malos ajustes, mostrando así las limitaciones de los cálculos teóricos en este campo.

En ocasiones, las RN pueden sufrir de sobreajuste (“overfitting”) al realizar el proceso de entrenamiento, generándose una falta de información referente a la clasificación obtenida y pudiendo no ser fiable el modelado realizado.^[10] En consecuencia, existiría la necesidad de desarrollar técnicas de modelado más robustas. El algoritmo Support Vector Machines (SVM) podría ser un buen candidato para evitar este sobreentrenamiento, debido a que integra una medida indicativa de riesgo de sobreentrenamiento. Este método se ha utilizado en diferentes campos con éxito, como reconocimiento de huellas dactilares, reconocimiento de objetos, identificador de voz, y detección de caras en imágenes. Además, las técnicas SVM se han aplicado como modelado en descubrimiento de fármacos y química médica,^[11, 12] ingeniería de procesos,^[13] química física^[14-16] y, recientemente, en catálisis heterogénea.^[17] Conceptualmente, el algoritmo SVM introduce las variables en un espacio dimensional mayor y, en dicho espacio multidimensional, la clasificación de los datos de salida se realiza mediante una separación lineal (hiperplano). El SVM permite la clasificación y, con algunas modificaciones, puede permitir la regresión.

En nuestro caso estudiamos el sistema multivariable TEA:SiO₂:Na₂O:Al₂O₃:H₂O, y se pretende modelar respecto a la cristalinidad de las fases obtenidas en dicho estudio (regresión), o respecto de las fases obtenidas (clasificación). Por tanto, la primera parte del trabajo consistirá en la síntesis y caracterización de las muestras, utilizando herramientas de alta capacidad, definiendo el número de experimentos mediante un diseño de experimentos factorial. En la segunda parte, se estudiará el modelado de los datos experimentales, principalmente, mediante RN y SVM.

5.1.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se estudió la composición molar del gel variando las siguientes relaciones molares: $\text{Na}^+(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{TEA}^+(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{OH}^-(\text{Si}+\text{Al})$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$, mientras la relación Si/Al se mantuvo fija.

Para la optimización en la preparación de las muestras, se eligió un diseño de experimentos factorial ($3^2 \times 4^2$), que permitiera la exploración de una zona de estudio amplia. Se consideraron cuatro relaciones molares distintas entre los componentes del gel con distintos niveles cada una, como se resume en la **Tabla 5.1.1**. La síntesis se realizó siguiendo una secuencia aleatoria, con el fin de evitar la posible influencia de variables externas.

Tabla 5.1.1. Relaciones molares entre los componentes del gel, junto al rango explorado con el diseño factorial.

Factor	Menor nivel	Mayor nivel	Número de niveles
Na/(Si+Al)	0	0.5	3
TEA/(Si+Al)	0.1	0.6	4
OH/(Si+Al)	0.15	0.52	4
H ₂ O/(Si+Al)	5	15	3
Si/Al	12.5		1

En todo el espacio explorado se encontraron dos fases cristalinas distintas, la zeolita Beta y una fase densa inestable (FDI). En la **Figura 5.1.1** se pueden observar los difractogramas de RX para ambas fases cristalinas, así como la representación de todos los difractogramas obtenidos en el diseño experimental completo (**Figura 5.1.2**), observándose muestras amorfas, zeolita Beta, fase densa inestable y mezcla de ambas. En la **Figura 5.1.3** se observa el diagrama de fases del espacio explorado, distinguiéndose zonas preferentes de formación para cada material.

La cristalinidad de la zeolita Beta se calcula integrando el área de los difractogramas entre 22° y 23° , normalizando dicho valor respecto a una muestra de referencia (CP806 de PQ).

Figura 5.1.1. Difractogramas de rayos X de las dos fases obtenidas en el presente estudio: zeolita Beta y una fase densa inestable (FDI).

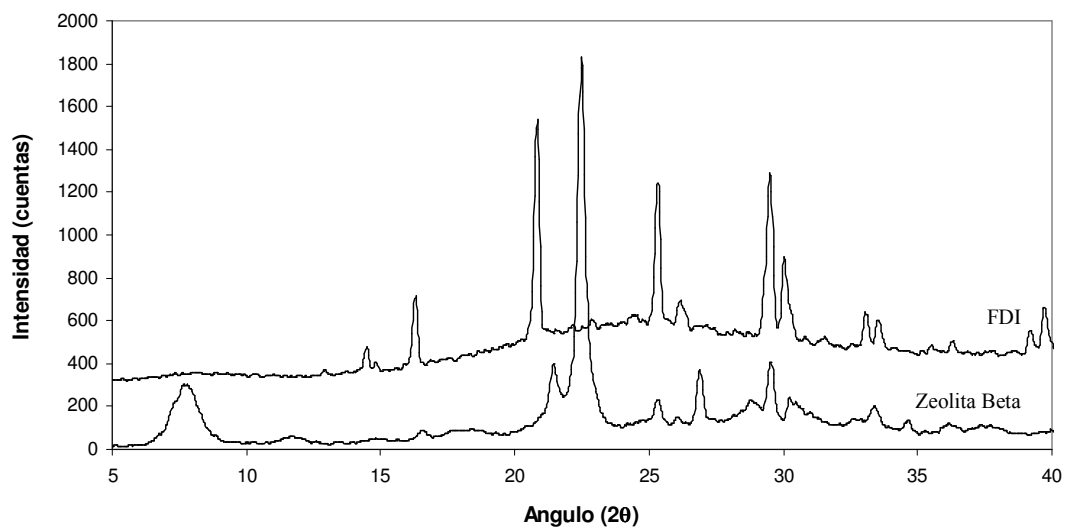


Figura 5.1.2. Representación “espectral” de todos los difractogramas obtenidos en el diseño experimental completo, observándose muestras amorfas, zeolita Beta, fase densa inestable y mezcla de ambas.

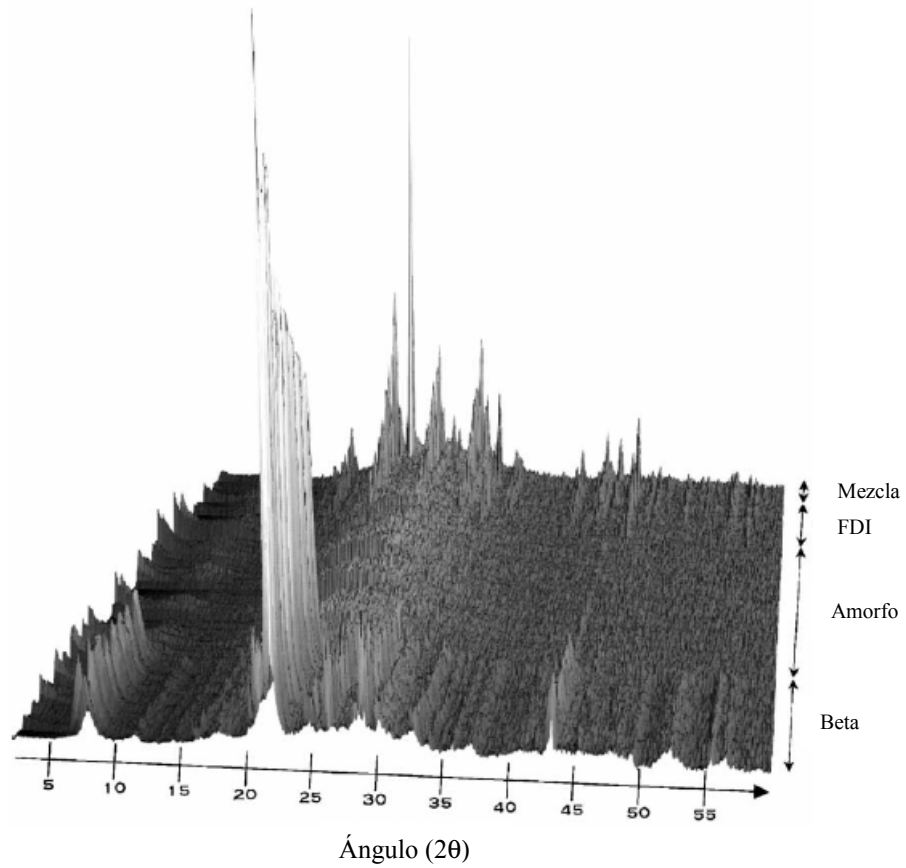
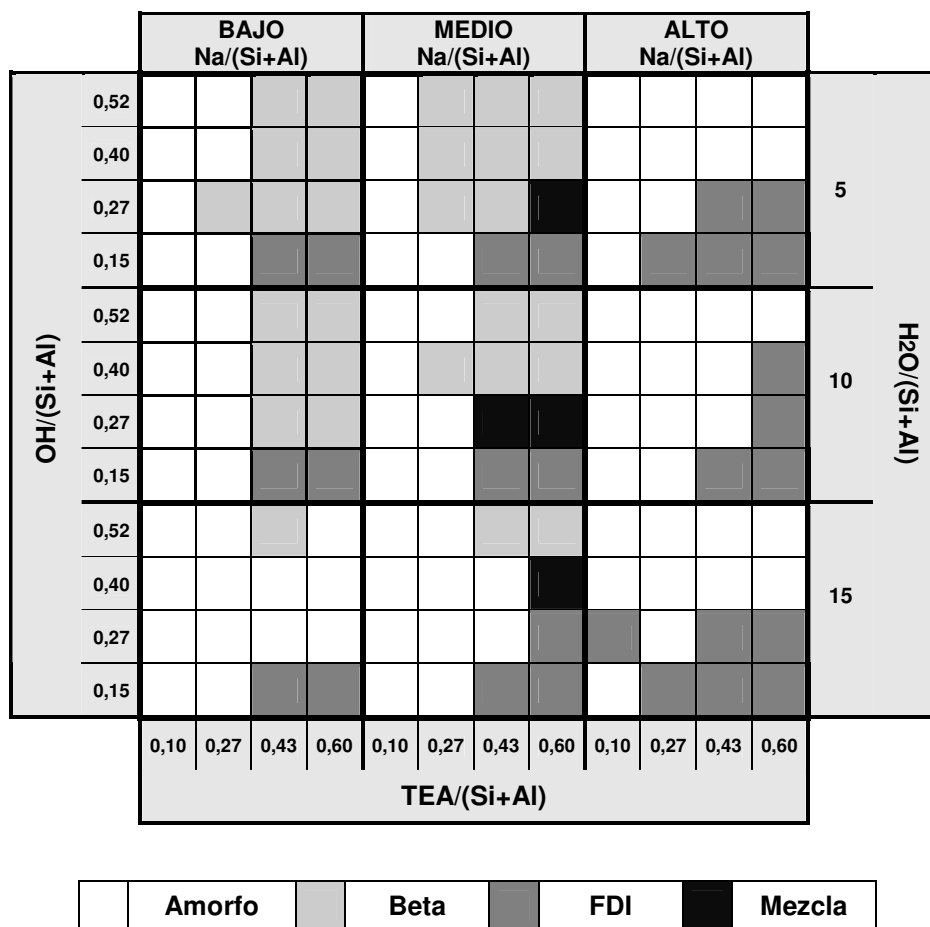


Figura 5.1.3. Diagrama de fases obtenido en el espacio experimental explorado.

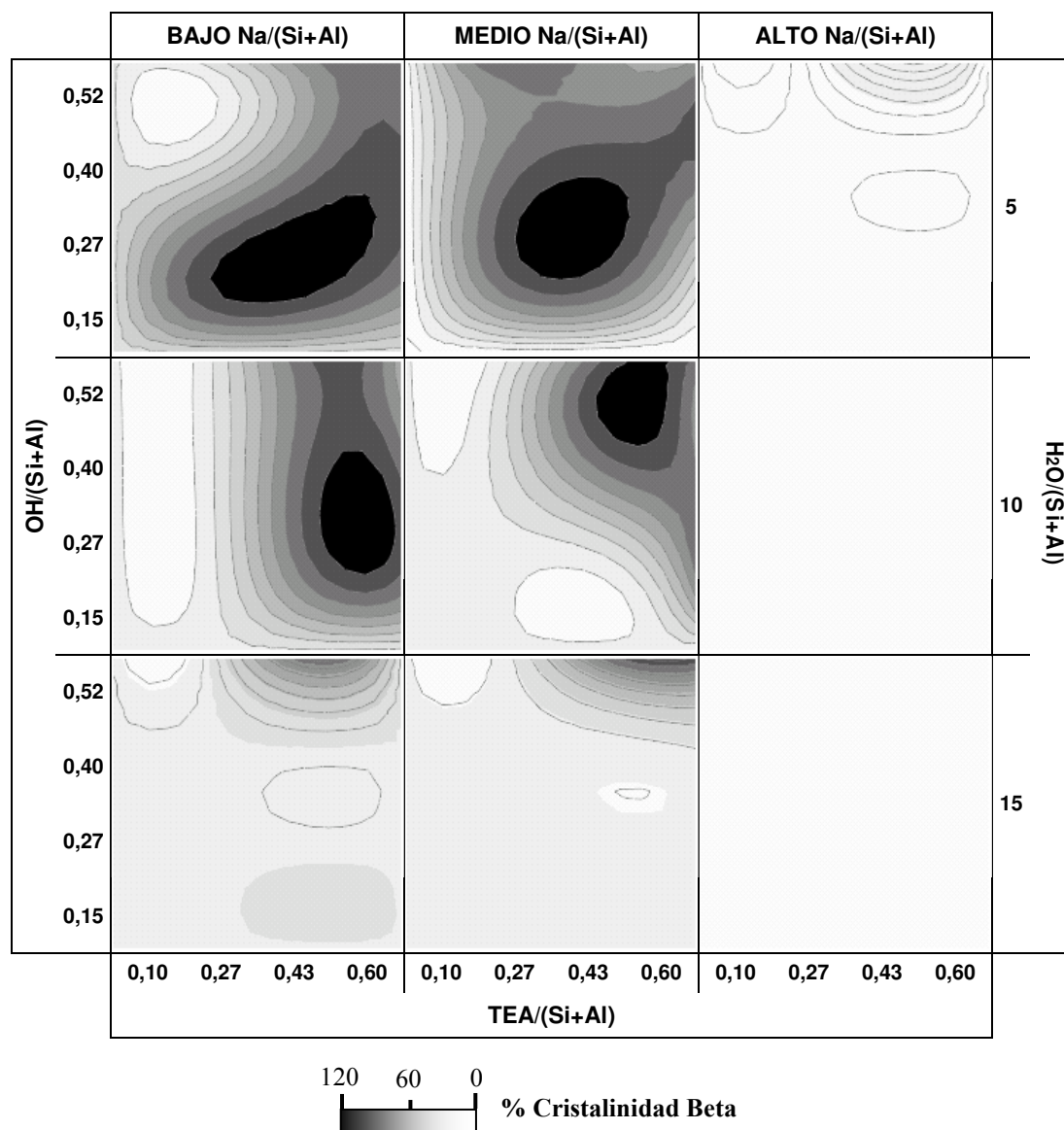


En la **Figura 5.1.4** se muestra la influencia de las diferentes variables en la cristalinidad de la zeolita Beta, donde podemos determinar los factores que permiten obtener la zeolita Beta con mayor cristalinidad. Estas son:

- Bajas relaciones $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$, se obtiene zeolita Beta de elevada cristalinidad. En geles más diluidos prácticamente no se observa la cristalización de la zeolita en el tiempo de estudio.
- Relaciones intermedias de $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})$, permiten la cristalización de la zeolita Beta, mientras que geles con valores bajos de OH^- no forman la zeolita Beta, posiblemente debido a que la cantidad de agente movilizante no es suficiente.

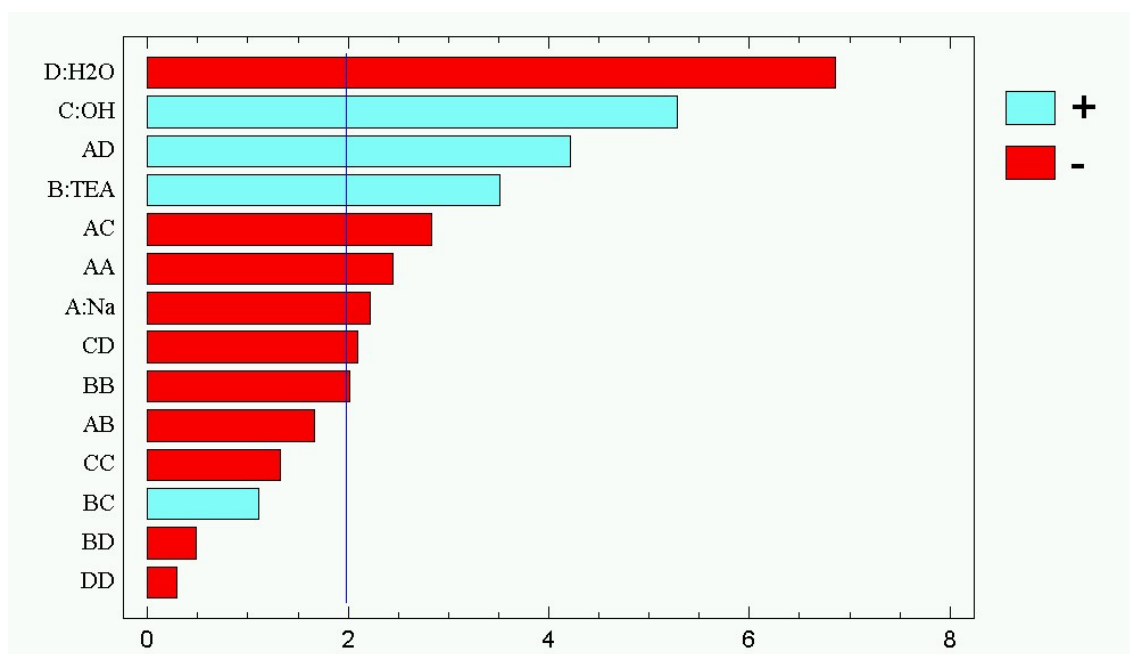
- c) Valores intermedios-altos de $\text{TEA}^+ / (\text{Si} + \text{Al})$, que indica la necesidad de una cierta cantidad de agente director de estructura para dirigir su formación.
- d) Zona con valores medios-bajos de $\text{Na}^+ / (\text{Si} + \text{Al})$, se observa la formación de la zeolita Beta de elevada cristalinidad sin la presencia del catión alcalino y con relaciones intermedias. Sin embargo con la relación mayor no se observa la formación de la zeolita. Estos cationes actúan como co-agentes directores de estructura, permitiendo la compensación de las cargas negativas introducidas en la red de la zeolita por la presencia de elementos trivalentes y que no son compensadas por el agente director de estructura orgánico (ADE). Con la relación de Al fijada en el estudio se observa la formación de la zeolita Beta sin la necesidad de alcalinos, mientras que al aumentar la cantidad de cationes alcalinos en el gel sólo se observa la cristalización de la fase densa.

Figura 5.1.4. Variación de la cristalinidad de la zeolita Beta en función de los distintos parámetros variados en el estudio.



La información sobre la influencia de los distintos factores en la cristalinidad de la zeolita Beta está resumida en el diagrama de Pareto, representado en la **Figura 5.1.5**. Este método estadístico de interpretación de resultados permite cuantificar el peso hipotético de los factores en el crecimiento del material. La longitud de cada barra en el diagrama de Pareto representa el efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical de la figura significa que las barras que se extiendan más allá de la misma, corresponden a efectos que son estadísticamente significantes con un nivel de confianza del 95%.

Figura 5.1.5. Diagrama de Pareto, que muestra la influencia estadística de los distintos factores en la cristalinidad de la zeolita Beta. Se muestra la influencia de los factores de manera individual (A, B, C, D) y las interacciones de segundo orden (AB, BC...).



Por lo tanto, la formación de la fase FDI, se ve favorecida a bajas relaciones de $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})$ y altas relaciones de $\text{TEA}/(\text{Si}+\text{Al})$, independientemente de las concentraciones de agua y sodio. Por tanto, este material se forma cuando no hay suficiente agente mineralizante para disolver la sílice y el aluminio, y hay un exceso de agente director de estructura orgánico en el gel.

5.1.3.- MODELADO MEDIANTE REDES NEURONALES

5.1.3.1.- Fundamentos de las redes neuronales

Las redes neuronales artificiales consisten en un número de unidades simples interconectadas, también llamadas neuronas, las cuales son análogas a las neuronas biológicas. Estas unidades pueden organizarse de distintas maneras, definiendo la topología de red neuronal.^[18]

La unidad básica de una red neuronal está compuesta por: (i) un conjunto de conexiones o entradas $x_j(t)$, cada una de las cuales se caracteriza por un peso w_{ij} , que representa la intensidad de las interacciones entre cada neurona j de un nivel previo y la neurona actual i ; (ii) una regla de propagación, que determina la entrada efectiva de la neurona k respecto a todas las entradas individuales a esta neurona; (iii) una función de activación F_k , que determina la salida y_k de la neurona k mediante su nivel de excitación.^[19]

Dos importantes características de las redes neuronales son la habilidad de proporcionar respuestas rápidas a un problema y la capacidad de generalizar sus respuestas, proporcionando resultados aceptables para patrones desconocidos. En este sentido, necesitan aprender sobre el problema que se está estudiando, siendo este aprendizaje llamado “proceso de entrenamiento”. Este proceso consiste en modificar los pesos w_{ij} de las neuronas, a partir de los datos de entrada, de forma que la red vaya aprendiendo y adaptándose a las características del problema. Entonces, las redes establecen relaciones matemáticas entre las muestras.^[20] Durante el proceso de entrenamiento, la red neuronal irá ajustando los pesos de sus neuronas para minimizar el error entre la salida que proporciona y el valor esperado.

Una de las muchas estructuras de redes neuronales conocidas, es la *perceptron multicapa* (“multi-layer preceptron”), la cual se usa de forma generalizada para problemas de clasificación y predicción. En la *perceptron multicapa*, las neuronas están agrupadas en capas y niveles, así cada entrada a una neurona está compuesta por las salidas de las neuronas del nivel previo. El número de nodos en las capas de entrada y salida viene determinado por las características del problema.

Existen distintos algoritmos de entrenamiento que se pueden emplear con el perceptrón multicapa, entre los que destacan el algoritmo de retropropagación (“*Backpropagation*”) y el de retropropagación con momento (“*Backpropagation with Momentum*”).

5.1.3.2.- Optimización del modelo de red neuronal

Las redes neuronales artificiales se aplican en el presente trabajo para predecir la formación de las distintas fases y para determinar su cristalinidad, en función de las composiciones molares del gel. Las variables de entrada a las redes neuronales son: $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{TEA}/(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})$, y $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$, mientras que las variables de salida son las cristalinidades de la zeolita Beta y de la fase densa (FDI).

Con el objetivo de minimizar el efecto del error experimental en el proceso de entrenamiento y ensayo de la RN, los datos experimentales se dividen en tres conjuntos de datos: datos para entrenamiento (70% de los datos), datos para validación (15% de los datos) y datos para ensayo (15% de los datos). Este proceso se realiza tres veces distribuyendo los datos de forma aleatoria, generando los grupos A, B y C.

Se prueban diferentes topologías de RN basadas en *multicapa perceptron*, empezando con una topología con una única capa oculta y pocas neuronas, modificándose posteriormente aumentando el número de neuronas y de capas ocultas. Las entradas de la red son la composición del gel, mientras que las salidas son las cristalinidades de cada fase. Se realizan diferentes experimentos con los algoritmos más utilizados para la *multicapa perceptron*. Concretamente, las RN son entrenadas con *backpropagation* (factor de aprendizaje $\alpha = 0.2; 0.5; 0.8$) y *backpropagation with momentum* ($\alpha = 0.2; 0.5; 0.8$ y momento $\mu = 0.2; 0.5; 0.8$, respectivamente). Además, se utilizaron independientemente funciones de activación sigmoideas logísticas o tangenciales en las neuronas de las capas ocultas. En la **Tabla 5.1.2**, se resumen las topologías de RN usadas en el estudio. Se presentan 14 RN, cada una de ellas entrenada con 12 algoritmos de entrenamiento distintos, utilizando los tres grupos de datos (A, B, C). Así pues, un total de 504 modelos son obtenidos en el entrenamiento (14x12x3).

Tabla 5.1.2. *Topologías de las redes neuronales utilizadas en la optimización del modelo de red neuronal. Todas estas topologías fueron estudiadas con funciones de activación logística y tangencial en las capas ocultas, respectivamente.*

Topología de RN				
Nombre	Capa de entrada	1ª capa oculta	2ª capa oculta	Capa de salida
4_2_2	4	2	-	2
4_3_2	4	3	-	2
4_4_2	4	4	-	2
4_6_2	4	6	-	2
4_10_2	4	10	-	2
4_4_2_2	4	4	2	2
4_8_4_2	4	8	4	2

En referencia al proceso de entrenamiento, se fija un análisis del error medio para la validación de las muestras cada 1000 ciclos. Si el error es elevado el proceso de entrenamiento se para, si no continúa hasta 5000 ciclos.

5.1.3.3.- Resultados del modelado

En la **Tabla 5.1.3**, se muestran los cinco mejores y los cinco peores resultados medios del entrenamiento y ensayo realizado con los tres grupos de muestras. Se puede observar como las RN que presentan mejores resultados son aquellas que utilizan funciones de activación logísticas en lugar de tangenciales. Además, cuando se comparan los valores absolutos medios proporcionados por las muestras de entrenamiento y ensayo, las mejores predicciones se obtienen con una RN con una función de activación logística en nodos ocultos, entrenada con el algoritmo de *backpropagation with momentum* ($\alpha = 0.2$, $\mu = 0.8$). Esta red está formada por cuatro nodos en la capa de entrada, diez nodos en la capa oculta y dos nodos en la capa de salida (**Figura 5.1.6**). Proporciona unos buenos resultados de predicción para el entrenamiento y el ensayo de las muestras, siendo, por tanto, capaz de predecir las

crystalinidades de las dos fases presentes con pocas desviaciones. Esto puede observarse en la **Figura 5.1.7**, donde las predicciones para el entrenamiento, validación y ensayo están representadas.

Tabla 5.1.3. Errores medios absolutos para las diferentes topologías de RN y diferentes algoritmos de entrenamiento. Se muestran los cinco mejores y cinco peores errores de predicción para los datos de ensayo. También se muestran los errores de predicción en los datos de entrenamiento para las mismas RN.

Errores Absolutos Medios								
Proceso Entrenamiento RN			Datos Ensayo			Datos Entrenamiento		
RN	Func. Act.	Algorit. Entrenamiento	Beta	FDI	Media	Beta	FDI	Media
4_8_4_2	Logística	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.5$	11.86	5.93	8.89	3.52	3.83	3.68
4_8_4_2	Logística	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.2$	11.17	6.67	8.92	3.01	3.25	3.13
4_10_2	Logística	BackMom $\alpha=0.5$ $\mu=0.8$	9.67	8.31	8.99	2.21	2.17	2.19
4_4_2	Logística	BackMom $\alpha=0.5$ $\mu=0.5$	12.81	5.35	9.08	7.17	4.90	6.03
4_10_2	Logística	Backpropagation $\alpha=0.5$	12.40	5.76	9.08	3.23	4.49	3.86
4_4_2	Tangencial	BackMom $\alpha=0.5$ $\mu=0.8$	21.06	10.91	15.99	4.15	4.21	4.18
4_8_4_2	Tangencial	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.5$	24.12	8.86	16.49	13.26	3.72	8.49
4_10_2	Tangencial	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.8$	24.60	9.34	16.97	9.91	3.54	6.73
4_4_2_2	Tangencial	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.8$	25.32	9.95	17.64	20.36	9.36	14.86
4_8_4_2	Tangencial	BackMom $\alpha=0.8$ $\mu=0.8$	25.45	10.07	17.76	18.23	8.58	13.40

Figura 5.1.6. RN seleccionada con una topología compuesta de cuatro nodos en la capa de entrada, diez nodos en la capa oculta y dos nodos en la capa de salida.

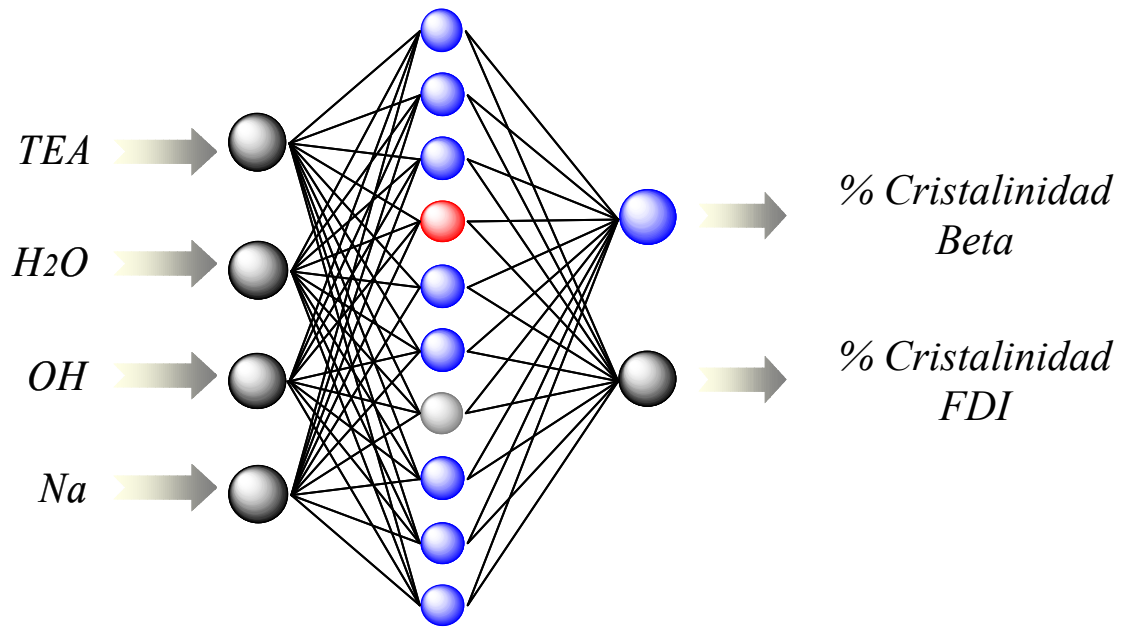
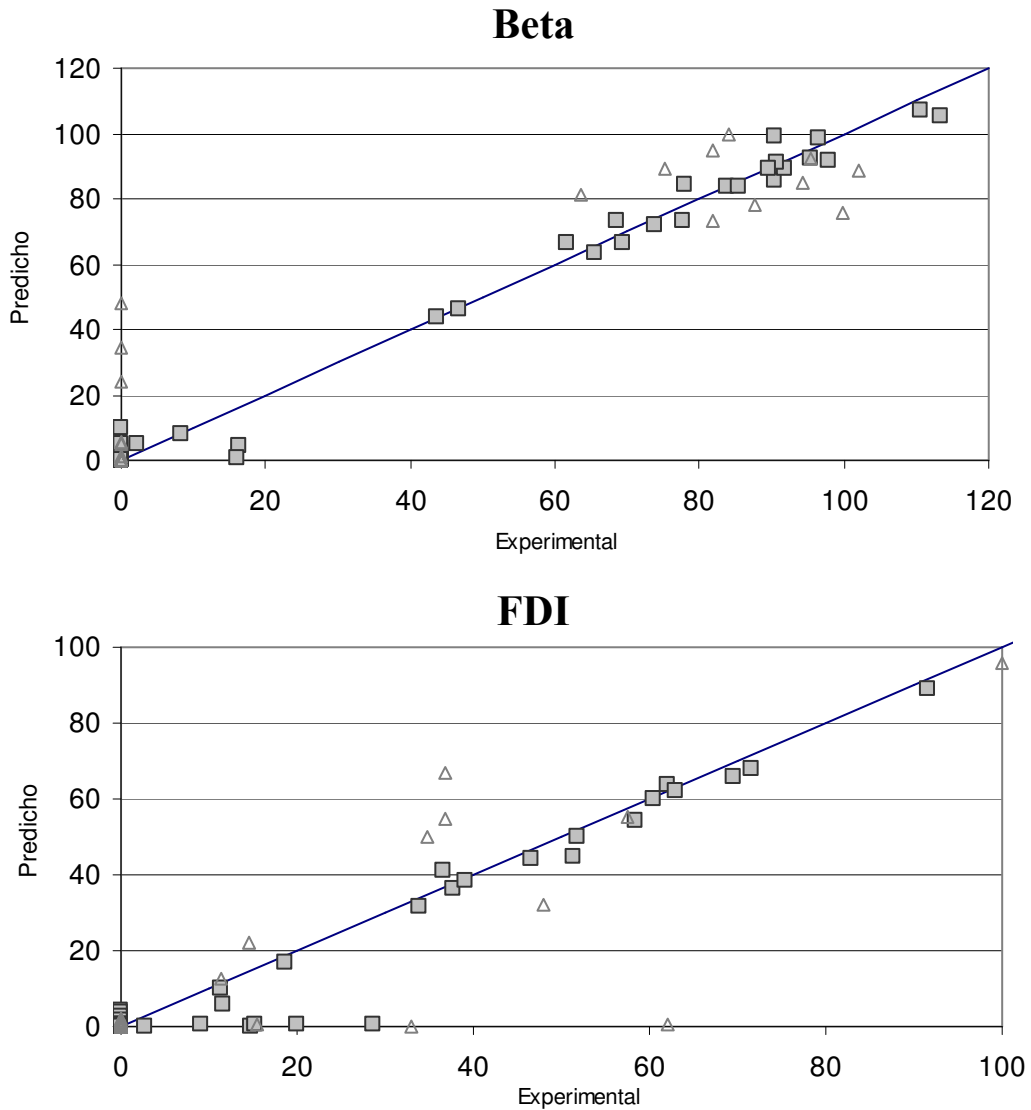


Figura 5.1.7. Comportamiento predictivo de la red neuronal seleccionada para los datos de entrenamiento (cuadrados) y datos de validación y ensayo (triángulos). La RN escogida presenta cuatro nodos de entrada, diez nodos en la capa oculta y dos nodos en la capa de salida, utilizando una función logística en los nodos ocultos. La figura A corresponde a la predicción de la zeolita Beta y la figura B a la FDI.

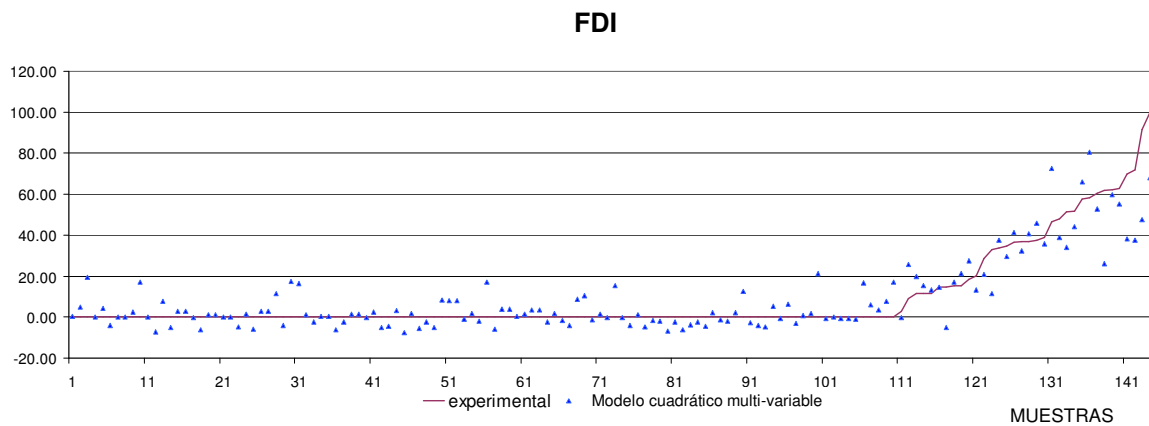
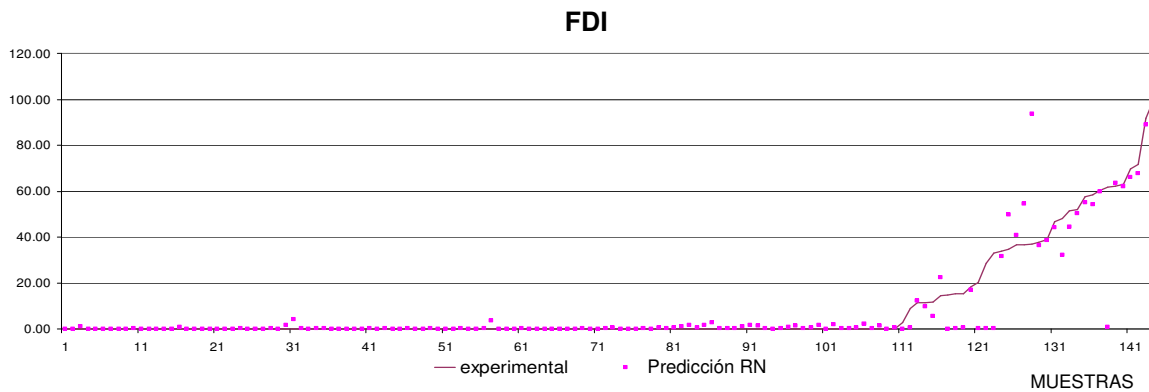
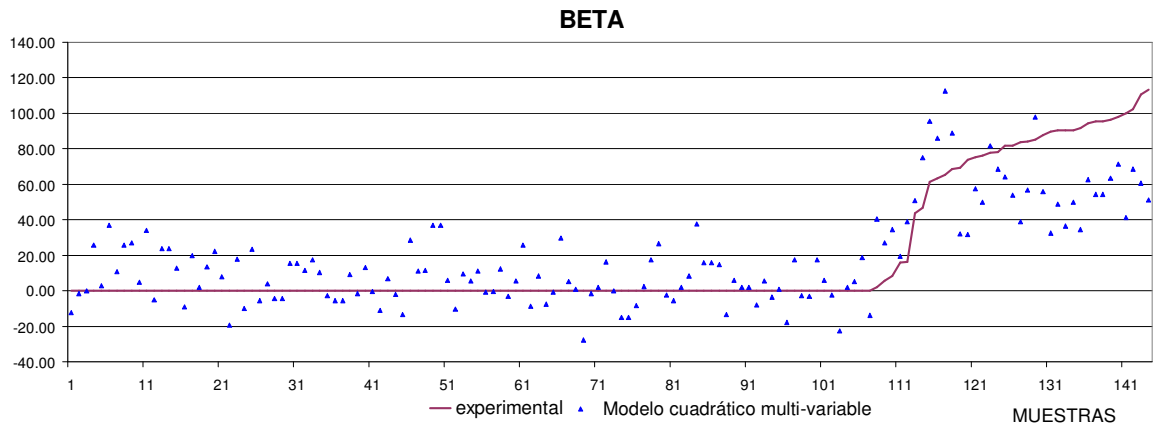
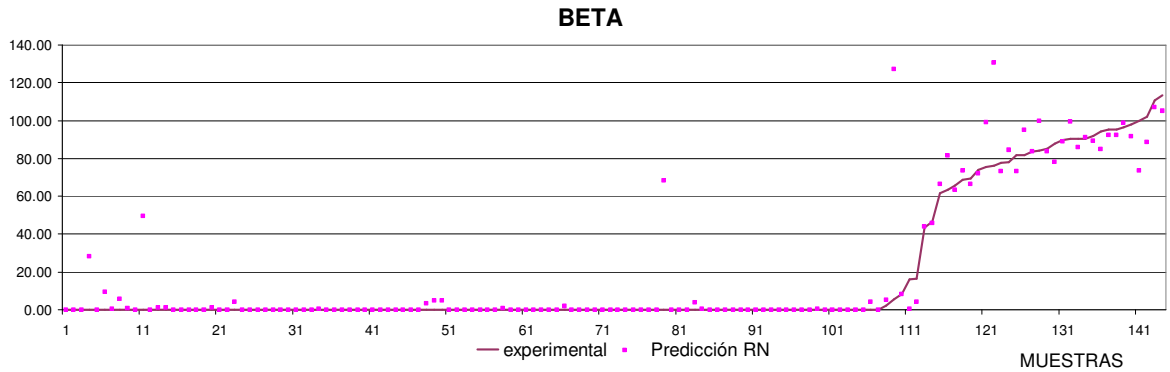


La buena predicción del modelo de RN se compara con la predicción obtenida utilizando un modelo cuadrático multi-variable, con la siguiente ecuación cuadrática:

$$Crystallinity = a + \sum_{i=1}^4 b_i \cdot factor_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_{ij} \cdot factor_i \cdot factor_j$$

En la **Figura 5.1.8**, se representan los valores predichos y experimentales para la cristalinidad de la zeolita Beta y la fase FDI, a partir del modelo de la RN y del modelo cuadrático multivariable. Existe una buena correlación entre la predicción de la RN y las dos variables estudiadas, mientras que el modelo cuadrático muestra una peor predicción en ambos casos.

Figura 5.1.8. Predicciones de la cristalinidad de la zeolita Beta y la fase densa mediante el modelo de RN seleccionado (cuadrados) y el modelo cuadrático multivariable (triángulos).



5.1.- Aplicación de métodos de aprendizaje a la síntesis HT de zeolitas

Utilizando el modelo de RN, se puede extraer la composición de gel que maximiza la cristalinidad de la zeolita Beta: $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})=0.214$; $\text{TEA}/(\text{Si}+\text{Al})=0.600$; $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})=0.388$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})=12.8$. Si se optimiza la cristalinidad de la zeolita Beta minimizando la concentración de TEA, el resultado es el siguiente: $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})=0.25$; $\text{TEA}/(\text{Si}+\text{Al})=0.243$; $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})=0.414$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})=5$.

5.1.3.4.- Conclusiones

En este capítulo se ilustra la integración de herramientas de alta capacidad para la síntesis de materiales sólidos y técnicas de tratamiento de datos en el descubrimiento y optimización de nuevos materiales microporosos. A modo de ejemplo, la cristalinidad de la zeolita Beta se optimiza explorando simultáneamente diferentes composiciones molares para geles de síntesis. La fase cristalina final y su cristalinidad pueden ser modeladas utilizando redes neuronales artificiales, obteniendo predicciones de alta calidad.

5.1.4.- MODELADO MEDIANTE SUPPORT VECTOR MACHINE (SVM)

En el apartado anterior hemos visto como las RN permiten la predicción de una variable continua (como es el caso de las cristalinidades de las fases que compiten). En el caso concreto de la síntesis de las zeolitas, normalmente, las variables de salida serán categóricas, representando el tipo de estructura obtenida. No obstante, se podrían modelar otros parámetros de síntesis con el fin de predecir otras propiedades de las zeolitas, como los descriptores estructurales,^[21] propiedades termodinámicas, e incluso comportamiento catalítico o de adsorción/difusión. Los descriptores estructurales se obtienen a partir de parámetros provenientes de la estructura zeolítica, o bien por análisis de datos experimentales de caracterización.

En este apartado, la aplicación del modelado a partir del SVM en la síntesis de zeolitas se realiza por primera vez. Además, la predicción/clasificación obtenida, se compara con otras técnicas de aprendizaje.

5.1.4.1.- Métodos computacionales

Las diferentes técnicas utilizadas en este capítulo, se explican brevemente a continuación.

Redes Neuronales: Como se ha visto en el apartado anterior, consiste en una técnica capaz de modelar funciones complejas. Una red típica presenta una topología con distintas neuronas dispuestas en varias capas. Las variables de entrada y salida corresponden a la primera y última capa, mientras que la red utiliza capas ocultas para correlacionarlas. [5, 17, 19, 22-25]

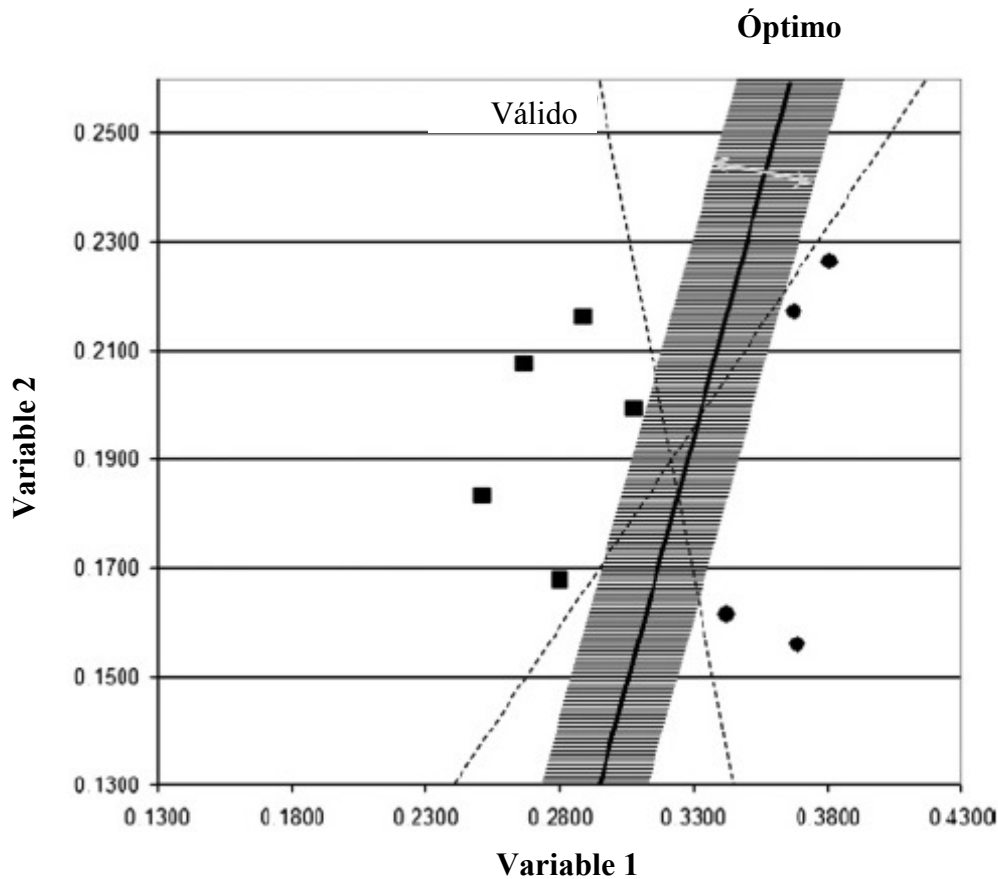
Árboles de clasificación (AC): Se utilizan para predecir miembros de casos o muestras, en las distintas clases de una variable categórica dependiente. La estructura de los árboles de clasificación consiste en un árbol binario de hojas separadas de forma iterativa por ramas, considerando las variables más discriminantes para cada subconjunto perteneciente a una hoja dada. [26-29]

Support Vector Machine (SVM): El algoritmo SVM envía las variables de entrada a un espacio dimensional mayor y, en dicho espacio multidimensional, es posible la clasificación o, con alguna adaptación, la regresión, mediante una separación lineal (hiperplano). [30] En contra de las RN, que pueden sufrir de sobreentrenamiento, el algoritmo SVM integra una medida del riesgo de sobreentrenamiento. El algoritmo SVM emplea la dimensión combinada Vapnik y Chervonenkis (VC) con el principio de miniaturización de riesgo (SRM). [31] Cuando el SVM se utiliza como una herramienta de regresión, es necesario usar la regresión ϵ -SV. En este caso, el objetivo es encontrar una función $f(x)$ que presente como máximo una desviación ϵ del blanco y_i para todos los datos de entrenamiento y, al mismo tiempo, tan plano como sea posible.

Veamos cómo actúa el algoritmo de clasificación SVM en el caso de la clasificación lineal. Si se considera un ejemplo de *separación lineal* de dos clases que se pueden discriminar perfectamente con un hiperplano $[w][x]+[b]$ (**Figura 5.1.9**), las constantes matemáticas permiten verificar que cada ejemplo es asignado correctamente a una clase dada por la **Ecuación (1)**.

$$\begin{aligned}
 w_i x_i + b \geq 1 \quad & \text{si } y_i = 1 \quad \text{y} \quad w_i x_i + b \leq -1 \\
 \text{si } y_i = -1 \quad & \rightarrow \quad y_i (x_i w + b) - 1 \geq 0, \quad \forall i
 \end{aligned}
 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Figura 5.1.9. Ejemplo de un caso de separación simple, mostrando el margen y el hiperplano óptimo. Se muestran para dos variables dadas, la presencia de dos tipos de clases (cuadrados y círculos).



El tipo de respuesta que el algoritmo requiere, debe tener la forma $y_i = \pm 1$, que es $y_i \in \{-1, 1\}$. Para el caso de problemas con multiclases, la metodología SVM puede aplicarse utilizando la misma estrategia de dos clases de manera iterativa. Considerando el ejemplo de la **Figura 5.1.9**, un problema importante será el hecho de que pueden elegirse diferentes hiperplanos. Un criterio adecuado será maximizar la llamada zona marginal (zona rallada en la **Figura 5.1.9**), que corresponde a la distancia entre los puntos más cercanos y el hiperplano. De acuerdo con la **Ecuación (1)** el margen es equivalente a $2/\|w\|$, de forma que si se quiere maximizar el margen, la normal

de $w(\|w\|)$ debe minimizarse. Teniendo en cuenta que un plano en 3D viene fijado por un mínimo de tres puntos, estos puntos especiales serán llamados *vectores soporte* (“*support vectors*”), no siendo necesario considerar el resto de ejemplos para definir la clase de las nuevas muestras desconocidas.

Sin embargo, generalmente las aplicaciones requerirán de hipótesis espaciales no-lineales. Para la construcción de funciones de decisión no-lineales, se necesitará transformar los datos originales en un espacio dimensional mayor, en el cual la metodología lineal pueda aplicarse. SVM puede usar diferentes familias de funciones para aumentar el espacio dimensional, pero al aumentar el número de dimensiones puede incrementar el riesgo de que exista sobreajuste. Para evitarlo, están permitidos algunos errores (ξ_i). Esto es frecuente en problemas no-lineales, donde debe elegirse un nivel razonable de error, con el fin de disminuir el riesgo de sobreentrenamiento. Por tanto, manteniendo el criterio de minimización de $\|w\|$, se definen otras variables ($\xi_i \geq 0$) para penalizar ejemplos que están en el lado equivocado del hiperplano (ver **Ecuación 2**).

$$\begin{aligned} \text{Minimizar } & \frac{\|w\|^2}{2} + C \sum_i (\xi_i) \quad \text{sujeto a :} \\ & y_i - \langle w, x_i \rangle - b \leq \varepsilon + \xi_i, \xi_i \geq 0 \\ & \langle w, x_i \rangle + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^*, \xi_i^* \geq 0 \end{aligned} \quad \text{Ecuación (2)}$$

La clasificación se puede mejorar controlando la “capacidad clasificatoria” en el sumatorio $C \sum_i (\xi_i)$, siendo C un parámetro modificable por el usuario.

Como hemos comentado, el paso a un espacio dimensional mayor necesita de la aplicación de unas funciones. Las funciones *kernel* permiten construir una máquina de aprendizaje no-lineal (“*nonlinear machine learning*”). Las funciones kernel habituales $k(x_i, x_j)$ son: polinomiales $\Rightarrow (\gamma \cdot x_i^T x_j + r)^d$, $\gamma > 0$; RBF $\Rightarrow \exp(-\gamma \|x_i - x_j\|^2)$, $\gamma > 0$; ó sigmoidales $\Rightarrow (\gamma \cdot x_i^T x_j + r)^d$, donde los parámetros γ , r y d son los que deben modificarse por el usuario.

En este trabajo se han realizado validaciones de cruce (“cross-validations”, CV) con el fin de obtener modelos estables (RN, AC ó SVM) utilizando distintos valores de *k-fold* (5, 7 y 10). El *k-fold CV* significa que el conjunto de datos se divide en *k* subconjuntos de igual tamaño. El algoritmo es entrenado *k* veces, manteniendo fuera uno de los subgrupos cada vez, y utilizándolo para medir el error.

5.1.4.2.- Resultados del modelado: predicción de fases

Los materiales obtenidos se pueden clasificar en tres clases: material amorfo (A), fase densa inestable (C) y zeolita Beta (B). Sólo dos muestras de todas las sintetizadas presentan mezclas significativas de ambas fases cristalinas, siendo la cristalinidad de la fase minoritaria menor de 10% en ambos casos. Así pues, en ambos casos se clasificarán por simplicidad según la fase mayoritaria presente en la muestra. Consecuentemente, clases correspondientes a diferentes mezclas de fases no se considerarán en este capítulo, pero se tendrán que tener en cuenta en otro tipo de diagramas de fases.

La **Figura 5.1.10** muestra el árbol de clasificación utilizando el algoritmo C4.5, el cual muestra la influencia de las cuatro variables de síntesis en la fase formada. Así pues, la distribución inicial de la fases en el conjunto completo de las muestras se reparte en una parte para realizar el entrenamiento y otra para el ensayo: Amorfos “A” (67.40%), Beta “B” (22.22%) y FDI “C” (10.37%). Las muestras para realizar el entrenamiento representan el 70%, mientras que 30% serán para el ensayo. De la representación del árbol de clasificación (**Figura 5.1.10**) se puede extraer que la zeolita Beta se puede sintetizar con grados de cristalinidad aceptables: (a) a valores intermedio-altos de $\text{OH}^-/(\text{Si}+\text{Al})$, permitiendo la disolución y movilidad de las especies silicato, (b) a valores medio-altos de $\text{TEA}/(\text{Si}+\text{Al})$, dirigiendo preferentemente a la nucleación de la zeolita Beta, y (c) a valores medio-bajos de $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al})$, necesitando una cantidad óptima de cationes para favorecer la formación de la zeolita.

Figura 5.1.10. *Árbol de clasificación para las fases formadas utilizando el algoritmo C4.5*

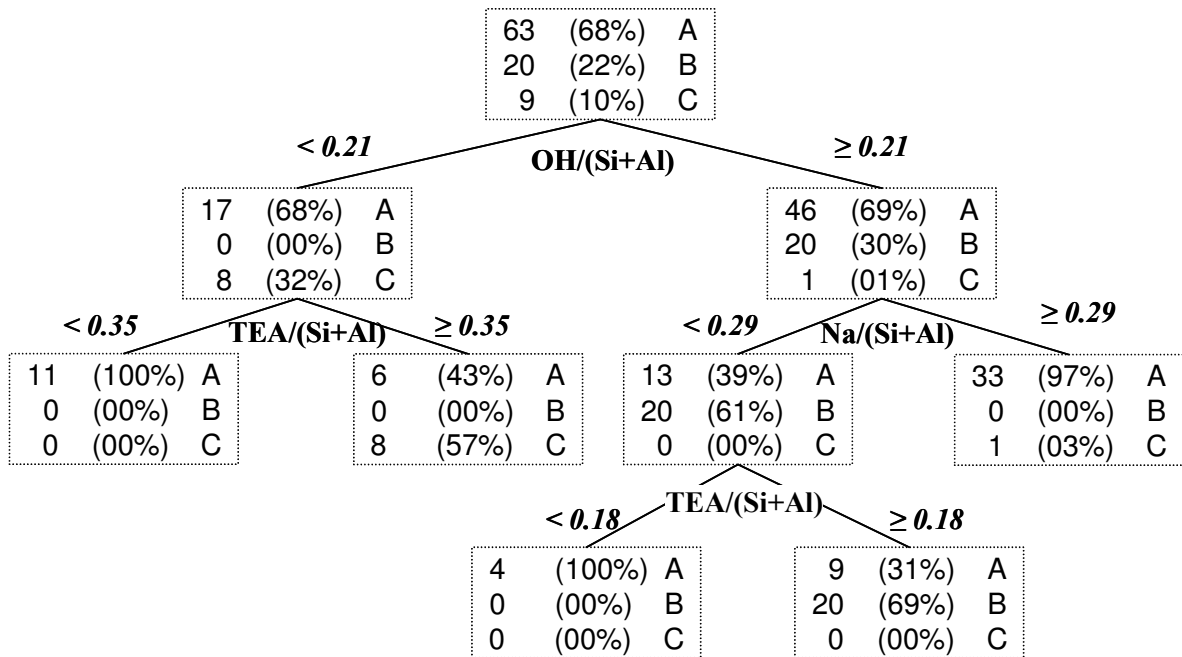


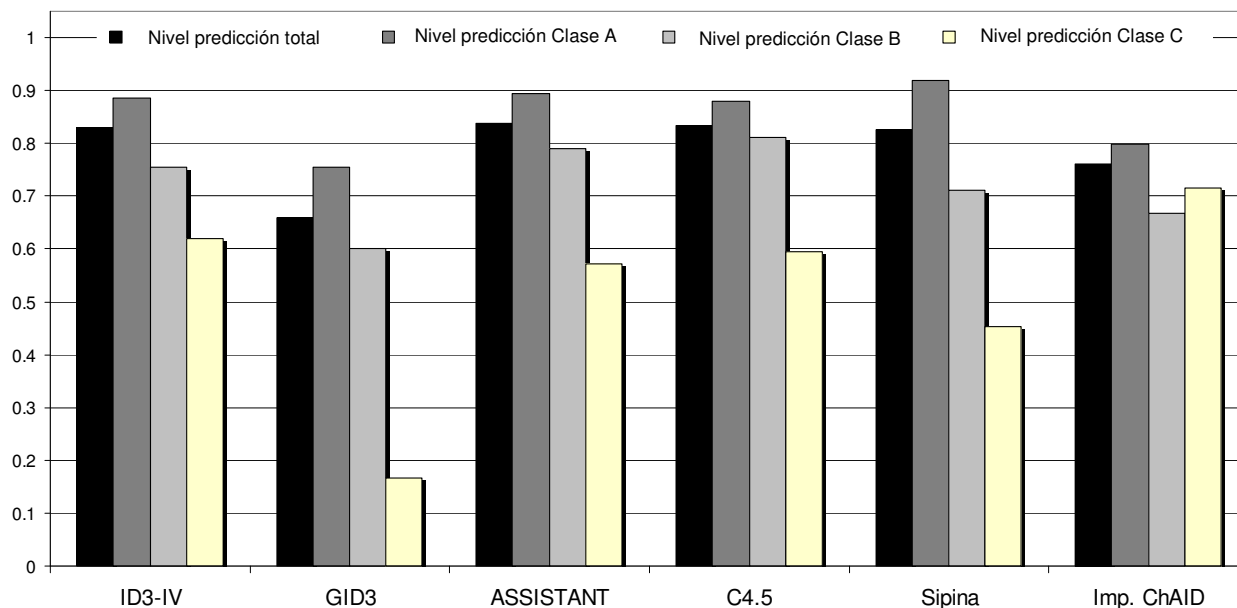
Tabla 5.1.4. *Matriz de confusión que muestra los resultados de clasificación obtenidos con el árbol de clasificación con el algoritmo C4.5 para el conjunto de datos de testeo.*

		Predichos		
		A	B	C
Observados	A	18 (~64%)	9	1
	B	1	9 (90%)	0
	C	1	1	3 (60%)

En la **Figura 5.1.11** se muestra el porcentaje de reconocimiento de fase para seis árboles de clasificación diferentes obtenidos con los algoritmos: ID3-IV, GID3, Assistant, C4.5, Sipina y CHAID mejorado. Los mejores resultados para el material cristalino “B” (zeolita Beta) se obtienen con el algoritmo C4.5, mientras que el CHAID mejorado es el que mejores resultados presenta para el material cristalino “C” (FDI). Por otro lado, el algoritmo Sipina exhibe el mejor grado de reconocimiento para los

materiales amorfos (clase “A”). Una clasificación equilibrada para las tres fases se obtiene con Assistant, ID3-IV, y también con C4.5, el cual presenta el mayor grado de reconocimiento global para las tres fases.

Figura 5.1.11. Gráfico resumen de los diferentes grados de predicción obtenidos con distintos algoritmos para los árboles de clasificación



A continuación el diagrama de fases se modela con redes neuronales pero, a diferencia del apartado anterior, ahora se realiza el ajuste para la predicción de variables categóricas. Muchas veces, cuando se realizan estudios en el caso de la síntesis de zeolitas, el modelo que se pretenderá ajustar será frente a una variable categórica, que representará el tipo de estructura obtenida. En la **Tabla 5.1.5** se muestra el comportamiento predictivo para cinco modelos diferentes de RN, basados en una función lineal, funciones básicas radiales (RBF) y perceptron multicapa (MLP). Se observa que la función RBF con una topología 4:4-3:1 muestra la mejor predicción tanto para el conjunto de datos de entrenamiento, como para el conjunto de datos de ensayo. Como puede observarse en la matriz de confusión mostrada en la **Tabla 5.1.5**, la RN basada en RBF proporciona el nivel de reconocimiento más alto para la clase “B”, mientras que RBF y MLP muestran el mismo nivel de reconocimiento para la clase “C”. RN basadas en funciones lineales se comportan como clasificadores binarios puros, categorizando todas las muestras en las clases “A” ó “B”. Además, estos modelos

sufren de sobreentrenamiento, como puede comprobarse en la baja predicción de las muestras tomadas como ensayo. Los mejores modelos de RN permiten obtener altas predicciones, a pesar de que no clasifican muy bien las muestras pertenecientes a la clase “C”.

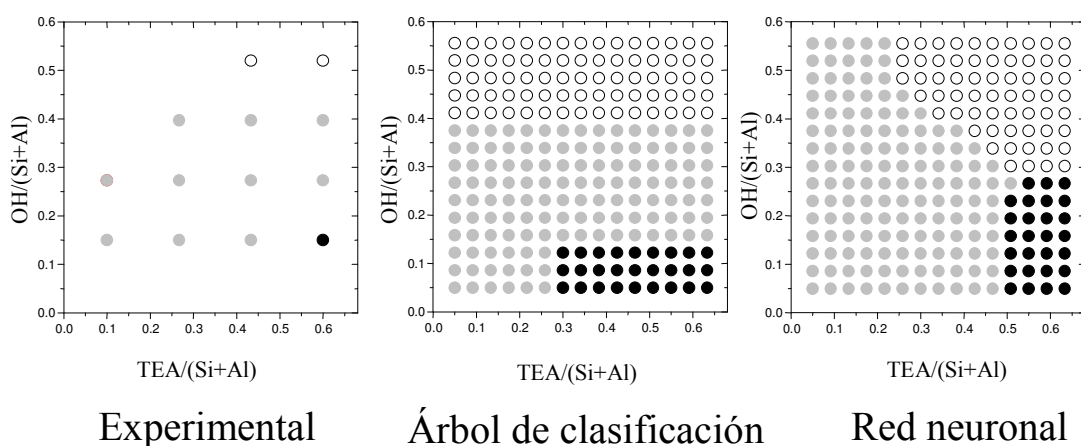
Tabla 5.1.5. Matriz de confusión para cada una de las diferentes RN y sus respectivas predicciones para el tipo de fase de salida.

	Tipo RN	Clases	Real			Predicción	
			A	B	C	Entrenamiento	Testeo
Predichos	Linear 1:1-3:1	A	77	18	4	0.696	0.606
		B	14	12	10		
		C	0	0	0		
	Linear 2:2-3:1	A	81	14	7	0.754	0.727
		B	10	16	7		
		C	0	0	0		
	Linear 3:3-3:1	A	84	10	8	0.768	0.758
		B	7	20	6		
		C	0	0	0		
	Linear 4:4-3:1	A	88	11	11	0.855	0.727
		B	3	19	3		
		C	0	0	0		
	RBF 4:4-3:1	A	87	4	8	0.913	0.818
		B	4	26	1		
		C	0	0	5		
MLP 4:4-3:1	A	83	4	10	0.841	0.757	
	B	6	26	2			
	C	2	0	2			

En la **Figura 5.1.12** se muestra una sección del diagrama de fases experimental y predicho, calculado con algunos modelos obtenidos con los árboles de decisión y las redes neuronales, donde se muestra la estructura del área de respuesta obtenida utilizando distintos métodos de aprendizaje. La sección del diagrama seleccionada corresponde a la variación de TEA/(Si+Al) y OH⁻/(Si+Al), mientras que H₂O/(Si+Al) y Na/(Si+Al) se mantienen fijos en los valores de 15 y 0.25, respectivamente. De hecho,

es posible distinguir varias topologías distintas del espacio modelado como una función del método empleado, siendo claramente el modelo de la RN el que permite la obtención de una representación del diagrama de fases más detallada. Por el contrario, la respuesta del árbol de clasificación muestra los límites de cada fase de una manera más marcada (representaciones más simplificadas), claramente determinado por el número limitado de experimentos realizados siguiendo el diseño factorial ($3^2 \times 4^2$).

Figura 5.1.12. Modelos de diagramas de fases experimentales y predichos, obtenidos a partir de los diferentes métodos de aprendizaje (AC y RN). La sección seleccionada del diagrama de fases es la variación de TEA y OH en el gel de partida, manteniendo fijadas las relaciones de agua ($15 \text{ mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}(\text{Si}+\text{Al})$) y sodio ($0.25 \text{ mol}(\text{Na})/\text{mol}(\text{Si}+\text{Al})$). Clase “A” en gris, clase “B” en negro y clase “C” en blanco.



Finalmente, se aplica el método de aprendizaje SVM para construir modelos de clasificación. En la **Tabla 5.1.6** se muestran los pocos parámetros que se deben investigar aplicando SVM, junto a la precisión de la clasificación obtenida. Se selecciona la función kernel RBF para todos los modelos, ya que se obtienen los mejores resultados en todos los casos. Por tanto, esta función permite definir más apropiadamente el espacio en el que se clasificarán el conjunto de muestras para el entrenamiento. Solamente con variar la capacidad (C) y los parámetros gamma es posible obtener comportamientos de clasificación mejores que los obtenidos con los mejores modelos de RN. Cabe destacar también, que el modelo SVM permite mejorar el grado de reconocimiento de la clase “C”, como se observa en la **Tabla 5.1.7**, la cual muestra la matriz de confusión del modelo final elegido. Algunos de estos modelos (5 a

7) exhiben claramente problemas de sobreentrenamiento, debido a la diferencia importante entre la predicción del entrenamiento (~100%) y el ensayo (~78%). La validación de cruce (“cross-validation”, CV) se utiliza para valorar el mejor nivel de C teniendo en cuenta el valor de gamma. En los modelos SVM de 8 a 11, gamma se fija a 0.25 y el límite de C se integra con valores decrecientes. Por otro lado, se introducen penalizaciones correspondientes a multiplicadores que se aplican a las variables SVM menos significativas. De manera que al aumentar la penalización correspondiente a una clase dada, permitirá no introducir mucho error en la clasificación de dicha fase. Así pues, la adición del límite para C y las penalizaciones, permiten reducir el problema del sobreentrenamiento, obteniendo porcentajes de acierto en las muestras de ensayo superiores al 89%. El modelo que obtiene mejores resultados de predicción es el número 11 de la **Tabla 5.1.6**, de forma que el SVM ofrece una técnica robusta para modelado en el campo de los materiales, con altos valores de ajuste en la clasificación y bajos problemas de sobreentrenamiento. Además, los modelos SVM mejoran los resultados clasificatorios obtenidos con la mejor red neuronal y el mejor árbol de clasificación.

5.1.- Aplicación de métodos de aprendizaje a la síntesis HT de zeolitas

Tabla 5.1.6. Predicción obtenida aplicando SVM al tipo de fase obtenida (75% de los datos se utilizan para entrenamiento) utilizando la composición del gel como variables de entrada.

Nombre	Capacidad (C)	Gamma (γ)	C límite	Penalizaciones			CV Valor k	Predicción		
				Clase 1	Clase 2	Clase 3		Entr.	Ensayo	General
1	6	0.25					90.1	82.4	88.1	
2	3	0.5					93.1	82.4	90.4	
3	1.75	1.0					92.1	82.4	89.6	
4	1.0	3.0					94.1	79.4	90.4	
5	1.25	7					98.0	79.4	93.3	
6	1.5	10					100	76.5	94.1	
7	1.75	15					100	76.5	94.7	
8	6.5	0.25	10				10	90.1	82.4	88.1
9	5.0	0.25	5				10	91.1	82.4	88.9
10	2.0	0.25	3	1	1	3	10	85.1	82.4	84.4
11	2.5	0.25	3	1	1.5	4	10	89.1	88.2	88.9

Tabla 5.1.7. Matriz de confusión para el modelo SVM (modelo RBF 11).

	Clases	Predichos		
		A	B	C
Observados	A	83	2	6
	B	2	25	3
	C	2	0	12

5.1.4.3.- Conclusiones

En el presente capítulo se ha modelado mediante diferentes algoritmos de aprendizaje un diagrama de fases microporosas. Los parámetros de entrada del modelo corresponden a las variables de síntesis del gel inicial, mientras que las diferentes fases de zeolitas corresponden a los parámetros de salida. Los modelos SVM permiten identificar y relacionar parámetros que gobiernan el proceso de cristalización de

zeolitas. Además, los modelos SVM basados en los mismos parámetros de síntesis, generan mejores comportamientos de predicción que otros métodos de aprendizaje, tales como árboles de clasificación y redes neuronales, especialmente cuando se trata de datos no lineales. Por tanto, el algoritmo SVM ofrece una prometedora alternativa en los problemas de clasificación y modelado en el campo de los materiales.

Referencias bibliográficas:

- [1] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514.
- [2] A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 304.
- [3] M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Ind.* **1997**, *69*, 1.
- [4] G. Sastre, A. Pulido, R. Castaneda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8830.
- [5] A. Corma, J. M. Serra, E. Argente, V. Botti, S. Valero, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 939.
- [6] J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Appl. Catal. A.* **2003**, *254*, 133.
- [7] J. Hertz, A. Krogh, R. Palmer, *Introduction to the theory of neural computation*, Addison Wesley, Redwood City, California, **1991**.
- [8] *Neural networks for chemical engineers*, Bulsari, A.B. ed., Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [9] H. Lechert, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *40*, 181.
- [10] D. T. Manallack, D. J. Livinstone, *Eur. J. Med. Chem.* **1999**, *34*.
- [11] S. W. Zhang, Q. Pan, H. C. Zhang, Y. L. Zhang, H. T. Wang, *Bioinformatics* **2003**, *19*, 2390.
- [12] R. Burbidge, M. Trotter, B. Buxton, S. Holden, *Comput. Chem.* **2001**, *26*, 5.
- [13] G. T. Jemwa, C. Aldrich, *AIChE J.* **2005**, *51*, 526.
- [14] H. X. Liu, R. S. Zhang, X. J. Yao, M. C. Liu, Z. D. Hu, B. T. Fan, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *43*, 161.
- [15] H. X. Liu, R. S. Zhang, X. J. Yao, M. C. Liu, Z. D. Hu, B. T. Fan, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *525*, 31.
- [16] C. X. Xue, R. S. Zhang, H. X. Liu, M. C. Liu, Z. D. Hu, B. T. Fan, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *51*, 1267.
- [17] L. A. Baumes, J. M. Serra, P. Serna, A. Corma, *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 593.
- [18] J. A. Freeman, D. M. Skapura, *Neural Networks: Algorithms, Applications and Programming Techniques*, Addison-Wesley, **1992**.
- [19] C. M. Bishop, *Neural Networks for Pattern Recognition, Vol. XVII*, Clarendon Press, Oxford, **1996**.
- [20] B. D. Ripley, *Pattern Recognition and Neural Networks*, Cambridge University Press, **1996**.
- [21] A. Rajagopalan, S. Suh, X. Li, K. Rajan, *Appl. Catal.* **2003**, *254*, 147.
- [22] L. A. Baumes, D. Farrusseng, M. Lengliz, C. Mirodatos, *QSAR Comb. Sci.* **2004**, *29*, 767.
- [23] C. Klanner, D. Farrusseng, L. A. Baumes, C. Mirodatos, F. Schuth, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2004**, *43*, 5347.
- [24] M. Holena, M. Baerns, *Catal. Today* **2003**, *81*, 485.
- [25] S. Haykin, *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, Macmillan Publishing, New York, **1994**.
- [26] L. A. Baumes, M. Moliner, A. Corma, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 255.
- [27] J. R. Quinlan, *Mach. Learn.* **1986**, *1*, 81.
- [28] B. Cestnik, I. Kononenko, I. Bratko, *In Progress in Machine Learning*, Bratko, I., Lavrac, N. ed., Sigma Press, Wilmslow, England, **1987**.
- [29] S. M. Weiss, C. A. Kulikowski, *Computer Systems That Learn*, Morgan Kaufmann, San Mateo, CA, **1991**.
- [30] V. Vapnik, *The nature of statistical learning theory*, Springer-Verlag, New York, **2000**.

[31] V. Vapnik, *Estimation of Dependences Based on Empirical Data*, Springer-Verlag, New York, **1982**.

5.2.

NUEVA METODOLOGÍA DE EXPLORACIÓN- REPRESENTACIÓN EN LA SÍNTESIS “HIGH- THROUGHPUT” DE ZEOLITAS

5.2.1.- INTRODUCCIÓN

La aplicación de técnicas de alta capacidad a la ciencia de los materiales puede ayudar a incrementar el número de variables a estudiar en un determinado proceso, aumentando el número de muestras producidas y caracterizadas.^[1-3] Además, las técnicas de tratamiento de datos (“data-mining”) se aplican en el análisis y modelado de la gran cantidad de datos generados, permitiendo la aceleración del descubrimiento de nuevos materiales y la optimización de los procesos estudiados, a la vez que permite extraer más conocimiento sobre los sistemas. En los últimos años, se ha probado la utilidad de los métodos de alta capacidad para el descubrimiento de materiales.^[4-8] Estos métodos de alta capacidad, permiten el estudio simultáneo de numerosas variables de síntesis y de proceso, siendo especialmente importante en sistemas no lineales y multidimensionales, como es el caso de la síntesis de tamices moleculares microporosos.

Los procesos hidrotermales de cristalización de materiales microporosos están influenciados por un gran número de parámetros, que determinan las fases formadas y sus cinéticas de cristalización. A pesar de los notables esfuerzos para racionalizar la síntesis de zeolitas,^[9-12] la relación entre las variables de síntesis y la estructura zeolítica obtenida no está claramente establecida, debido a la naturaleza metaestable de las zeolitas y la complejidad de los mecanismos de síntesis involucrados. La utilización de una metodología “high-throughput” permitiría en este campo ^[13-17] determinar el efecto de los diferentes parámetros de síntesis, y acelerar el descubrimiento de nuevos materiales.

Recientemente, se ha sintetizado una nueva zeolita llamada ITQ-21,^[18] como silicogermanato y silicoaluminogermanato. Este material presenta una topología de red única, formada por grandes cavidades esféricas de 1.18 nm de diámetro, conectadas a otras seis cavidades vecinas por canales circulares de anillos de 12 miembros con una apertura de 0.74 nm. Como resultado, se obtiene un sistema de canales tridireccional completamente interconectado por grandes cavidades. Esta zeolita se sintetiza utilizando un agente director de estructura (ADE) grande y rígido, como el N(16)-metilesparteinio (MSPT), siendo decisivo el efecto director del Ge hacia la formación de zeolitas con dobles anillos de cuatro (DA4) en su estructura, como es el caso de esta zeolita.^[19]

Como se ha descrito en un capítulo anterior de la presente tesis, la zeolita ITQ-30^[20] es una nueva zeolita de la familia MWW, relacionada estructuralmente con la MCM-56,^[21] pero presenta un patrón de difracción de rayos X (DRX) distinto.

Las variables de síntesis deben ser cuidadosamente seleccionadas, con el fin de cubrir la mayor parte del área que se desea estudiar. Diseños de experimentos clásicos,^[22] como los diseños factoriales, se han aplicado con éxito en la búsqueda de nuevas zeolitas o en la optimización de zeolitas conocidas, variando la composición de los geles de síntesis.^[14, 23, 24] Como hemos visto, el uso de técnicas “high-throughput” en la síntesis de zeolitas genera un elevado volumen de datos, que habrá que tratar e interpretar. Por tanto, en el presente capítulo, se aplicarán diferentes técnicas de “data-mining” con el fin de extraer conocimiento sobre las relaciones entre las condiciones de síntesis y la fase obtenida, minimizando la participación humana en el análisis de la gran cantidad de datos generados. Se propondrá una nueva metodología de exploración/representación en el tratamiento de datos.

5.2.2.- DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Como se ha visto en un capítulo anterior, se ha realizado una exploración detallada del sistema $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}^-:\text{H}_2\text{O}:\text{MSPT}^+$, obteniéndose dos zeolitas en el citado estudio, ITQ-21 e ITQ-30.^[20]

Se seleccionó un diseño de experimentos factorial ($4 \times 3^2 \times 2^2 = 144$ experimentos) para estudiar el tiempo de cristalización y la composición del gel de manera simultánea, variando la relación molar de los componentes $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Ge})$, $\text{MSPT}^+/(\text{Si}+\text{Ge})$, $\text{F}^-/(\text{Si}+\text{Ge})$ y Si/Ge . En la **Tabla 5.2.1** se pueden observar los valores y niveles considerados para las diferentes variables.

Tabla 5.2.1. *Condiciones de síntesis del conjunto de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables*

Rango variación					
	Nº Niveles	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Tiempo (días)	2	1	5		
Si/Ge	4	15	20	25	50
Al/(Si+Ge)	3	0.02	0.04	0.067	
MSPT/(Si+Ge)	2	0.25	0.5		
F/(Si+Ge)	2	0.25	0.5		
H₂O/(Si+Ge)	3	2	5	10	

Se aplicarán diferentes técnicas de “data-mining” para extraer el máximo conocimiento de las relaciones entre las condiciones de síntesis y las fases obtenidas, minimizando la participación humana en el análisis de la gran cantidad de datos generados. Las ventajas de las técnicas de “data-mining” se aprecian en el tratamiento, visualización e interpretación de este tipo de datos no-lineales. En este sentido, tres aspectos son básicos en esta nueva metodología:

- (i) El análisis y extracción de conocimiento (p.e. análisis de Pareto y técnicas de visualización de datos).
- (ii) Reducción de la complejidad/dimensionalidad del problema, minimizando la pérdida de información (p.e. “agrupamiento” y análisis de los componentes principales).
- (iii) Modelado de los datos, permitiendo predicciones a priori (p.e. árboles de clasificación y redes neuronales).

5.2.2.1.- Técnicas de tratamiento de datos

5.2.2.1.1.- Análisis predictivos

Se aplicarán dos métodos de predicción distintos en este capítulo. Por un lado redes neuronales (RN), a través del programa informático Statistica,^[25] y por otro árboles de clasificación, con el programa Sipina.^[26]

Redes neuronales

Como se ha visto, las RN consisten en una técnica sofisticada capaz de modelar funciones extremadamente complejas. Una red típica presenta neuronas ordenadas en una topología formada por capas de distinto nivel. Las entradas y las salidas, corresponden a la primera y última capa respectivamente, mientras que la red utiliza capas ocultas para correlacionarlas. En nuestro caso, se seleccionará una arquitectura de red *perceptron multicapa* (“Multilayer Perceptron”, MLP), donde cada neurona presenta como entrada un sumatorio procedente de neuronas de la capa anterior, dirigiendo las salidas hacia las neuronas de la capa siguiente. El proceso de entrenamiento de las redes se lleva a cabo mediante el algoritmo “backpropagation”.

Árboles de clasificación

Los árboles de clasificación se utilizan para predecir o clasificar las distintas clases de una variable categórica dependiente, respecto de las medidas o variables de entrada. El objetivo de los árboles de clasificación es predecir o explicar los distintos valores concretos (“categorías”) que puede alcanzar la variable de salida. La estructura de los árboles de decisión consiste en la llamada raíz (un nodo central que contiene todas las muestras), los nodos intermedios (formados por muestras que se van separando), y las llamadas hojas (nodos terminales que contienen las muestras con ciertas características en común). Los nodos intermedios están continuamente ramificándose hasta que alguna regla sea satisfecha. Al final, el número de reglas clasificatorias considerando las variables de entrada se introducen y representan en el

diagrama de árbol, con el fin de entender las relaciones entre las variables de entrada y las variables de salida.

5.2.2.1.2.- Análisis por agrupamiento (“clustering”)

El análisis por agrupamiento que se utilizará en este capítulo, se divide en dos métodos de agrupamiento distintos: agrupamiento tipo árbol (“tree clustering”) y agrupamiento “k-medias” (“k-means clustering”). El agrupamiento tipo árbol se basa en las diferencias o distancias entre los objetos al formar los grupos. La manera de medir las distancias entre los objetos en un espacio multidimensional es a partir de las distancias Euclidianas. El método de Ward se emplea para determinar los grupos, utilizando el análisis de la varianza para evaluar las distancias entre ellos. El agrupamiento k-means es uno de los algoritmos no supervisados más simples. El procedimiento consiste en una sencilla forma de clasificar un conjunto de datos dado en un cierto número de grupos fijados a priori. Se definen k centroïds, uno para cada grupo, y entonces los objetos se reparten entre los distintos grupos con el objetivo de 1) minimizar la variabilidad dentro del grupo y 2) maximizar la variabilidad entre los grupos.

5.2.2.1.3.- Análisis de Componentes Principales (PCA)

El Análisis de Componentes Principales (PCA) es un procedimiento multivariable que distorsiona el espacio de modo que la máxima variabilidad se proyecta en los ejes. Esencialmente, un conjunto de variables correlacionadas se transforman en otro conjunto de variables no correlacionadas, las cuales se ordenan por variabilidad descendente. Las variables no correlacionadas son combinaciones lineales de las variables originales. Por tanto, el principal objetivo del PCA es la reducción dimensional del conjunto de datos originales manteniendo el máximo de la información inicial posible, obteniendo una descripción compacta y óptima del conjunto de datos original. El primer componente principal es obtenido por la combinación de las variables, conteniendo la mayor cantidad de información de los datos de partida, debido a que presenta la mayor variabilidad. El segundo componente principal define la siguiente mayor variación y es independiente del primer componente principal, y así sucesivamente. En definitiva, con los tres primeros componentes principales se obtiene

más del 80% de la información del conjunto de datos iniciales, de manera que a partir de representaciones en 2-D ó 3-D de los componentes principales se puede estudiar de forma intuitiva y sencilla todo un conjunto de datos iniciales multicomponente.

5.2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.3.1.- Diagrama de fases

En la **Figura 5.2.1** observamos el diagrama de fases obtenido siguiendo el diseño de experimentos factorial descrito anteriormente. En el espacio explorado, se han obtenido las zeolitas ITQ-21 e ITQ-30, así como un material amorfo. Los difractogramas de ambas fases cristalinas se muestran en la **Figura 5.2.2**. La aparición y cristalinidad de cada una de las fases se mide de manera automatizada, integrando el área de los picos característicos para cada fase, y normalizándolos respecto a los materiales totalmente cristalinos. Para la zeolita ITQ-21, el área integrada está comprendida para valores de 2θ entre 25.4 y 27.2° , mientras que en el caso de la zeolita ITQ-30, el rango está comprendido entre 24.6 y 25.4° . Debido a que la zeolita ITQ-30 también presenta picos de difracción entre 25.4 y 27.2° , el porcentaje de ITQ-30 se sustrae considerando la cristalinidad medida con el pico localizado en el ángulo de 2θ de 25° . Por tanto, considerando la cristalinidad de los materiales sintetizados, pueden generarse tres grupos distintos. Un grupo será clasificado como “amorfo”, en el caso que las cristalinidades de ITQ-21 e ITQ-30 estén por debajo del 20%. El grupo “ITQ-21” comprenderá todos los materiales que presenten una cristalinidad para este material mayor del 20%, a la vez que la cristalinidad de ITQ-30 sea menor del 20%. Si la cristalinidad de ITQ-30 es mayor del 20%, el material formará parte del grupo “ITQ-30”.

Figura 5.2.1. Diagrama de fases obtenido mediante el diseño factorial, donde se ven las zonas de aparición del material amorfo, ITQ-21 e ITQ-30.

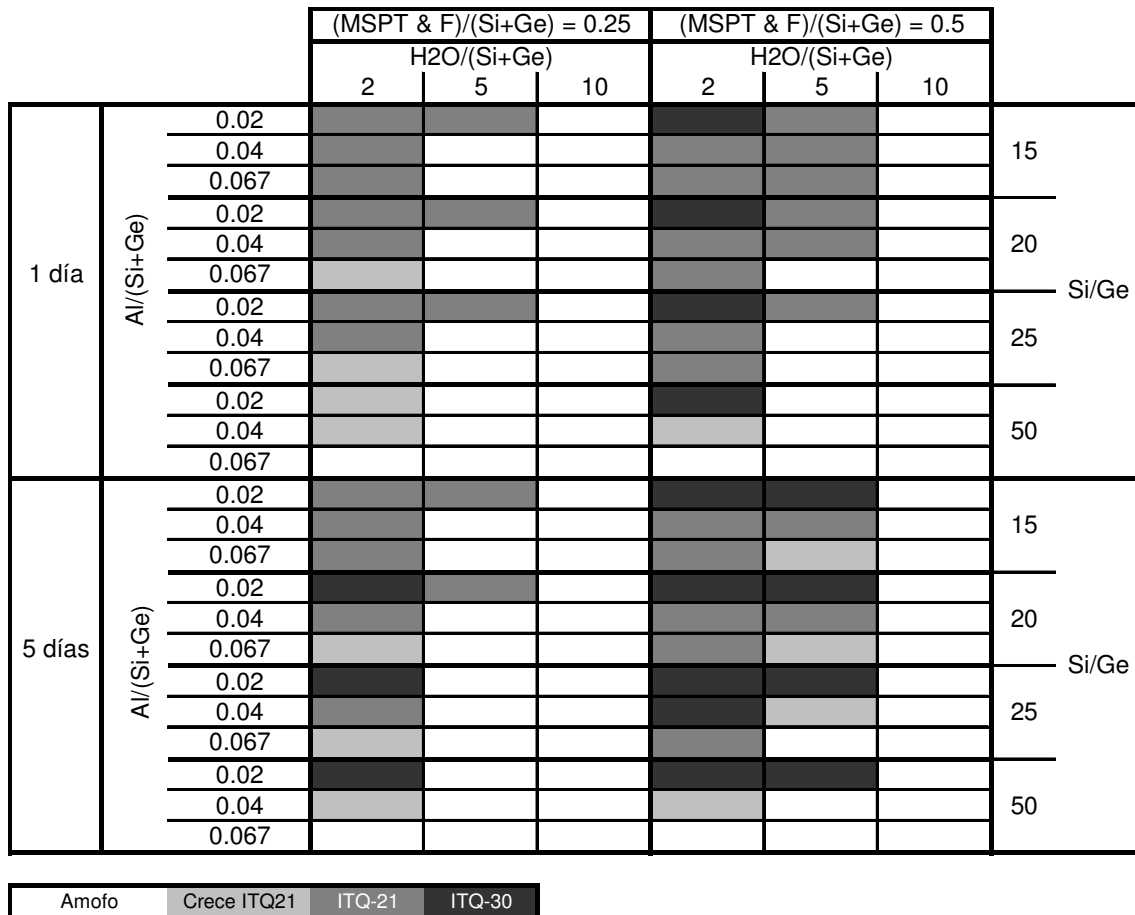
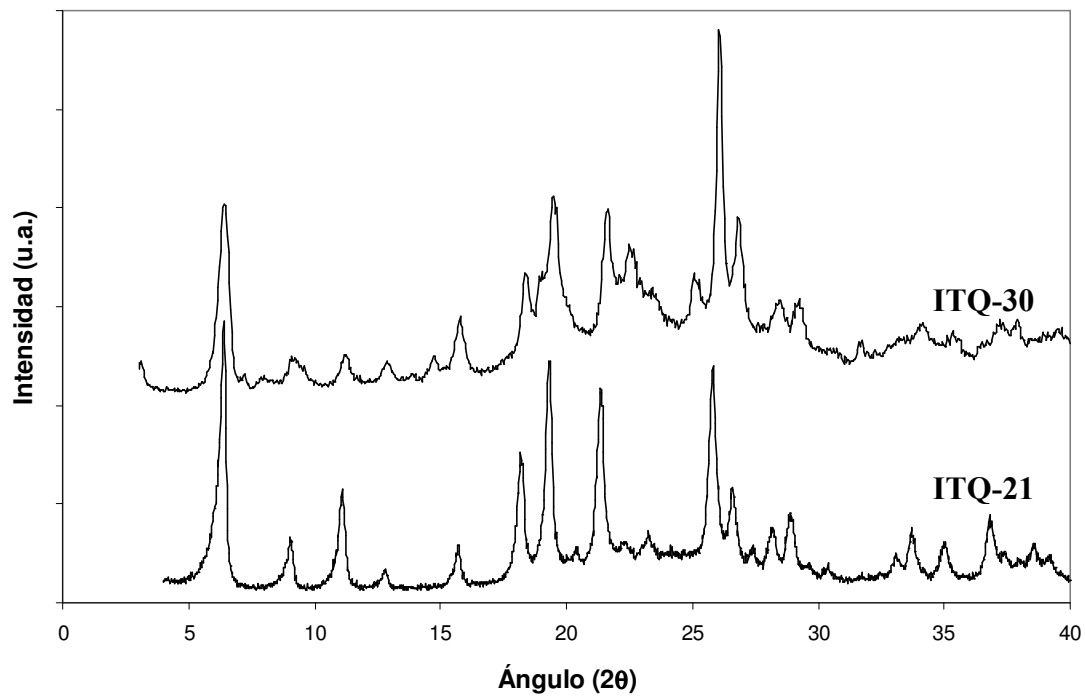
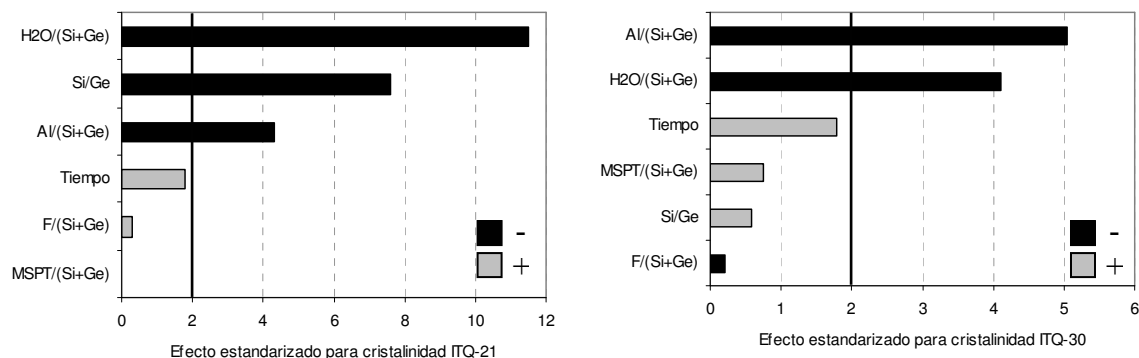


Figura 5.2.2. Patrones de DRX obtenidos en el estudio experimental para la zeolita ITQ-21 e ITQ-30.



Un primer estudio utilizando el análisis de Pareto, muestra en la **Figura 5.2.3** la influencia relativa de cada factor de síntesis sobre la cristalinidad de las muestras de ITQ-21 e ITQ-30. Esta forma estadística de interpretar los resultados permite la cuantificación del peso hipotético de cada factor en el crecimiento de los materiales.

Figura 5.2.3. *Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases.*



Tanto la cristalización de la zeolita ITQ-21 como la de la ITQ-30 están negativamente influenciadas por el contenido de agua y aluminio, de manera que a mayor cantidad de éstos, se obtienen zeolitas de menor cristalinidad. La mayor diferencia entre ambas fases se observa con la relación Si/Ge, apareciendo como un factor negativo determinante en las muestras de ITQ-21, de manera que al aumentar la relación Si/Ge la cristalización de dicha zeolita disminuye, mientras que en las muestras de ITQ-30 permanece como uno de los factores menos influyentes.

5.2.3.2.- Análisis y extracción de conocimiento de los datos experimentales

En esta sección se aplicarán diferentes técnicas de análisis no-supervisado al conjunto de datos originales, obtenidos de la caracterización por DRX del conjunto completo de muestras, permitiendo mejoras en la visualización de datos, clasificación, y la posterior extracción de conocimiento. Por tanto, se podrán generar vectores estructurales a partir de los datos de caracterización mediante reducción dimensional y técnicas de análisis, como por ejemplo, algoritmos de “agrupamiento” y análisis de componentes principales (PCA, Principal Component Analysis).

El análisis por “agrupamiento” de los datos de DRX permite la clasificación de las muestras sin calcinar en diferentes grupos estructurales, sin aplicar ningún conocimiento previo. Esto puede ser interesante en el caso que las muestras obtenidas presenten mezclas de fases o fases desconocidas, donde los sistemas convencionales de identificación de fases presentan dificultades. Además, esta herramienta de clasificación

de los datos, permite la obtención de elevados grados de automatización del flujo experimental “high-throughput”.

5.2.3.2.1.- Análisis por “agrupamiento”

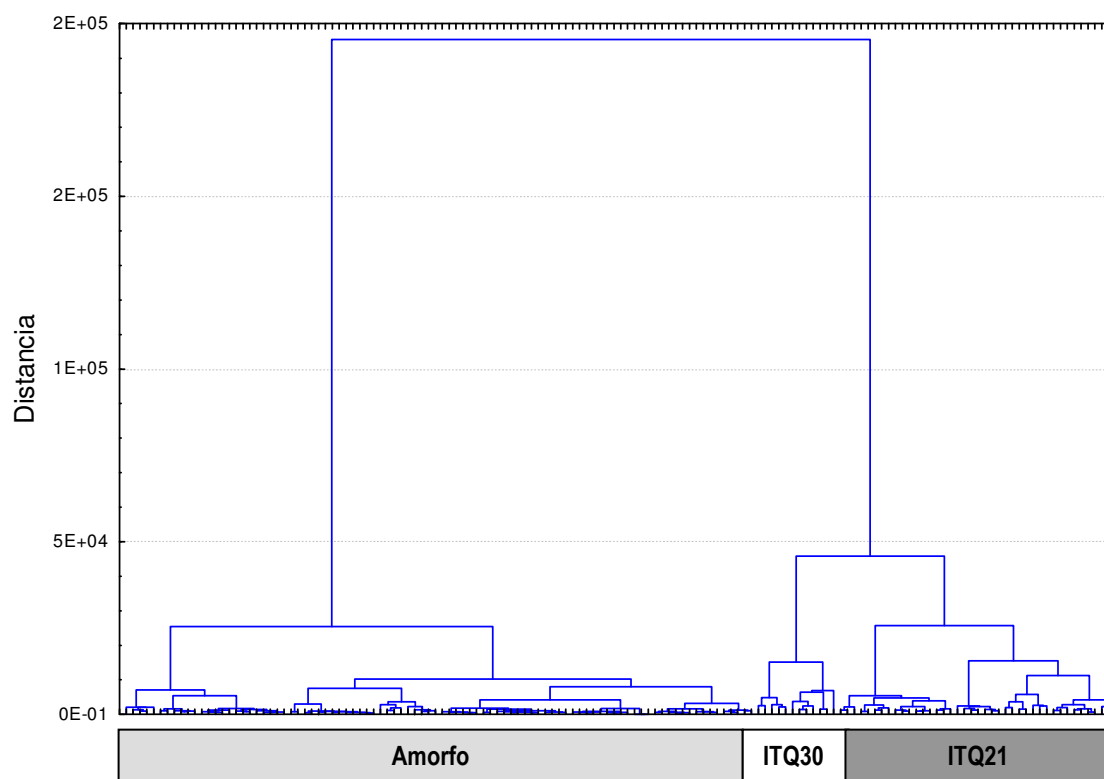
El algoritmo de “agrupamiento” k-means examina cada muestra del conjunto total de datos, introduciéndola en un grupo o “cluster”, minimizando la varianza dentro de cada clase (intraclase) y maximizando la varianza entre clases. El “centroid” de un grupo o “cluster” se recalcula cada vez que un nuevo componente se añade a dicho grupo, repitiéndose dicho proceso hasta que todos los componentes están agrupados en el número de grupos deseados.

Para realizar el estudio de “agrupamiento” del sistema que estamos estudiando, los datos obtenidos mediante la caracterización por difracción de rayos X para todas las muestras se seleccionarán como conjunto de datos a tratar. Por tanto, habrá un conjunto de 144 vectores con más de 800 componentes cada uno, correspondientes a la intensidad obtenida en cada ángulo de difracción medido.

Para realizar el estudio de los datos mediante el algoritmo de agrupamiento k-means, es necesario introducir el número de grupos distintos obtenidos o deseados en el estudio correspondiente, y el algoritmo genera tantos “centroids” como grupos se hayan definido. A priori, realizando un análisis no supervisado, no se puede decidir cuántos grupos se obtienen en el diseño. Para ello, se realizará un estudio previo mediante un “diagrama de árbol”, también llamado dendograma, que nos permitirá seleccionar de una forma visual sencilla los distintos grupos presentes. En la **Figura 5.2.4** se observa el diagrama de árbol, donde cada grupo de muestras está representando como función de la diversidad relativa entre ellos (“distancia de enlace”), de forma que los grupos presentan mayores diferencias entre ellos cuanto mayor es la distancia de enlace. En dicha clasificación se observan claramente dos grandes “grupos”, correspondientes a materiales amorfos y cristalinos, separándose este último en dos grupos distintos, correspondientes a las zeolitas ITQ-21 e ITQ-30. Se puede observar en el dendograma la presencia de sub-grupos más específicos, debido a pequeñas variaciones en los DRX para cada estructura. Estas variaciones se explican por cambios en la cristalinidad del

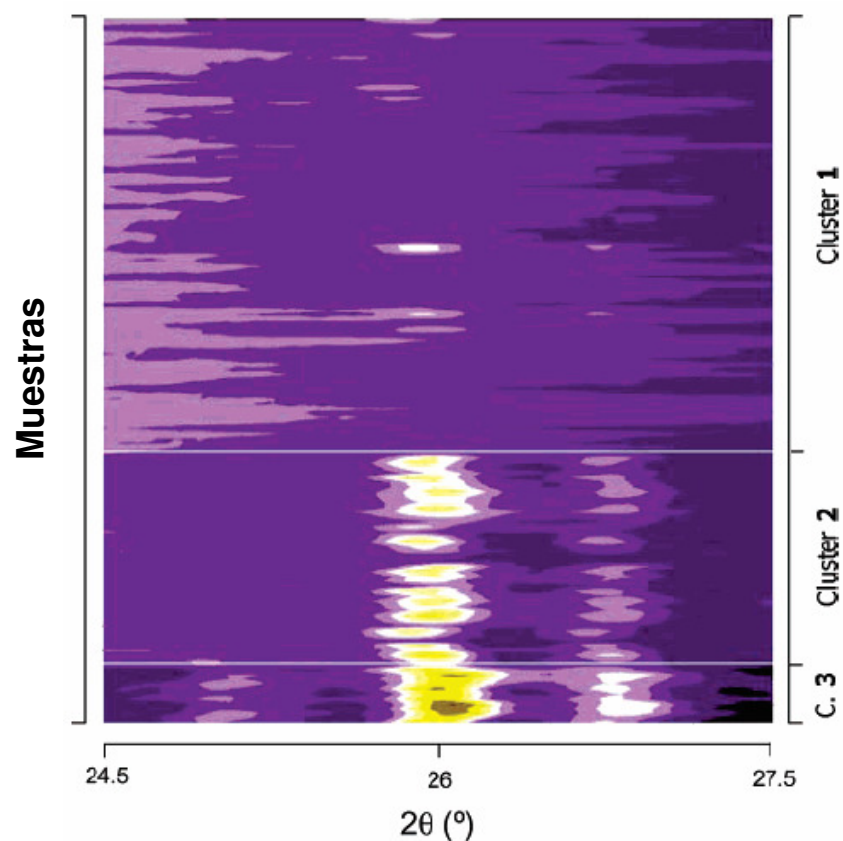
material, presencia de impurezas, o bien por los distintos contenidos de germanio, que producen pequeños desplazamientos en los picos de difracción. Por tanto, en nuestro caso, desde un punto de vista práctico, se seleccionarán tres grupos para analizar los datos mediante el algoritmo de agrupamiento k-means.

Figura 5.2.4. Diagrama de árbol (Dendograma) que muestra las distancias Euclídeas entre los diferentes grupos y sub-grupos.



Se selecciona un segundo conjunto de datos, también generados a partir de los datos de DRX, pero esta vez en el rango de ángulos 2θ en el que se calcula la cristalinidad de las dos zeolitas presentes en el diseño, comprendido entre $24.5\text{--}27.5^\circ$. En la **Figura 5.2.5** se muestra una visualización general de los datos de DRX, ordenados según los distintos grupos obtenidos mediante el algoritmo de agrupamiento k-means, utilizando el segundo conjunto de datos.

Figura 5.2.5. Medidas de DRX de las muestras sin calcinar obtenidas en el diseño experimental, ordenadas considerando la distribución de grupos (“clusters”) obtenida por el algoritmo k-means utilizando el segundo conjunto de datos.



En la **Figura 5.2.6** se muestra la buena correlación entre los grupos obtenidos mediante el análisis k-means para ambos conjuntos de datos y las fases reales correspondientes. El análisis utilizando el difractograma de rayos X completo distingue perfectamente entre materiales amorfos y materiales cristalinos, mientras que falla en unas pocas muestras al discernir entre ITQ-21 e ITQ-30 (**Tabla 5.2.2**). El motivo es que ambas muestras sintetizadas con germanio presentan un patrón de DRX muy semejante, como se observa en la **Figura 5.2.2**. Sin embargo, es posible mejorar la calidad del ajuste entre los materiales utilizando el rango de ángulos 2θ específico, donde estas zeolitas presentan algunas diferencias en los picos (24.5-27.5°). De este modo, se obtiene una mejora considerable en la clasificación de los materiales cristalinos mediante el análisis de agrupamiento k-means, bajando ligeramente el ajuste para los materiales amorfos.

Figura 5.2.6. Identificación de las fases obtenidas utilizando el análisis de “agrupamiento” *k*-means.

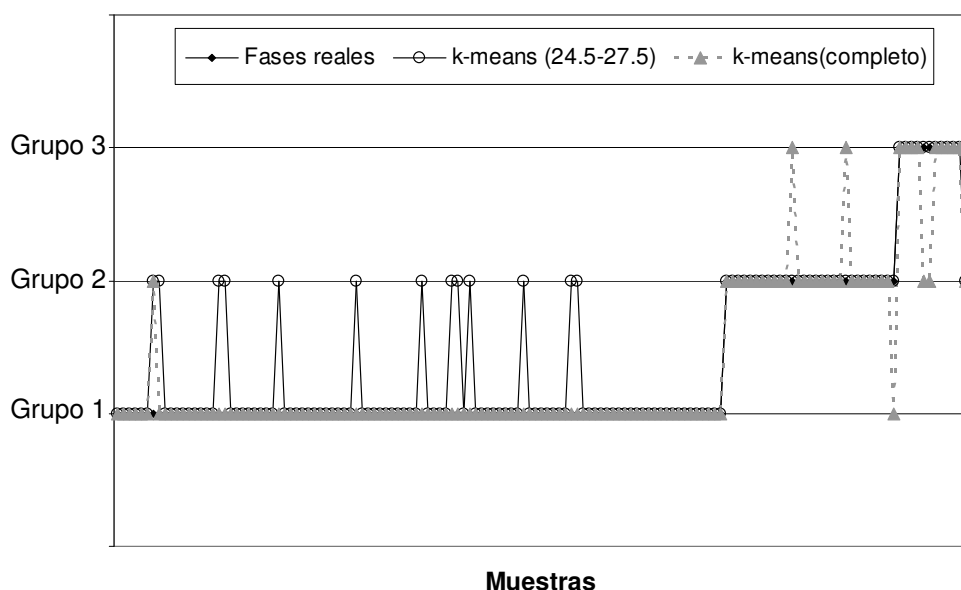
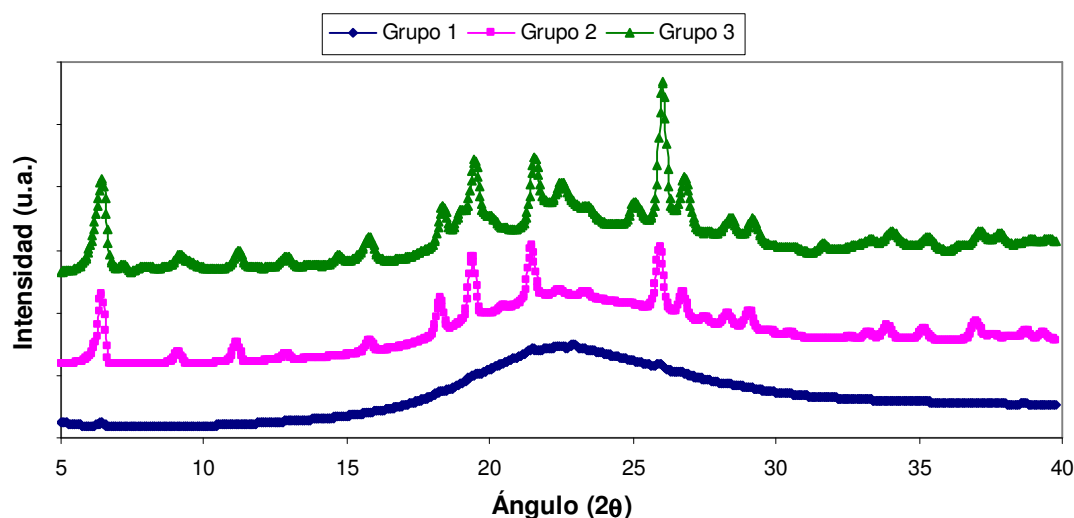


Tabla 5.2.2. Análisis por “agrupamiento” a partir de los datos de DRX, mostrando el grado de ajuste entre los resultados del “agrupamiento” y la identificación de fases.

Grupos	Grado de ajuste del “agrupamiento” <i>k</i> -means (%)	
	Rango específico 2 θ	Rango completo 2 θ
1. Amorfo	87.3	99.0
2. ITQ-21	100.0	89.7
3. ITQ-30	92.3	69.2

En la **Figura 5.2.7** se muestran los patrones de DRX medios de las muestras presentes en cada grupo obtenido mediante el análisis de agrupamiento con el rango de ángulos completo. En dicha figura se observa la buena correlación entre los grupos obtenidos mediante el análisis de agrupamiento y las fases reales presentes en el estudio (comparar con los difractogramas reales de la zeolita ITQ-21 e ITQ-30 presentes en la **Figura 5.2.2**). En dichos difractogramas promedio, se observan los picos característicos de la zeolita ITQ-30, distinguiéndose claramente de la zeolita ITQ-21.

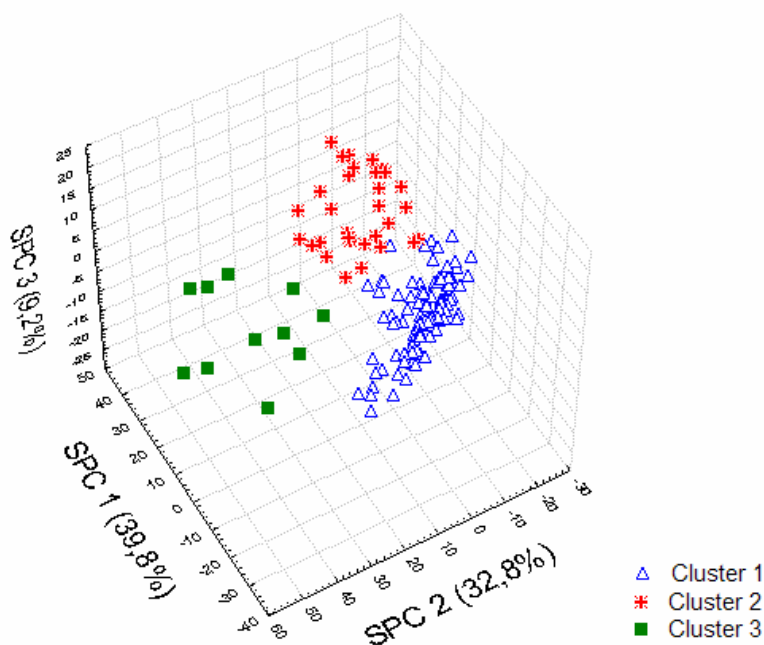
Figura 5.2.7. Difractograma de RX promedio para los tres “grupos” obtenidos mediante el análisis k-means.



5.2.3.2.2.- Análisis de los Componentes Principales (PCA)

El PCA obtenido a partir del completo conjunto de datos de DRX, se referirá de aquí en adelante como componentes principales estructurales (“Structural Principal Components”, SPC). Cuando se aplica la técnica PCA, es posible reducir el vector proveniente del DRX de cada muestra (serán vectores de más de 800 componentes de intensidades para cada valor de ángulo 2θ) en un vector con únicamente tres nuevas variables (SPCs), sin una gran pérdida de la información principal proveniente de los datos originales, debido a que se ha extraído el 81.8% de la varianza acumulada. El porcentaje correspondiente de varianza para cada componente (SPC#1, SPC#2 y SPC#3) es 39.8%, 32.8% y 9.2%, respectivamente. Debido a la gran simplificación respecto al vector original, se puede obtener mediante una sencilla representación tridimensional la distribución de las muestras en el espacio SPC. Los resultados obtenidos mediante el algoritmo del agrupamiento k-means y mediante la metodología PCA se pueden combinar, como se muestra en la **Figura 5.2.8**. Se observa que en las proyecciones SPC las muestras están claramente separadas en los grupos obtenidos mediante el agrupamiento k-means.

Figura 5.2.8. Distribución de las tres fases diferentes en las coordenadas espaciales SPCs (Análisis de las componentes principales, PCA, calculadas utilizando los datos de DRX completos, primer conjunto de datos).



Los datos de difracción de rayos X contienen generalmente la información sobre el tipo de fase cristalina presente en la muestra, la cristalinidad del material, el tamaño de cristal y la composición química del material. Existe un completo estudio acerca de la cristalinidad de la zeolita ITQ-21,^[19] en el que se obtienen desde nanocristales hasta cristales grandes, controlando las velocidades de nucleación y de crecimiento de cristal a través de la relación $H_2O/(Si+Ge)$. En el presente capítulo, tratando de racionalizar el significado del espacio SPC, se estudiará la variación de la cristalinidad de cada fase y de la composición del material en el interior de este nuevo espacio. Así pues, en la **Figura 5.2.9** se muestra la distribución de las muestras de ITQ-21 e ITQ-30 con diferentes grados de cristalinidad en el espacio tridimensional SPC. Se puede observar claramente la formación en dicho espacio de cinco grupos distintos, con tres niveles de cristalinidad para las muestras de ITQ-21 y dos niveles para las muestras de ITQ-30, indicándonos que es posible correlacionar la cristalinidad de las fases frente a los componentes SPCs. Por otro lado, se estudia la correlación entre el contenido de germanio en la estructura de la ITQ-21 y las componentes SPCs. La relación Si/Ge en el

gel de síntesis se ha mostrado como un factor determinante en la cristalinidad de la zeolita ITQ-21, como puede observarse en el análisis de Pareto de la **Figura 5.2.3**. En la **Figura 5.2.10** se representa la tercera SPC como una función de la relación Si/Ge, para tres niveles diferentes de cristalinidad. Parece claro que la componente SPC#3 está fuertemente relacionada con los cambios estructurales producidos por la variación de la relación Si/Ge en la red. Esta correlación la podemos atribuir a la información extraída por el análisis de componentes principales del desplazamiento de los picos de difracción de RX producidos por la sustitución isomórfica de Si por Ge en la red de la zeolita, como puede observarse en la **Figura 5.2.10**. No se encontró ninguna correlación entre la relación Si/Ge y los otros dos componentes principales (SPC#1 y SPC#2).

Figura 5.2.9. Identificación de diferentes propiedades estructurales en el espacio SPC: distribución de la ITQ-21 e ITQ-30 con diferentes grados de cristalinidad.

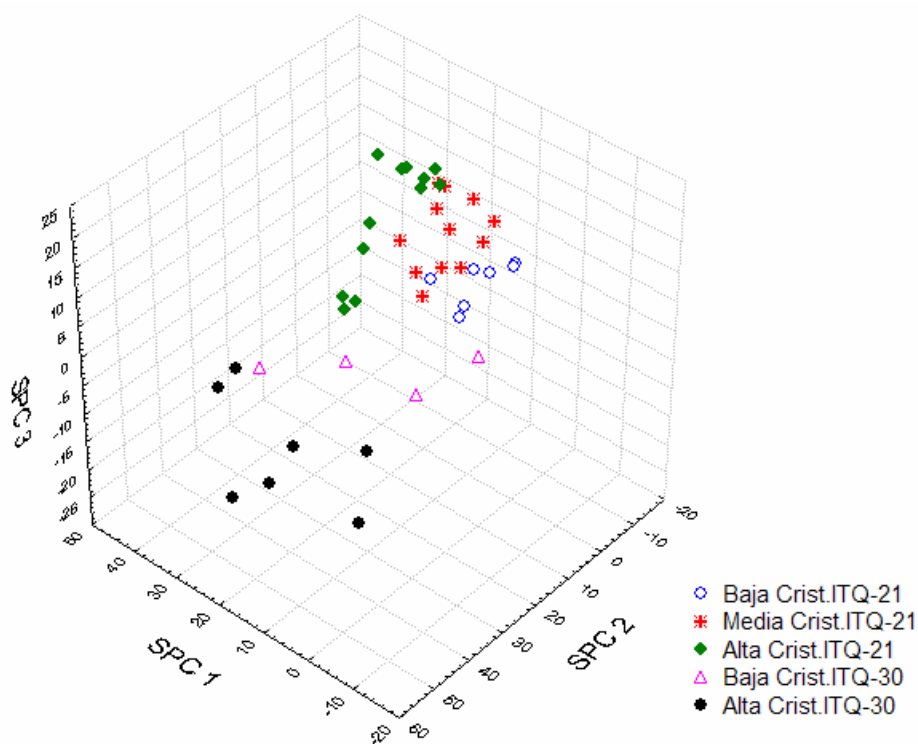
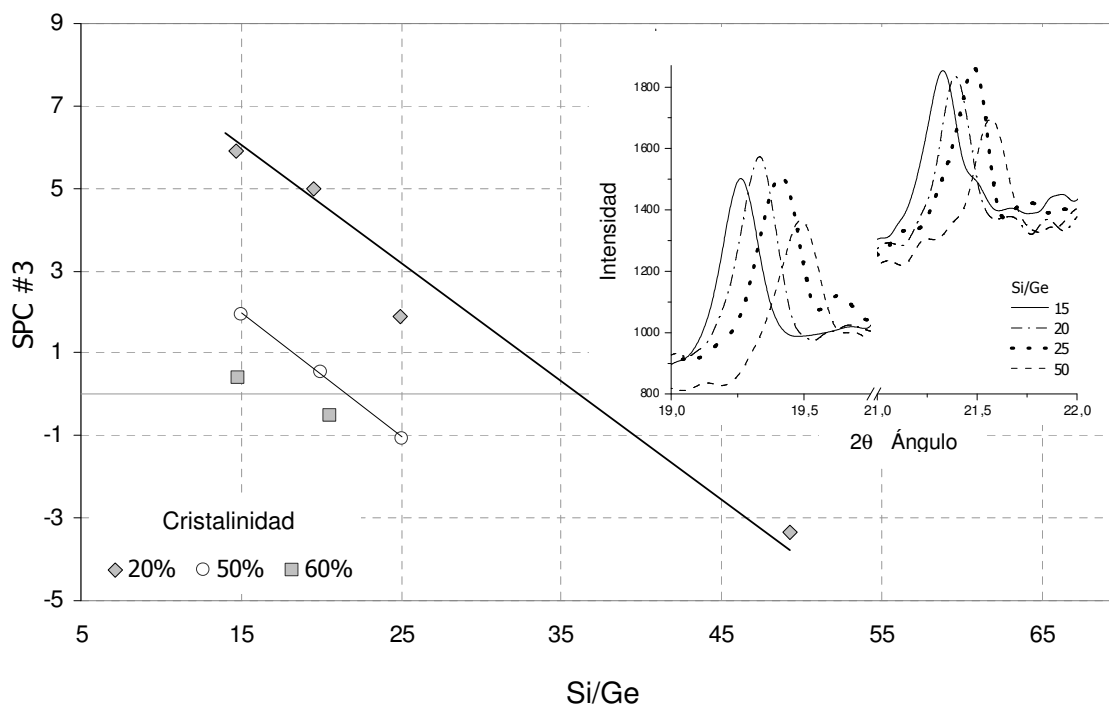


Figura 5.2.10. Identificación de diferentes propiedades estructurales en el espacio SPC para las muestras ITQ-21: correlación entre SPC#3 y la relación Si/Ge en el gel de partida, para tres grados distintos de cristalinidad. En la esquina superior derecha se muestran los difractogramas parciales correspondientes a las cuatro muestras con distintas relaciones Si/Ge y la misma cristalinidad, distinguiéndose el desplazamiento de picos.



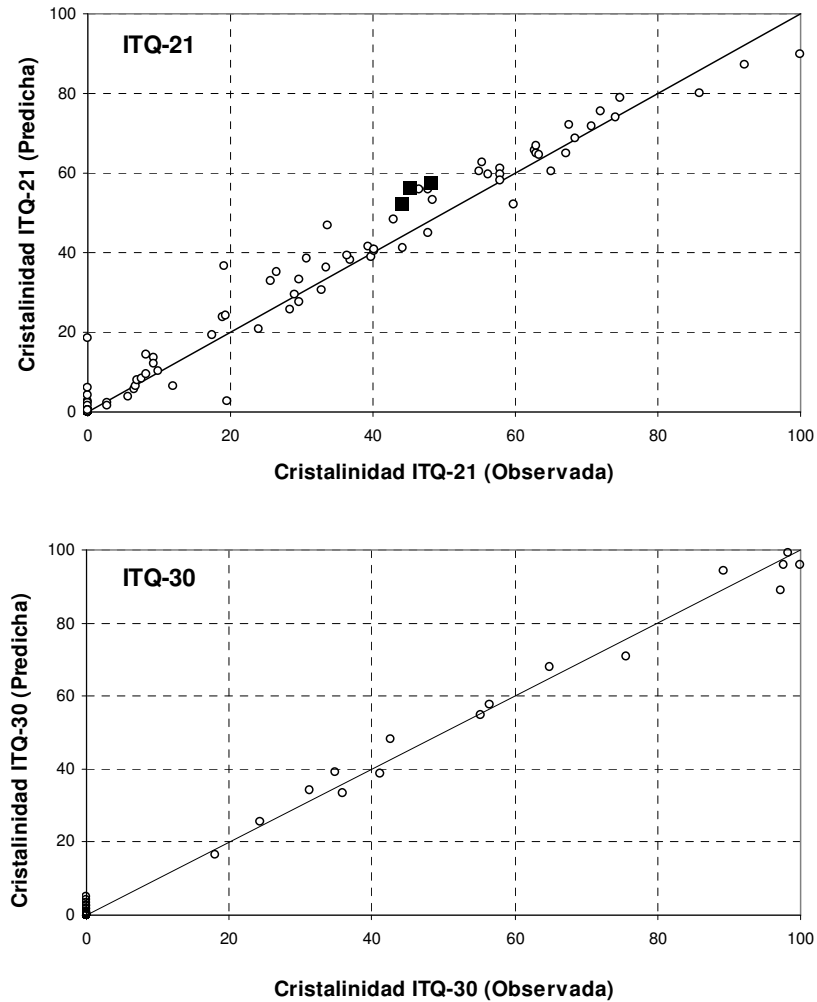
Consecuentemente, los SPCs contienen la información resumida de los patrones de DRX con los diferentes cambios estructurales y morfológicos de todos los materiales explorados en el estudio. Los resultados presentados demuestran que la aplicación de técnicas de reducción dimensional, como el PCA, al conjunto de datos de DRX permite obtener nuevas series de componentes estructurales de manera automática, los cuales describen completamente las propiedades de las muestras sintetizadas. Estos vectores estructurales pueden utilizarse para mejorar la predicción de modelos QSAR/QSPR, tales como redes neuronales, además de desarrollar nuevas herramientas de exploración/representación de espacios multidimensionales no-lineales, como el caso de los materiales microporosos.

5.2.3.3.- Construcción de modelos predictivos

5.2.3.3.1.- Modelado predictivo de las propiedades de los materiales a partir de los descriptores de síntesis

Como primer paso, se aplica un tratamiento de los datos utilizando redes neuronales, siendo los descriptores de síntesis las entradas de las redes y la cristalinidad de las zeolitas las salidas. Se obtienen muy buenos resultados predictivos utilizando una RN con topología de dos capas ocultas y un algoritmo de entrenamiento “back-propagation” ($\alpha = 0.3$). El 70% de los datos se emplean en el proceso de entrenamiento y el resto para el ensayo (“test”). En la **Figura 5.2.11** se muestran los valores de cristalinidad experimentales y predichos para ambas zeolitas, ilustrando claramente la gran analogía entre ambos. Dado el interés en la obtención de la zeolita ITQ-21 con el menor contenido en germanio posible, se aplicará este modelo predictivo para encontrar las condiciones de síntesis teóricas que optimicen la cristalinidad de la zeolita ITQ-21 manteniendo una relación Si/Ge lo mayor posible. Se seleccionan tres conjuntos de condiciones diferentes que predicen valores de cristalinidad alrededor del 60%. Los valores de cristalinidad obtenidos experimentalmente a partir de las condiciones seleccionadas, son ligeramente menores que los esperados, alcanzándose valores próximos al 50%, como se observa en la **Figura 5.2.11** (cuadrados).

Figura 5.2.11. Comportamiento predictivo del modelo de RN utilizando los factores de síntesis como entradas y las cristalinidades de la ITQ-21 e ITQ-30 como salidas. (Topología de red 5_10_4_2, entrenada utilizando algoritmo BackProp con momento).



No obstante, también se aplican modelos predictivos basados en árboles de decisión y RN usando como datos de salida el tipo de material formado (variable categórica). En la **Figura 5.2.12** se muestra el mejor árbol de decisión, describiendo el tipo de material formado en función de las variables de síntesis. En la **Tabla 5.2.3** se compara la predicción de la RN y del árbol de decisión, mostrando ambas muy buen ajuste, a pesar que el modelo de RN es ligeramente mejor.

Figura 5.2.12. *Árbol de decisión ID3-IV obtenido utilizando descriptores de síntesis como modelo de entrada y los grupos correspondientes a las fases obtenidas como salida. Las fases son: (A) Amorfo, (B) ITQ-21 y (C) ITQ-30.*

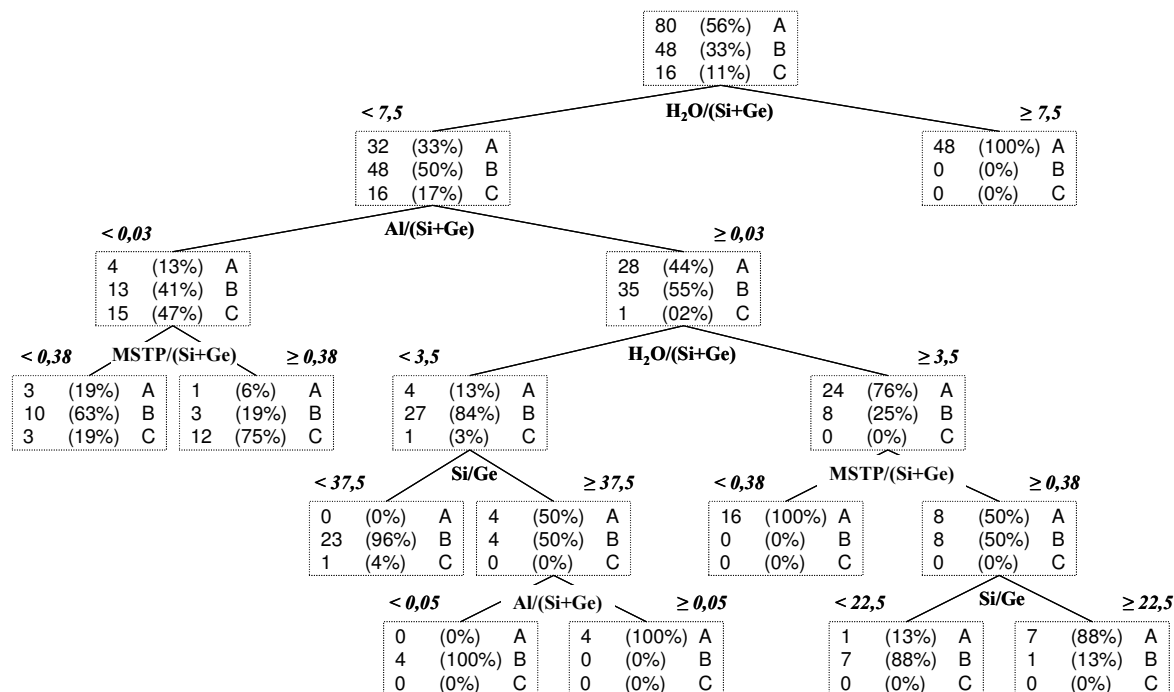


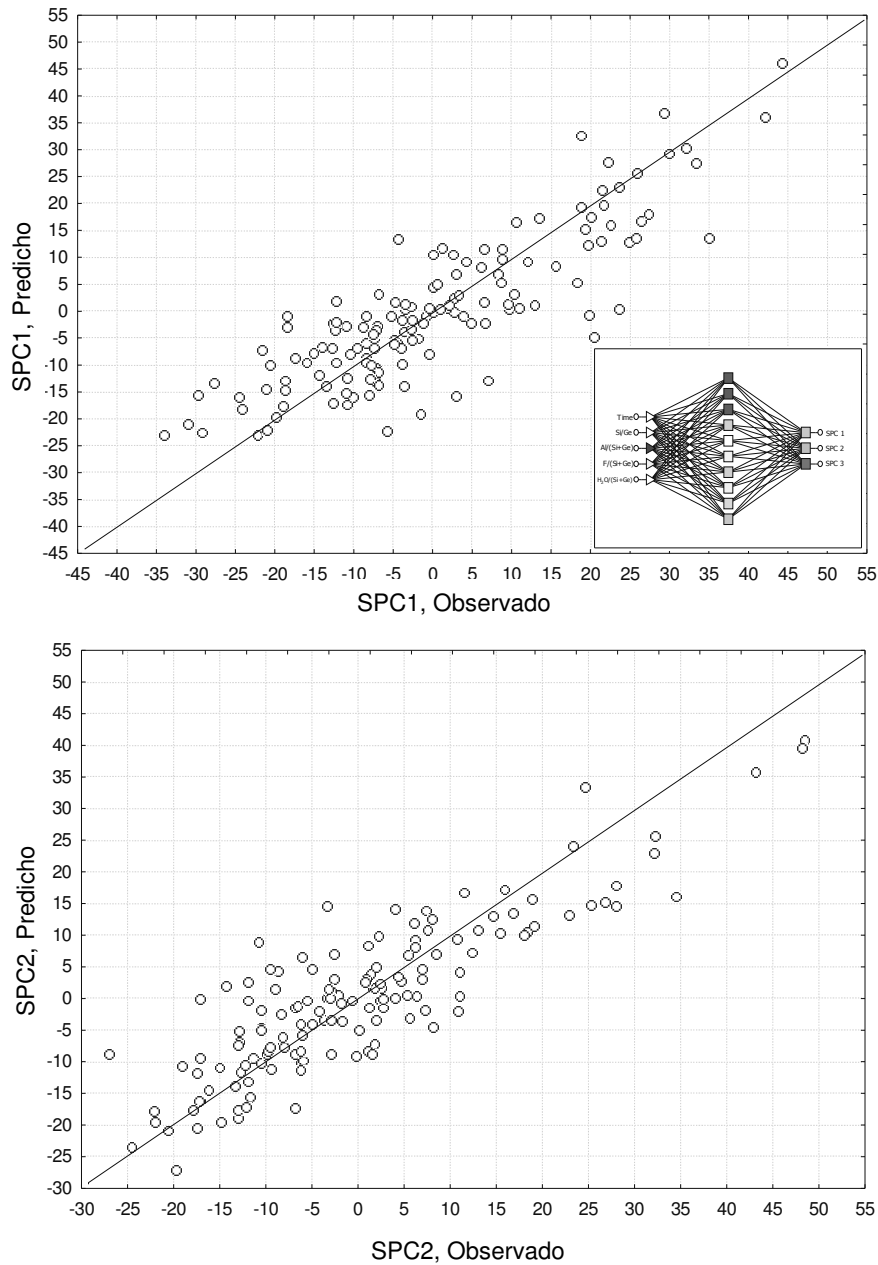
Tabla 5.2.3. *Comportamiento predictivo de la RN y árbol de decisión (AD) respecto a la fase obtenida utilizando las variables de síntesis como modelo de entrada.*

Clase	% predicción AD	% predicción RN
Amorfo	92.16	96.08
ITQ-21	93.10	93.19
ITQ-30	92.31	92.31

Como segundo paso, se aplican los modelos predictivos utilizando los SPCs como salidas en el modelo. De esta forma se pueden predecir las propiedades estructurales de un material, siendo posible distinguir entre el tipo de fase, cristalinidad, composición de red, etc. El uso de los SPC como valores de salida es apropiado tanto cuando el objetivo de la exploración es el descubrimiento de nuevos materiales como

para la optimización de una determinada estructura. A partir de las variables de síntesis, se ha visto el efecto de cada una de ellas en el crecimiento de los materiales ITQ-21 e ITQ-30 mediante el análisis de Pareto y, teniendo en cuenta que los SPCs están fuertemente relacionados con el tipo de material formado, su cristalinidad, y su composición de red, no hay duda de que existirá una clara relación entre los descriptores de síntesis y los SPCs. Por tanto, se consigue un modelo de RN a partir de los datos disponibles (70% para el entrenamiento y 30% para la validación), utilizando para el entrenamiento de la red el “algoritmo back-propagation” ($\alpha = 0.3$). En la **Figura 5.2.13** se muestran los valores de SPCs observados frente a los predichos.

Figura 5.2.13. Comportamiento predictivo de los SPC utilizando los factores de síntesis como entrada. El factor de correlación para la ITQ-21 e ITQ-30 es 0.960 y 0.958, respectivamente. La representación interior muestra la mejor topología de RN.



Considerando los resultados predichos a partir de los árboles de decisión y RN, se puede extraer que el mínimo contenido de Ge necesario para obtener la zeolita ITQ-21 con buena cristalinidad, correspondería con una relación Si/Ge de 37.5. Dicho valor estaría de acuerdo con resultados previos,^[19] que sugieren que la ITQ-21 se obtiene con una relación Si/Ge de 25, pero no de 50. La minimización del contenido de Ge en la

zeolita ITQ-21, permite aumentar la estabilidad de la misma, reduciendo sus costes de producción.

5.2.4.- CONCLUSIONES

En el presente capítulo, se muestra un completo estudio que integra herramientas de alta capacidad para la síntesis y caracterización de materiales sólidos y técnicas de tratamiento de datos en el descubrimiento y optimización de nuevos materiales microporosos. El diagrama de fases del sistema $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}^-:\text{H}_2\text{O}:\text{N}(16)$ metilesparteinio ha sido explorado sistemáticamente a partir de un diseño factorial, obteniéndose dos zeolitas distintas (ITQ-21 e ITQ-30) en el espacio explorado.

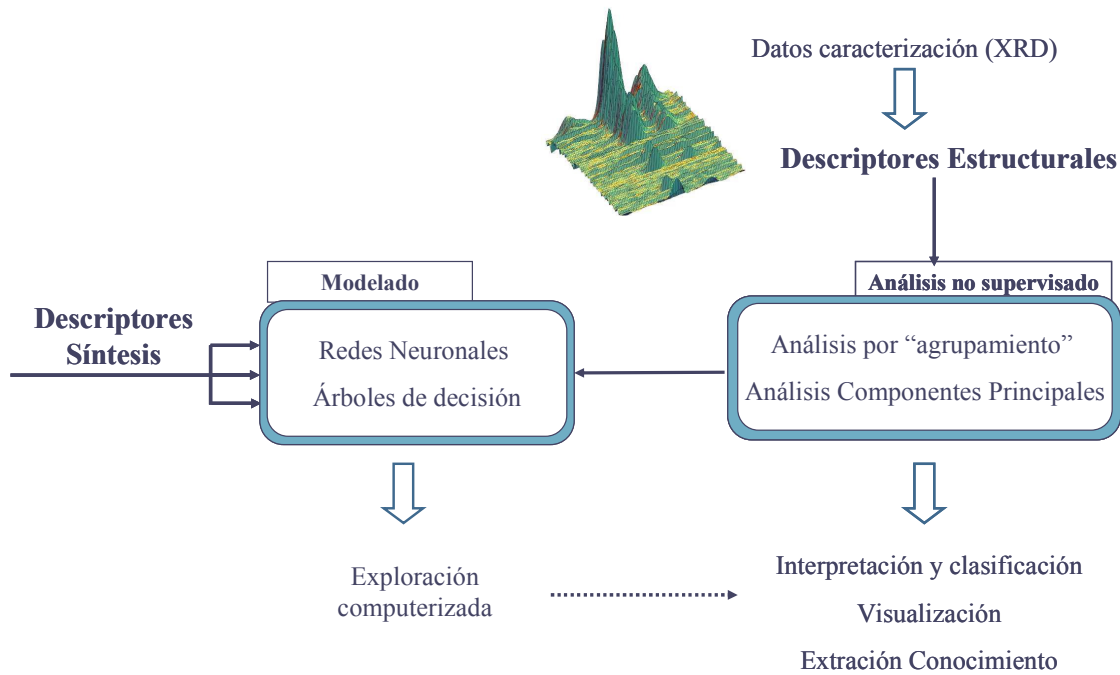
Se han aplicado técnicas de visualización de datos y reducción dimensional, utilizando análisis de componentes principales y algoritmos de agrupamiento, que permiten extraer descriptores estructurales a partir de los datos de caracterización de DRX. Estas técnicas no supervisadas permiten obtener un gráfico de los resultados obtenidos en el espacio explorado, incluyendo información sobre las fases formadas, cristalinidad del material y grado de sustitución isomórfica.

Se han aplicado distintas técnicas de tratamiento para la predicción de las propiedades de los materiales obtenidos, considerando los datos de síntesis como valores de entrada en los modelos. Además, se han considerado como salida del modelo diferentes descriptores de las “propiedades de los materiales”, como la cristalinidad de cada fase formada, los valores de SPCs obtenidos a partir del análisis de componentes principales y resultados de agrupamiento. Las propiedades finales de los materiales se pueden modelar usando redes neuronales, obteniendo predicciones de alta calidad, especialmente cuando se utilizan los SPCs como salida de los modelos.

Esta metodología propuesta se muestra en la **Figura 5.2.14**. Dicha metodología podría aplicarse en el análisis no supervisado de datos y el posterior modelado predictivo cuando se exploran otras propiedades de los materiales, tales como por ejemplo, acidez, fluorescencia, adsorción, o cuando se utilicen otras técnicas de caracterización, tales como resonancia magnética nuclear, fotoluminiscencia e infra-

rojo. Finalmente, estos modelos predictivos se pueden usar en una posterior generación de datos, permitiendo acelerar la exploración del espacio multiparamétrico.

Figura 5.2.14. Data-mining aplicado en el desarrollo de nuevos materiales sólidos: metodología para análisis de datos automatizados, visualización y modelizado.



Referencias bibliográficas:

- [1] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 429.
- [2] J. J. Hanak, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 223, 1.
- [3] *Combinatorial Materials Science*, Xiang, X. D., Takeuchi, I. ed., Dekker, Nueva York, **2003**.
- [4] A. Gorer, *WO2000054346* **2000**.
- [5] K.-S. Sohn, S. Y. Seo, H. D. Park, *Electrochem. Solid. St.* **2001**, 4, H26.
- [6] T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. Leclerc, C. Lund, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, U. Tracht, H. Turner, J. Zhang, T. Uno, R. K. Rosen, J. C. Stevens, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 4306.
- [7] A. Corma, J. M. Serra, P. Serna, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *J. Catal.* **2005**, 229, 513.
- [8] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schueth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 5347.
- [9] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3629.
- [10] A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 304.
- [11] F. Schueth, W. Schmidt, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, 4, 269.
- [12] A. Rajagopalan, C. Suh, X. Li, K. Rajan, *Appl. Catal. A-Gen* **2003**, 254, 147.
- [13] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 609.
- [14] J. Holmgren, D. Bem, M. Bricker, R. Gillespie, G. Lewis, D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 461.
- [15] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 223, 109.
- [16] P. P. Pescarmona, J. J. T. Rops, J. C. van der Waal, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *J. Mol. Catal A-Chem* **2002**, 182-183, 319.
- [17] J. Klein, C. Lehman, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3369.
- [18] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, 418, 514.
- [19] T. Blasco, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J. Rius, G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, 126, 13414.
- [20] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martínez, *J. Catal.* **2006**, 241, 312.
- [21] A. S. Fung, S. L. Lawton, W. J. Roth, *U.S.5362697* **1994**.
- [22] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons Inc, Nueva York, **1997**.
- [23] M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 78, 73.
- [24] M. Tagliabue, L. C. Carluccio, D. Ghisletti, C. Perego, *Catal. Today* **2003**, 81, 405.
- [25] STATISTICA (data analysis software system), versión 6, www.statsoft.com. ed., StatSoft, Inc, **2003**.
- [26] http://eric.univ-lyon2.fr/ricco/sipina_download.html.

Capítulo 6.

CONCLUSIONES

6.1.- Desarrollo de nuevas técnicas en la síntesis de materiales

- Desarrollo de una nueva metodología de trabajo en la síntesis de materiales microporosos mediante el uso de técnicas de alta capacidad. Este desarrollo incluye la puesta a punto y optimización del sistema robotizado para la síntesis múltiple de materiales, así como la etapa de caracterización y tratamiento de datos.

6.2.- Efecto director del germanio

- En el estudio del N(16)-metilsparteinino (MSPT) como agente director de estructura orgánico (ADE), se sintetiza una nueva zeolita llamada ITQ-30. Dicha zeolita compite con la zeolita ITQ-21 en el área estudiada, siendo el contenido en germanio el factor determinante en la cristalización de cada una de ellas.

- Este nuevo material presenta una estructura cristalina relacionada a la familia de zeolitas MWW y se puede sintetizar en un amplio rango de composiciones, incluyendo el material pura sílice y con un gran contenido en aluminio. ITQ-30 es un catalizador activo y selectivo para la alquilación de aromáticos con propileno. Esta zeolita produce bajas relaciones del no deseado y problemático (desde un punto de vista de proceso) n-propilbenceno. Su comportamiento catalítico es parecido a la MCM-56, como consecuencia de la similitud en la topología y área superficial externa

6.3.- Influencia del agente director de estructura orgánico

- El uso de un agente director de estructura pequeño y flexible, como el hexametonio, permite sintetizar una nueva zeolita, llamada ITQ-33. Ésta presenta un sistema de canales extra-grandes con aberturas circulares de 18 miembros a lo largo del eje *c*, interconectados por un sistema bidireccional de canales de 10 miembros, generando una estructura con un volumen de microporo muy alto. Las condiciones para la síntesis del material son extremadamente inusuales, y su obtención ha sido posible mediante la utilización de técnicas de alta capacidad.

- La acidez superficial que presenta la zeolita ITQ-33 es capaz de catalizar, con muy alta actividad, reacciones catalíticas tales como alquilación de benceno con propileno para producir el industrialmente relevante cumeno, manteniendo una extremada baja selectividad hacia el indeseable producto n-propilbenceno (selectividad por debajo del 0.01% al 99% de conversión). La actividad de la zeolita ITQ-33 decae mucho más lentamente que la de la zeolita Beta, que es la zeolita comercial usada actualmente.

- La ITQ-33 produce una conversión de craqueo mayor que la zeolita Beta y parecida a la zeolita Y (USY). Además, la zeolita ITQ-33 genera más diesel, menos gasolina y relaciones propileno/propano e isobuteno/isobutano mucho mayores que la USY, y muy similares a la zeolita Beta. Si la zeolita ITQ-33 se utiliza junto a la zeolita ZSM-5, presentan un efecto cooperativo excelente, dando mucha mayor selectividad hacia el diesel y propileno, con menos gasolina, que la combinación de zeolitas USY y ZSM-5 usadas en la actualidad.

- Se consigue sintetizar la zeolita ITQ-24 en forma borosilicato libre de germanio. La metodología seguida es la introducción de B en lugar de Ge en el medio de síntesis, junto a la presencia de aniones fluoruro y un agente ADE policationico flexible, como el hexametonio. Este tipo de ADE permite llenar los poros de la zeolita ITQ-24, manteniendo suficientes cargas positivas para la compensación de las cargas negativas introducidas en la red por los átomos de B y por los aniones fluoruro. El B puede ser sustituido isomórficamente por Al en las muestras de B-ITQ-24, generándose fuertes centros ácidos.

- Mediante el uso de un agente director de estructura grande y rígido, ADE8, ha sido posible obtener la zeolita ITQ-24 pura sílice, debido a la introducción de menor densidad de carga positiva en el interior de la zeolita que la introducida por el hexametonio. La consecución del material ha permitido determinar con mayor precisión la simetría del cristal, así como abre la puerta a la posible aplicación de dicho material en separación, adsorción de gases, etc.

- Por otra parte, el empleo de dicho agente director de estructura grande y rígido, ha permitido la obtención de una nueva zeolita en un rango muy estrecho de condiciones. La estructura de esta zeolita permanece sin resolver, pero la caracterización de la

misma, hace pensar en un posible sistema de canales o cavidades de poro grande o extra-grande.

- Como conclusión general, se puede extraer que el uso de cationes pequeños y flexibles, nos dirige hacia multitud de fases cristalinas, mientras que el uso de cationes grandes y rígidos muestra una mayor especificidad hacia una fase. Sin embargo, hasta el momento se había descrito en la literatura, que para la consecución de zeolitas de poro grande o extra-grande, se necesita la presencia de cationes voluminosos, lo cual se ha corroborado con el ADE8 y la zeolita ITQ-37. No obstante, el uso de un catión pequeño y flexible como el hexametonio, ha permitido obtener la zeolita de poro extra-grande ITQ-33.

6.4.- Cationes alcalinos en el gel de síntesis

- Se ha sintetizado el polimorfo C de la zeolita Beta en su forma pura sílice. También, un nuevo material de la familia de la zeolita Beta enriquecido en el polimorfo B que se transforma en polimorfo C. El BEC se ha obtenido utilizando el ADE1 en presencia de K^+ . Se ha propuesto una hipótesis con el fin de explicar el efecto de los iones K^+ , proponiendo que los iones OH^- actúan como agentes movilizantes, mientras que la pequeña pero continúa aportación de iones fluoruro permite la síntesis del polimorfo C de la zeolita Beta pura sílice, quedando ocluidos en el interior de los DA4 y estabilizando así la estructura.

- Conociendo el mecanismo de formación del polimorfo C de la zeolita Beta, el cual pasa a través de una zeolita Beta enriquecida en polimorfo B, se pretende optimizar la fase intermedia con el fin de obtener el polimorfo B puro o lo más enriquecido posible. Diluyendo el medio de síntesis se consigue que el proceso de transformación de fase sea más lento, y se obtiene una zeolita Beta muy enriquecida en polimorfo B (polA 15%;polB 85%).

- Se ha determinado experimentalmente, por primera vez, la estructura de BEB a partir de SAED y TEM de alta resolución en áreas con cristales de BEB sin defectos.

- Mediante un estudio racional, se consigue un ADE selectivo hacia la formación de la zeolita ITQ-17 pura sílice sin la presencia de cationes alcalinos en el medio de síntesis. Debido a la ausencia de dichos cationes, se puede introducir titanio en la estructura de esta zeolita, obteniéndose la Ti-ITQ-17.
- La zeolita Ti-ITQ-17 se prueba en reacciones de epoxidación de ciclohexeno y 1-hexeno, mostrando mejores conversiones y selectividades que la zeolita Ti-Beta.

6.5.- Técnicas de “data-mining” en la síntesis de zeolitas

- La integración de herramientas de alta capacidad para la síntesis de materiales sólidos se puede combinar con técnicas de tratamiento de datos en el descubrimiento y optimización de nuevos materiales microporosos. A modo de ejemplo, la cristalinidad de la zeolita Beta se optimiza explorando simultáneamente diferentes composiciones molares para geles de síntesis. La fase cristalina final y su cristalinidad pueden ser modeladas utilizando redes neuronales artificiales, obteniendo predicciones de alta calidad.
- Se ha modelado mediante diferentes algoritmos de aprendizaje un diagrama de fases microporosas. Los parámetros de entrada del modelo corresponden a las variables de síntesis del gel inicial, mientras que las diferentes fases de zeolitas corresponden a los parámetros de salida. Los modelos SVM permiten identificar y relacionar parámetros que gobiernan el proceso de cristalización de zeolitas. Además, los modelos SVM basados en los mismos parámetros de síntesis, producen mejores comportamientos de predicción que otros métodos de aprendizaje, tales como árboles de clasificación y redes neuronales, especialmente cuando se trata de datos altamente no lineales.
- Se han aplicado técnicas de visualización de datos y reducción dimensional, utilizando análisis de componentes principales y algoritmos de agrupamiento, que permiten extraer descriptores estructurales a partir de los datos de caracterización de DRX. Estas técnicas no supervisadas permiten obtener un gráfico de los resultados obtenidos en el espacio explorado, incluyendo información sobre las fases formadas, cristalinidad del material y grado de sustitución isomórfica.

- Se han introducido distintas técnicas de modelado para la predicción de las propiedades de los materiales obtenidos, considerando los datos de síntesis como valores de entrada en los modelos. Además, se han considerado como salida del modelo diferentes descriptores de las “propiedades de los materiales”, como la cristalinidad de cada fase formada, los valores de SPCs obtenidos a partir del análisis de componentes principales y resultados de agrupamiento. Las propiedades finales de los materiales se pueden modelar usando redes neuronales, obteniendo predicciones de alta calidad, especialmente cuando se utilizan los SPCs como salida de los modelos.

ANEXOS

ANEXO 1: Índice de Figuras

Figura 1.1. Listado de Agrupaciones de tetraedros, llamadas unidades de construcción secundarias (SBUs).	5
Figura 1.2. Sección transversal que muestra el tamaño de poro de algunas estructuras junto a su diámetro interno. Zeolita A (LTA), ZSM-5 (MFI), mordenita (MOR) y UTD-1 (DON), respectivamente.....	7
Figura 1.3. Curva de crecimiento cristalino de una zeolita.	12
Figura 1.4. Mecanismos de formación de las zeolitas. a) Formación a partir de especies disueltas obtenidas por la disolución del gel. b) Reordenamiento del gel sin la participación de especies disueltas	13
Figura 1.5. Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI).....	14
Figura 1.6. Metodología de trabajo en un proceso de alta capacidad aplicado a la síntesis de zeolitas	25
Figura 1.7. Vista del multiautoclave propuesto por Akporiaye et al. para la síntesis de zeolitas.....	27
Figura 1.8. Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Choi et al.....	27
Figura 1.9. Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Klein et al.....	28
Figura 1.10. Fotografía de los componentes del multiautoclave con capacidad para 39 síntesis en paralelo diseñado por Klein et al.....	28
Figura 1.11. Fotografía que muestra el multiautoclave diseñado por Caremans et al., con capacidad para quince síntesis en paralelo	30
Figura 1.12. Fotografía que muestra la caracterización de muestras por DRX en una plataforma X-Y-Z utilizada por Caremans et al	31
Figura 3.1. Fotografía del brazo robotizado utilizado en el sistema.....	46
Figura 3.2. Diagrama del brazo robotizado, indicando los movimientos y sus dimensiones.	46
Figura 3.3. Imagen que muestra la disposición del sistema robotizado.	47
Figura 3.4. Imagen de la estación agitación/evaporación.....	48
Figura 3.5. Elementos que conforman la estación de agitación/evaporación.....	49

Figura 3.6. Esquema con las dimensiones de la estación agitación/evaporación.....	49
Figura 3.7. Representación en la que se observa la estación de sólidos (parte superior)	50
Figura 3.8. Vista general del brazo robotizado mientras realiza la dosificación de un sólido.	51
Figura 3.9. Vista específica de la estación de pesado mientras se realiza la dosificación de un sólido.....	51
Figura 3.10. A) Fotografía de los dos tipos de perfusoras, tanto para jeringas de 5 ml, como para jeringas de 50 ml. B) Esquema de la perfusora, indicando los materiales que la conforman.....	52
Figura 3.11. Detalle parcial lateral del multiautoclave.....	53
Figura 3.12. Esquema de una funda de teflón con sus dimensiones	54
Figura 3.13. Fotografía del multiautoclave completo	55
Figura 3.14. Compuestos orgánicos utilizados en la presente tesis doctoral.....	56
Figura 3.15. Rampas de temperatura para la calcinación de las zeolitas preparadas	63
Figura 3.16. Fotografía de la plataforma X-Y-Z del difractómetro, mostrando la preparación múltiple de muestras para la DRX en polvo.....	70
Figura 4.1.1. Agente director de estructura usado en el presente estudio: N(16)-metil-esperteinio.....	94
Figura 4.1.2. Patrón de difracción de rayos X de las zeolitas ITQ-30 e ITQ-21.....	96
Figura 4.1.3. Diagrama de fases obtenido mediante el diseño factorial, donde se ven las zonas de aparición del material amorfo, ITQ-21 e ITQ-30	97
Figura 4.1.4. Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases	98
Figura 4.1.5. Gráfico tridimensional que muestra la evolución de la cristalinidad de la zeolita ITQ-30. Condiciones de síntesis: 5 días; Al/(Si +Ge) = 0.02; MSPT&F/(Si +Ge) = 0.5	99
Figura 4.1.6. Síntesis de la zeolita ITQ-30 para diferentes tiempos de cristalización y contenidos de Al.....	100
Figura 4.1.7. Patrón de difracción de rayos X de diferentes zeolitas de la familia MWW, ITQ-30 e ITQ-21	102
Figura 4.1.8. Adsorción de Ar en diferentes zeolitas de la familia MWW	103
Figura 4.1.9. Imágenes SEM de la zeolita ITQ-30.....	105

Figura 4.2.1. Representación del dicatión hexametonio. Presenta aproximadamente 1 nm de longitud, y 0.35 nm de grosor en las “cabezas hidrofílicas”.	112
Figura 4.2.2. Ubicación de las moléculas de hexametonio en diversas redes zeolíticas. A) zeolita EU-1, B) zeolita ITQ-24, C) zeolita ITQ-13 y D) zeolita ITQ-22.	113
Figura 4.2.3. Diagrama de fases obtenido en medio OH ⁻ utilizando hexametonio como ADE.....	115
Figura 4.2.4. a) Difractograma de RX obtenido para la mezcla de ITQ33-ITQ-24. b) Distribución de poro obtenido mediante adsorción de Ar para la mezcla de ITQ-33-ITQ-24.	118
Figura 4.2.5. Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases	120
Figura 4.2.6. Diagrama de fases del segundo diseño de experimentos en medio OH ⁻ siendo las condiciones de síntesis de Hex/T ^{IV} =0.25, T=175°C y t=14 días	121
Figura 4.2.7. Cinéticas de cristalización de la zeolita ITQ-33 en medio OH ⁻ , utilizando B ó Al como elementos trivalente.	122
Figura 4.2.8. Diagrama de fases obtenido en medio F ⁻ utilizando hexametonio como ADE.....	124
Figura 4.2.9. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-33 calcinada a 550°C, junto al refinamiento Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (círculos) y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma muestra las reflexiones de Bragg. Se aumenta la zona central del difractograma para mostrar el ajuste con más detalle.....	125
Figura 4.2.10. Descripción de la estructura de la zeolita ITQ-33. a) El grupo básico de la zeolita ITQ-33, y sus unidades de construcción secundarias constituyentes, indicando la localización de los cuatro átomos T independientes. b) Condensación de las unidades terciarias en columnas a través de anillos de 3-miembros. c) Conexión de las columnas por formación de cajas de DA4 (líneas discontinuas). d) Vista lateral de la estructura de la zeolita ITQ-33, mostrando los anillos de 10-miembros. e) Vista de la estructura completa a lo largo de [001], mostrando los anillos de 18-miembros. Los átomos de oxígeno han sido eliminados por claridad.	128
Figura 4.2.11. Fotografía de Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita ITQ-33..	131

Figura 4.2.12. Isotermas de adsorción de N ₂ de las zeolitas ITQ-33, zeolita Y, zeolita Beta y MCM-41.....	132
Figura 4.2.13. RMN de ²⁹ Al de la zeolita ITQ-33 sin calcinar y calcinada	133
Figura 4.2.14. Espectro infrarrojo de la zeolita ITQ-33 de adsorción de piridina, después de desorberse a 150°C, mostrando la banda característica de los iones piridinio a ~1550 cm ⁻¹	133
Figura 4.2.15. Porcentaje de conversión de propileno en función del tiempo de contacto para la zeolita ITQ-33 y zeolita beta. La zeolita ITQ-33 (círculos negros), zeolita beta (círculos blancos). T = 125°C, P = 3.5 MPa, WHSV = 12 h ⁻¹ , relación molar benceno/propileno es 3.5.	134
Figura 4.2.16. Proyecciones en el plano ac de los polimorfos A, B y C de la familia de zeolitas CON.	136
Figura 4.2.17. Metodología para reducir el contenido de Ge de la zeolita ITQ-24.....	138
Figura 4.2.18. Diagrama de fases obtenido utilizando el hexametonio como ADE. Se observa que se consigue la zeolita B-ITQ-24 libre de germanio al introducir siembra	139
Figura 4.2.19. Imágenes SEM de la muestra B-ITQ-24.....	140
Figura 4.2.20. Espectros de RMN ¹⁹ F de las muestras sin calcinar B-ITQ-24 con distintas relaciones Si/Ge.	141
Figura 4.2.21. Espectro de RMN ²⁷ Al de las muestra Al-ITQ-24 tras sustituir isomórficamente Al por B.	142
Figura 4.2.22. Espectro de infrarrojo de adsorción de piridina de la muestra Al-ITQ-24 en la región C=C y C=N, tras su desorción a 150, 250 y 350°C	143
Figura 4.2.23. Agentes directores de estructura grandes y rígidos. De acuerdo con la tabla representada en el apartado experimental de la presente tesis doctoral, se mantendrá la nomenclatura.....	145
Figura 4.2.24. Vista del plano 100 de las zeolitas MCM-68 e ITQ-24, respectivamente	145
Figura 4.2.25. Diagrama de fases obtenidos en medio OH ⁻ utilizando como agentes de directores de estructura el ADE7 y ADE8, para unas condiciones de síntesis de T=175°C y t=14 días.....	147
Figura 4.2.26. Diagrama de fases obtenidos en medio F ⁻ utilizando como agentes de directores de estructura el ADE8, para las condiciones de síntesis de T=175°C y t=14 días.....	148

Figura 4.2.27. Imágenes SEM de la muestra ITQ-24 puramente sílice.....	149
Figura 4.2.28. Espectros de RMN de ^{19}F de las muestras sin calcinar ITQ-24 con distintas relaciones Si/Ge.	150
Figura 4.2.29. Espectro de RMN ^{29}Si de la muestra de ITQ-24 puramente sílice calcinada.....	151
Figura 4.2.30. Patrón de DRX de la zeolita ITQ-24 pura sílice calcinada a 550°C, junto al refinamiento Rietveld de la misma. Se muestran los patrones de DRX observado (círculos) y calculado, a la vez que las diferencias entre ellos (parte inferior). Las pequeñas marcas en la parte inferior del difractograma muestran las reflexiones de Bragg	152
Figura 4.2.31. Patrones de DRX del tratamiento térmico realizado a la mezcla ITQ-24-impureza (ITQ-37) obtenida en el diseño experimental en medio F^- utilizando el ADE8 como agente director de estructura.....	155
Figura 4.2.32. Patrones de DRX de la zeolita ITQ-37 sin calcinar e ITQ-37 calcinada a 550°C.	157
Figura 4.2.33. Fotografía de Microscopía Electrónica de Barrido de la zeolita ITQ-37	158
Figura 4.2.34. Isotermas de adsorción de N_2 de la zeolita ITQ-37.....	159
Figura 4.2.35. Distribución de poro de la zeolita ITQ-37 obtenida por adsorción de Ar	159
Figura 4.3.1. Representación de las estructuras del polimorfo A (a), polimorfo B (b), y polimorfo C (c) de la zeolita Beta	166
Figura 4.3.2. Diagrama de fases obtenido mediante síntesis de alta capacidad. Las condiciones de cristalización para el conjunto de datos fue $T=175^\circ\text{C}$ y 14 días.....	168
Figura 4.3.3. Patrones de difracción del polimorfo C de la zeolita Beta observado (círculos) y calculado, incluyéndose la diferencias entre ambos (parte inferior). Las pequeñas marcas debajo del patrón de difracción indican las posiciones de las reflexiones de Bragg.....	169
Figura 4.3.4. Imágenes SEM de la muestra ITQ-17 puramente sílice.....	170
Figura 4.3.5. a) Espectro de RMN de ^{29}Si del material calcinado. b) Espectro de RMN de ^{19}F de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar.....	171
Figura 4.3.6. Aplicación del programa DIFFaX para simular los patrones de difracción de la zeolita Beta con diferentes relaciones BEA/BEB. Se observa que el material está	

formado por un intercrecimiento de polimorfo B (65%) y A (35%), en lugar de 40% y 60% habitualmente presentes en la zeolita Beta.....	174
Figura 4.3.7. Difractograma de rayos X de la muestra enriquecida en polimorfo B calcinada, obtenida en las condiciones de síntesis siguientes: F/Si=SDAOH/Si=0.5, KOH/Si=0.25, T=175°C, H ₂ O/Si=15	177
Figura 4.3.8. Aplicación del programa DIFFaX para simular los patrones de difracción de la zeolita Beta con diferentes relaciones BEA/BEB. Se observa que el material está formado por un intercrecimiento de polimorfo B (85%) y A (15%), en lugar de 40% y 60% presentes en la zeolita Beta, respectivamente	178
Figura 4.3.9. Espectro de RMN de ¹⁹ F de la muestra de zeolita Beta enriquecida en polimorfo B sin calcinar.	179
Figura 4.3.10. Difractograma de rayos X simulado con un 95% de enriquecimiento en polimorfo B y de la muestra enriquecida en polimorfo B presentada por Kumar et al.....	180
Figura 4.3.11. Imagen de SEM que muestra la morfología de los cristales de BEB. Imágenes de TEM, las cuales se encuentran insertadas en la figura, que muestran los salientes en forma de cuña a lo largo de la proyección [1-10] (arriba a la derecha) y rectangular a lo largo de la proyección c* (abajo a la izquierda).....	183
Figura 4.3.12. a) Imagen de TEM de alta resolución a lo largo de la dirección [1-10]. Insertada en la figura, se encuentra la transformada de Fourier y las imágenes promedio con simetrías p1 y p2. b) Mapa 3D reconstruido de la imagen de TEM de alta resolución. Se encuentran los nueve átomos de Si únicos, determinando sus coordenadas a partir del mapa 3D. c) Modelo estructural de BEB después del refinamiento. Los átomos de Si están representados por las esferas grandes y los átomos de O por las esferas pequeñas.	185
Figura 4.3.13. Imagen de TEM de alta resolución que muestra el intercrecimiento del polimorfo B (derecha, cristal más oscuro), y polimorfo C (izquierda, cristal rectangular) de la zeolita Beta. Está indicada la orientación de BEC.....	188
Figura 4.3.14. Agentes directores de estructura orgánicos.....	190
Figura 4.3.15. Patrones de difracción del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar y calcinado, obtenido con el ADE9.....	193
Figura 4.3.16. Imágenes SEM de la muestra ITQ-17 puramente silíceas utilizando el ADE9.....	194

Figura 4.3.17. Espectro de RMN de ^{19}F de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta sin calcinar.....	195
Figura 4.3.18. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra del polimorfo C de la zeolita Beta calcinada.....	195
Figura 4.3.19. Espectros UV-Visible por reflectancia difusa de los materiales Ti-ITQ-17 sin calcinar y calcinado, y Ti-Beta.	197
Figura 5.1.1. Difractogramas de rayos X de las dos fases obtenidas en el presente estudio: zeolita Beta y una fase densa inestable (FDI).....	210
Figura 5.1.2. Representación “espectral” de todos los difractogramas obtenidos en el diseño experimental completo, observándose muestras amorfas, zeolita Beta, fase densa inestable y mezcla de ambas.....	211
Figura 5.1.3. Diagrama de fases obtenido en el espacio experimental explorado.....	212
Figura 5.1.4. Variación de la cristalinidad de la zeolita Beta en función de los distintos parámetros variados en el estudio.....	214
Figura 5.1.5. Diagrama de Pareto, que muestra la influencia estadística de los distintos factores en la cristalinidad de la zeolita Beta. Se muestra la influencia de los factores de manera individual (A, B, C, D) y las interacciones de segundo orden (AB, BC...).	215
Figura 5.1.6. RN seleccionada con una topología compuesta de cuatro nodos en la capa de entrada, diez nodos en la capa oculta y dos nodos en la capa de salida	220
Figura 5.1.7. Comportamiento predictivo de la red neuronal seleccionada para los datos de entrenamiento (cuadrados) y datos de validación y testeo (triángulos). La RN escogida presenta cuatro nodos de entrada, diez nodos en la capa oculta y dos nodos en la capa de salida, utilizando una función logística en los nodos ocultos. La figura A corresponde a la predicción de la zeolita Beta y la figura B a la FDI.	221
Figura 5.1.8. Predicciones de la cristalinidad de la zeolita Beta y la fase densa mediante el modelo de RN seleccionado (cuadrados) y el modelo cuadrático multivariable (triángulos)	223
Figura 5.1.9. Ejemplo de un caso de separación simple, mostrando el margen y el hiperplano óptimo. Se muestran para dos variables dadas, la presencia de dos tipos de clases (cuadrados y círculos).....	226
Figura 5.1.10. Árbol de clasificación para las fases formadas utilizando el algoritmo C4.5	229
Figura 5.1.11. Gráfico resumen de los diferentes grados de predicción obtenidos con distintos algoritmos para los árboles de clasificación	230

Figura 5.1.12. Modelos de diagramas de fases experimentales y predichos, obtenidos a partir de los diferentes métodos de aprendizaje (AC y RN). La sección seleccionada del diagrama de fases es la variación de TEA y OH ⁻ en el gel de partida, manteniendo fijadas las relaciones de agua (15 mol(H ₂ O)/mol(Si+Al)) y sodio (0.25 mol(Na)/mol(Si+Al)). Clase “A” en gris, clase “B” en negro y clase “C” en blanco.....	232
Figura 5.2.1. Diagrama de fases obtenido mediante el diseño factorial, donde se ven las zonas de aparición del material amorfo, ITQ-21 e ITQ-30.....	247
Figura 5.2.2. Patrones de DRX obtenidos en el estudio experimental para la zeolita ITQ-21 e ITQ-30.....	248
Figura 5.2.3. Análisis de Pareto que muestra la influencia relativa de cada variable de síntesis sobre la cristalinidad de las diferentes fases.....	249
Figura 5.2.4. Diagrama de árbol (Dendograma) que muestra las distancias Euclídeas entre los diferentes grupos y sub-grupos.....	251
Figura 5.2.5. Medidas de DRX de las muestras sin calcinar obtenidas en el diseño experimental, ordenadas considerando la distribución de grupos (“clusters”) obtenida por el algoritmo k-means utilizando el segundo conjunto de datos.....	252
Figura 5.2.6. Identificación de las fases obtenidas utilizando el análisis de “agrupamiento” k-means.....	253
Figura 5.2.7. Difractograma de RX promedio para los tres “grupos” obtenidos mediante el análisis k-means.....	254
Figura 5.2.8. Distribución de las tres fases diferentes en las coordenadas espaciales SPCs (Análisis de las componentes principales, PCA, calculadas utilizando los datos de DRX completos, primer conjunto de datos).....	255
Figura 5.2.9. Identificación de diferentes propiedades estructurales en el espacio SPC: distribución de la ITQ-21 e ITQ-30 con diferentes grados de cristalinidad.....	256
Figura 5.2.10. Identificación de diferentes propiedades estructurales en el espacio SPC para las muestras ITQ-21: correlación entre SPC#3 y la relación Si/Ge en el gel de partida, para tres grados distintos de cristalinidad. En la esquina superior derecha se muestran los difractogramas parciales correspondientes a la cuatro muestras con distintas relaciones Si/Ge y la misma cristalinidad, distinguiéndose el desplazamiento de picos.....	257
Figura 5.2.11. Comportamiento predictivo del modelo de RN utilizando los factores de síntesis como entradas y las cristalinidades de la ITQ-21 e ITQ-30 como salidas.	

(Topología de red 5_10_4_2, entrenada utilizando algoritmo BackProp con momento).	259
Figura 5.2.12. Árbol de decisión ID3-IV obtenido utilizando descriptores de síntesis como modelo de entrada y los clusters correspondientes a las fases obtenidas como salida. Las fases son: (A) Amorfo, (B) ITQ-21 y (C) ITQ-30.....	260
Figura 5.2.13. Comportamiento predictivo de los SPC utilizando los factores de síntesis como entrada. El factor de correlación para la ITQ-21 e ITQ-30 es 0.960 y 0.958, respectivamente. La representación interior muestra la mejor topología de RN.....	262
Figura 5.2.14. Data-mining aplicado en el desarrollo de nuevos materiales sólidos: metodología para análisis de datos automatizados, visualización y modelizado.	264

ANEXO 2: Índice de Tablas

Tabla 1.1. Ejemplos de algunos códigos asignados por la IZA.....	5
Tabla 1.2. Ángulos T-O-Si para distintos heteroátomos	17
Tabla 1.3. Consideraciones asociadas a trabajar con volúmenes de cristalización hidrotermal < 10 μ l.....	29
Tabla 3.1. Nombre de los compuestos orgánicos representados en la Figura 3.14.....	57
Tabla 3.2. Condiciones generales de recogida de datos de los espectros de RMN de pulso simple.....	75
Tabla 3.3. Asignación de las bandas de infrarrojo en la zona de red según la correlación FKS.....	77
Tabla 3.4. Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes a la piridina líquida (Py), y el ion piridinio (PyH ⁺) y la piridina coordinada a centros ácidos Lewis (Py:L)	79
Tabla 4.1.1. Condiciones de síntesis en el primer conjunto de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables.	95
Tabla 4.1.2. Condiciones de síntesis en el segundo diseño de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables.	100
Tabla 4.1.3. Análisis químicos de diferentes muestras de ITQ-30 sintetizadas con relaciones molares Si/Al desde 10 a ∞	101
Tabla 4.1.4. Propiedades texturales de las zeolitas MCM-22, MCM-56, ITQ-2 e ITQ-30	104
Tabla 4.1.5. Alquilación de benceno con propileno utilizando diferentes zeolitas de la familia MWW. Condiciones de reacción: T = 150°C, P = 3.5 MPa, benceno/propileno = 3.5 mol.mol ⁻¹ , WHSV = 6 h ⁻¹	105
Tabla 4.2.1. Variables seleccionadas en el presente estudio junto al número y valores de los niveles para cada una.	114
Tabla 4.2.2. Características topológicas de las zeolitas obtenidas en el primer diseño de experimentos.....	119
Tabla 4.2.3. Variables seleccionadas en el diseño de experimentos en medio fluoruro junto al número y valores de los niveles para cada una.....	123
Tabla 4.2.4. Coordenadas atómicas, ocupaciones y parámetros termales de la zeolita ITQ-33	126

Tabla 4.2.5. Craqueo catalítico de gasoil ligero a vacío árabe a 500°C y 60 segundos de tiempo de reacción.....	135
Tabla 4.2.6. Análisis elemental y químico de la muestra de B-ITQ-24 ($B/T^{IV} = 0.05$).	140
Tabla 4.2.7. Propiedades ácidas de la zeolita ITQ-24 determinadas a partir del espectro de infrarrojo de adsorción de piridina de las muestras calcinadas. Las propiedades ácidas se comparan con la zeolita Beta, la zeolita SSZ-33 y la zeolita ITQ-7, todas ellas con un sistema tridireccional de canales de poro grande.....	143
Tabla 4.2.8. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial.....	146
Tabla 4.2.9. Variables y niveles seleccionados en el diseño factorial en medio F^-	148
Tabla 4.2.10. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-24 pura sílice.	149
Tabla 4.2.11. Coordenadas atómicas y parámetros térmicos de la zeolita ITQ-24.....	153
Tabla 4.2.12. Fases obtenidas utilizando el SDA8 en las condiciones de síntesis: $ADE8/T^{IV}=0.25$, $NH_4F/T^{IV}=0.5$, $H_2O/T^{IV}=3$, $T=175^\circ C$, $t=1$ día.....	156
Tabla 4.2.13. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-37.....	158
Tabla 4.3.1. Coordinadas atómicas y parámetros térmicos para el polimorfo C de la zeolita Beta pura sílice.....	169
Tabla 4.3.2. Análisis elemental y químico de la zeolita ITQ-17 pura sílice sin calcinar	170
Tabla 4.3.3. Condiciones experimentales de síntesis del estudio utilizando LUDOX como fuente de Si e isopropóxido de Ti como fuente de Ti, manteniéndose fijas: $F/Si=SDAOH/Si=0.5$, $KOH/Si=0.25$, $T=175^\circ C$	177
Tabla 4.3.4. Condiciones experimentales de síntesis del estudio utilizando MCM-41 ó Ti-MCM-41 como fuente de Si y Ti, manteniéndose fijas: $F/Si=SDAOH/Si=0.5$, $KOH/Si=0.25$, $T=175^\circ C$	182
Tabla 4.3.5. Coordinadas atómicas de los nueve átomos de Si obtenidas del mapa 3D construido a partir de las imágenes de TEM de alta resolución.....	186
Tabla 4.3.6. Coordinadas atómicas de BEB obtenidas mediante el refinamiento realizado con el programa DLS-76.....	187
Tabla 4.3.7. Zeolitas obtenidas con los ADE-1-2-3-4-5, en las condiciones de síntesis siguientes: $F/Si = SDAOH/Si = 0.5$; $KOH/Si = 0.25$; $H_2O/Si = 7.25$; $T = 175^\circ C$; $t = 14$ días.....	191
Tabla 4.3.8. Zeolitas obtenidas con los distintos ADEs, en las condiciones de síntesis siguientes: $F/Si = OH/Si = 0.5$; $H_2O/Si = 3$; $T = 175^\circ C$; $t = 14$ días.	192

Tabla 4.3.9. Análisis elemental de la zeolita ITQ-17 pura sílice sin calcinar con el ADE1 y ADE9.....	194
Tabla 4.3.10. Análisis químico de la zeolita Ti-ITQ-17.....	196
Tabla 4.3.11. Resultados catalíticos de la epoxidación de ciclohexeno y 1-hexeno utilizando como catalizadores las zeolitas Ti-Beta y Ti-ITQ-17.....	198
Tabla 5.1.1. Relaciones molares entre los componentes del gel, junto al rango explorado con el diseño factorial.....	209
Tabla 5.1.2. Topologías de las redes neuronales utilizadas en la optimización del modelo de red neuronal. Todas estas topologías fueron estudiadas con funciones de activación logística y tangencial en las capas ocultas, respectivamente.	218
Tabla 5.1.3. Errores medios absolutos para las diferentes topologías de RN y diferentes algoritmos de entrenamiento. Se muestran las cinco mejores y cinco peores errores de predicción para los datos de testeo. También se muestran los errores de predicción en los datos de entrenamiento para las mismas RN	219
Tabla 5.1.4. Matriz de confusión que muestra los resultados de clasificación obtenidos con el árbol de clasificación con el algoritmo C4.5 para el conjunto de datos de testeo.	229
Tabla 5.1.5. Matriz de confusión para cada una de las diferentes RN y sus respectivas predicciones para el tipo de fase de salida.....	231
Tabla 5.1.6. Predicción obtenida aplicando SVM al tipo de fase obtenida (75% de los datos se utilizan para entrenamiento) utilizando la composición del gel como variables de entrada.....	234
Tabla 5.1.7. Matriz de confusión para el modelo SVM (modelo RBF 11).....	234
Tabla 5.2.1. Condiciones de síntesis del conjunto de experimentos: valores y niveles considerados para las diferentes variables.....	243
Tabla 5.2.2. Análisis por “agrupamiento” a partir de los datos de DRX, mostrando el grado de ajuste entre los resultados del “agrupamiento” y la identificación de fases. .	253
Tabla 5.2.3. Comportamiento predictivo de la RN y árbol de decisión (AD) respecto a la fase obtenida utilizando las variables de síntesis como modelo de entrada	260

RESUMEN

La presente tesis doctoral está enmarcada dentro del campo de la síntesis de materiales microporosos, los cuales presentan aplicaciones de diversa índole como separación de gases, catalizadores selectivos, electrónica, y biomedicina. Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos, que presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en su interior. La gran ventaja de las zeolitas es su elevada estabilidad térmica y química, junto con la posibilidad de poder variar la topología y dimensiones de los canales y cavidades. El principal objetivo de la presente tesis doctoral es crear una nueva metodología de trabajo en la síntesis de materiales microporosos mediante el uso de técnicas de alta capacidad (“high-throughput”). El uso de este tipo de herramientas es muy reciente en el área de materiales y, por tanto, la aplicación de las mismas para el desarrollo de nuevos materiales de interés está en su primera etapa. Una vez desarrollada y comprobada la metodología de trabajo, se explota con el fin de descubrir nuevos materiales microporosos o mejorar las condiciones de preparación de los ya conocidos. Se estudia el efecto de los agentes directores de estructura orgánicos (rigidez y flexibilidad), la introducción de otros elementos tetravalentes distintos al silicio (Ge ó Ti), la presencia de elementos trivalentes que introducen cargas negativas en la red (como Al ó B), el agente mineralizante utilizado en la síntesis (medio OH^- y medio F^-), así como la concentración de los geles. Finalmente, el uso de las técnicas de alta capacidad genera una gran cantidad de resultados, que habrá que tratar mediante la utilización de técnicas de tratamiento de datos. En la parte final de la tesis, se desarrollan técnicas novedosas de tratamiento de datos en la síntesis de materiales, tanto a nivel de modelado, como de visualización y clasificación de los mismos.

RESUM

La present tesi doctoral està enmarcada dins del camp de la síntesi de materials microporosos, els quals presenten aplicacions en separació de gasos, catalitzadors selectius, electrònica i biomedicina. Les zeolites són materials cristalins microporosos, que presenten canals i cavitats de dimensions moleculars al seu interior. La gran ventaja de les zeolites és la seua estabilitat tèrmica i química, junt amb la possibilitat de variar la topologia i dimensions dels canals i cavitats. El principal objectiu de la present tesi doctoral és la creació d'una nova metodologia de treball en la síntesi de materials microporosos mitjançant l'ús de tècniques d'alta capacitat ("high-throughput"). La introducció d'aquest tipus de ferramentes és molt recent, i per tant, l'aplicació de les mateixes per al desenvolupament de nous materials d'interès està en la primera etapa. Una volta desenvolupada i comprovada la metodologia de treball, s'explota amb la finalitat de descobrir nous materials microporosos o millorar les condicions de preparació dels ja coneguts. S'estudia el efecte dels agents directors d'estructura orgànics (rígids i flexibles), la introducció d'altres elements tetravalents diferents al silici (Ge ó Ti), la presència d'elements trivalents que introdueixen càrregues negatives a l'estructura cristal·lina (Al ó B), l'agent mineralitzant utilitzat a la síntesi (mig OH⁻ i mig F⁻), així com la concentració dels gels. Finalment, l'ús de les tècniques d'alta capacitat genera un gran volum de resultats, que hi haurà que tractar mitjançant la utilització de tècniques de tractament de dades. A la part final de la tesi, es mostren noves tècniques de tractament de dades a la síntesi de materials, tant a nivell de modelatge, com de visualització i classificació dels mateixos.

ABSTRACT

This doctoral thesis is involved in the synthesis of microporous materials, which show applications in separation, catalysis, electronic, and biomedicine. Zeolites are crystalline microporous materials forming channels and cavities in their structure. The advantages of zeolites are their thermal and chemical stability, with the possibility to vary the topology and dimensions of their channel system. The principal aim of this work is to create a new methodology for the synthesis of these materials by using high-throughput techniques. The introduction of these techniques is recent in the field of materials, and therefore, their application for developing new materials is in its first age. The use of this methodology for discovering new microporous materials and optimizing known materials is applied. The effect of organic structure directing agents (rigidity and flexibility), the introduction of different elements to Si (Ge or Ti), the presence of trivalent atoms that introduce negative charges in the framework (Al or B), the mineralizing agents (OH^- or F^- media), and gel concentration is studied. Finally, the use of high-throughput techniques generates a large number of data, being necessary the development of data-mining techniques. In the last section of this PhD thesis, new data-mining approach in the material synthesis, as modelling, classification and mapping-exploration of zeolites is shown.