

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

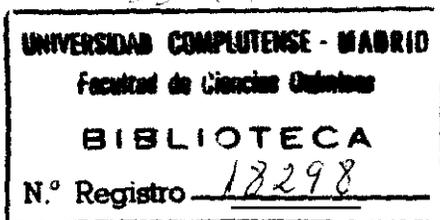
Departamento de Química Inorgánica

BIBLIOTECA UCM



5303528208

SINTESIS DE TAMICES MOLECULARES
DE PORO GRANDE:
ZEOLITAS Y ZEOTIPOS



María José Franco Garrido

Madrid, 1993

Colección Tesis Doctorales. N.º 5/93

© María José Franco Garrido

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1993.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-1537-1993

MARÍA JOSÉ FRANCO GARRIDO

**SÍNTESIS DE TAMICES MOLECULARES
DE PORO GRANDE:
ZEOLITAS Y ZEOTIPOS**

MEMORIA

para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director:

Dr. JOAQUÍN PÉREZ PARIENTE

Investigador Científico

Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica

MADRID 1992

A José María

A mi familia

Agradecimientos

Deseo agradecer en primer lugar al Dr. Joaquín Pérez Pariente el inestimable y constante apoyo científico y humano a lo largo de estos años, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo. También quiero agradecer al Profesor Avelino Corma Canós por aceptarme en su Grupo de Investigación, por su constante apoyo, y por sus fructíferas discusiones científicas. Desearia igualmente agradecer al Dr. Francisco Melo Faus las numerosas discusiones científicas y todos los medios brindados, especialmente en la etapa final de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Aline Auroux del CNRS en Lyon, al Dr. Jesús Sanz del Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC, a los Dres. Amparo Mifsud, Vicente Fornés y Teresa Blasco del Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, y al Dr. Enrique Sastre del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, por su importante colaboración en la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo. Asimismo, deseo hacer constar mi agradecimiento al personal técnico que ha realizado parte de las medidas de caracterización: M. Angeles Muro y Santiago Alcolea (ICM), Marisol Faraldos, Mercedes Garrido y M. Mar Alonso (ICP), y Rosa Tornero (ITQ).

Tampoco puedo dejar de agradecer a los *carpilaborantes*, con los que he compartido momentos inolvidables: Quique (artista oficial de algunas figuras), Nati, Paquito (compañero de alguna que otra velada a "nuestro SAPO"), Fernando, Agustín,

María José, Jovana, Marisol G., Liliana, Rosa, Miguel, Javier, Marisol F., Gloria, Pepo, Consuelo, Lourdes, Julia, Isabel, ...

Quiero agradecer a José María por su ayuda en el proceso de tipografía y especialmente por su insustituible e infatigable apoyo humano con el que todo ha sido mucho más fácil. Deseo expresar también el más merecido agradecimiento a mi familia cuyo respaldo a estado presente en todo momento. Mi más profundo agradecimiento a todos aquellos que estáis más allá de las palabras y sabéis quién sois, aquellos que habéis sabido brindar lo mejor en las ocasiones más necesarias.

Finalmente, deseo agradecer a la dirección del ITQ y del ICP todos los medios prestados, al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca Predoctoral del Plan de Formación del Personal Investigador para la realización de este trabajo, y a la Dra. María José Torralvo por su eficiente labor como Tutora durante mi formación como Doctor.

Presentación

El presente trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación sobre síntesis de nuevos materiales con aplicaciones potenciales como catalizadores que se lleva a cabo en el Grupo de Investigación del Profesor Avelino Corma Canós.

Este trabajo se comenzó en 1989 en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en Madrid. Posteriormente, parte del Grupo de Investigación se trasladó a Valencia al Instituto de Tecnología Química, centro mixto CSIC-UPV, de nueva creación. De esta forma, también he tenido el privilegio de formar parte del ITQ en los primeros pasos de su andadura, donde se ha desarrollado parte de este trabajo.

La presente Memoria está estructurada en cinco Capítulos y dos Apéndices. El Capítulo 1 se dedica a introducir los conceptos generales sobre tamices moleculares, lo que constituye el marco teórico de referencia para los estudios realizados en este trabajo. La descripción de los métodos experimentales empleados en este trabajo y algunas de las técnicas de caracterización de tamices moleculares son el objeto del Capítulo 2. A lo largo de los Capítulos 3, 4 y 5 se detalla la labor original llevada a cabo en este trabajo sobre síntesis y caracterización de la zeolita Phi y los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5. Por último, el resumen y las conclusiones más destacables de este trabajo se recogen al final de la Memoria.

Índice

1	Conceptos generales	1
1.1	Desarrollo histórico	1
1.1.1	Tamices moleculares	1
1.1.2	Desarrollo industrial de las zeolitas	3
1.1.3	Nuevas composiciones y estructuras: zeotipos	4
1.2	Zeolitas	6
1.2.1	Nomenclatura	6
1.2.2	Características estructurales y composición	7
1.3	Zeotipos	13
1.3.1	Nomenclatura	13
1.3.2	Características estructurales	17
1.3.3	Composición y mecanismos de sustitución	22
1.3.4	Estructuras	28
1.4	Síntesis de zeolitas y zeotipos	30
1.4.1	Evolución de los métodos de preparación	30
1.4.2	Fenomenología de la síntesis hidrotermal	36
1.4.3	Mecanismos de cristalización	38
1.4.4	Parámetros que afectan a la síntesis	39
1.5	Propiedades y aplicaciones de zeolitas y zeotipos	51
1.5.1	Capacidad de intercambio iónico	52
1.5.2	Capacidad de adsorción	53
1.5.3	Propiedades ácidas	54
1.5.4	Otras aplicaciones en catálisis	58
1.6	Objetivos	60

Referencias	62
2 Experimental	75
2.1 Síntesis	75
2.1.1 Reactivos químicos	75
2.1.2 Autoclaves y estufas	77
2.1.3 Síntesis en microgravedad	78
2.1.4 Descripción general del proceso gelificación/cristalización	78
2.1.5 Forma ácida de los tamices moleculares	83
2.2 Difracción de rayos-X	86
2.3 Análisis químico elemental	87
2.3.1 Análisis por vía húmeda	87
2.3.2 Análisis de C, H y N	88
2.3.3 Microsonda de electrones (EDX)	88
2.4 Espectroscopía infrarroja	89
2.4.1 Vibraciones de red ($200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$)	90
2.4.2 Vibraciones de tensión OH ($3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$)	94
2.4.3 Adsorción de piridina	98
2.4.4 Método experimental	99
2.5 Espectroscopía Raman	99
2.6 Microscopía electrónica de barrido	100
2.7 Estudios de adsorción/desorción de N_2	101
2.8 Métodos térmicos	101
2.9 Resonancia magnética nuclear	102
2.9.1 RMN de ^{29}Si	104
2.9.2 RMN de ^{27}Al	106
2.9.3 RMN de ^{31}P	107

2.9.4	Condiciones experimentales	108
	Referencias	109
3	Zeolita Phi	113
3.1	Introducción	113
3.2	Síntesis	114
3.2.1	Efecto de los cationes y templates	114
3.2.2	Efecto de la relación Si/Al	120
3.3	Composición química	124
3.4	Localización de los cationes en la estructura	128
3.5	Espectroscopías infrarroja y Raman	131
	Referencias	142
4	Zeotipo SAPO-37	147
4.1	Introducción	147
4.2	Síntesis	152
4.2.1	Influencia del contenido de Si en el gel	153
4.2.2	Efecto de la relación template/Al ₂ O ₃ en el gel	177
4.2.3	Tratamientos de envejecimiento	180
4.3	Estabilidad térmica e hidrotérmica	194
4.3.1	Activación térmica. Descomposición del template	194
4.3.2	Estabilidad hidrotérmica	198
4.4	Mecanismos de sustitución estudiados por RMN	203
4.4.1	RMN de ²⁷ Al	203
4.4.2	RMN de ³¹ P	203
4.4.3	RMN de ²⁹ Si	205
4.5	Acidez	210

4.5.1	Efecto de la temperatura de activación	211
4.5.2	Efecto del contenido en Si	213
4.5.3	Influencia de las condiciones de síntesis	218
	Referencias	220
5	Zeotipo SAPO-5	227
5.1	Introducción	227
5.2	Síntesis en gravedad	230
5.2.1	Sistema "clásico" de cristalización	230
5.2.2	Sistema bifásico	231
5.2.3	Análisis químico	239
5.2.4	Mecanismos de sustitución estudiados mediante RMN de ^{29}Si	243
5.2.5	Acidez	248
5.2.6	Textura	253
5.3	Envejecimiento	256
5.4	Síntesis en microgravedad	259
5.4.1	Sistema de cristalización	263
5.4.2	Fases cristalinas y cristalinidad	265
5.4.3	Tamaño de cristal y morfología	267
5.4.4	Análisis químico	269
5.4.5	RMN de ^{27}Al y ^{31}P	272
5.4.6	Acidez	274
	Referencias	282
	Resumen y conclusiones	287

Apéndices

A	Abreviaturas utilizadas en esta Memoria	293
B	Diagramas de difracción de rayos-X	295

Capítulo 1

Conceptos generales

1.1 Desarrollo histórico

1.1.1 Tamices moleculares

Los tamices moleculares han ocupado un importante lugar en el campo de la ciencia y tecnología. El término *tamiz molecular* fue creado por McBain¹ en 1932 para definir aquellos materiales sólidos porosos que tenían la propiedad de actuar como tamices a nivel molecular. Existen dos tipos de tamices moleculares: tamices con estructura desordenada, como por ejemplo carbones activados, geles inorgánicos, etc., y tamices con estructura ordenada, como es el caso de zeolitas y zeotipos.

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por Cronstedt.² Este material fue el mineral estilbita, que dio lugar a una nueva clase de minerales: las *zeolitas*. Cronstedt definió las zeolitas como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de *zeolitas* con el que designó a estos minerales deriva de las palabras griegas *λίθος*, piedra, y *ζέω*, hervir, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contienen

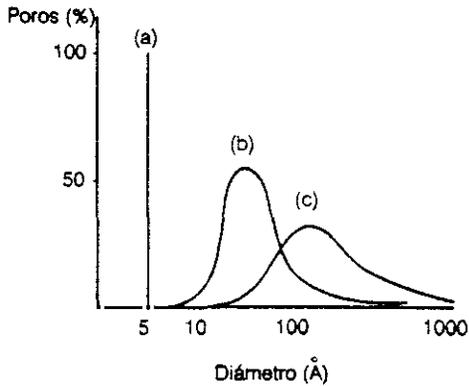


FIGURA 1.1

Distribución del tamaño de poro en varios adsorbentes microporosos³: (a) zeolita A deshidratada. (b) gel de sílice. (c) carbón activado.

mediante calentamiento.

La capacidad de intercambio iónico y la adsorción selectiva de moléculas en la zeolita natural chabazita permitió a McBain denominar a estos minerales como tamices moleculares. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares.

En la Figura 1.1 se representa la distribución del tamaño de poro en los adsorbentes comerciales más representativos. En esta Figura se puede apreciar el singular tamaño de poro de las zeolitas, que contrasta con la ancha distribución de tamaño de poro y el mayor diámetro de poro medio del carbón amorfo activado o los adsorbentes tipo gel de sílice.

1.1.2 Desarrollo industrial de las zeolitas

En 1862 St. Claire-Deville⁴ describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita, la levynita, y desde entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas.

Barrer⁵ realizó en 1945 la primera clasificación de zeolitas basada en consideraciones de tamaño molecular, y publicó en 1948 la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita.⁶ Milton, basándose en los trabajos de Barrer, inició estudios de síntesis de zeolitas para secado y purificación de gases. Así, entre 1949 y 1954, Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Posteriormente, en 1956 Breck y colaboradores⁷ publicaron la estructura de la zeolita A sintética. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

El primer proceso importante de separación molecular utilizando la selectividad de un tamiz molecular fue comercializado por la compañía Union Carbide (EE.UU.) en 1959, con el cual era posible la separación de parafinas lineales y ramificadas. En el mismo año se comercializó un catalizador para isomerización basado en zeolita Y. En 1962, investigadores de la compañía Mobil Oil (EE.UU.) introdujeron el uso de la zeolita X como catalizador de craqueo.⁸ En 1965 Breck y Acara⁹ sintetizaron la zeolita L. Este material ha despertado recientemente un cierto interés como catalizador comercial en reacciones de conversión selectiva de hidrocarburos.¹⁰⁻¹²

Las primeras modificaciones químicas realizadas sobre zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica se realizaron en 1969 por investigadores de la compañía Grace (EE.UU.), y consistieron en un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. El material resultante poseía una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultraestable, conocida también por las siglas USY (Ultra Stable Steaming zeolite Y).

Además, se observó que su estructura era más rica en Si y que se había aumentado la acidez del material.

También por aquella época, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron las primeras síntesis de zeolitas con alto contenido en Si, como la zeolita Beta¹³ o la ZSM-5.¹⁴ A partir de entonces, la investigación se orientó hacia la obtención de materiales con mayor contenido en Si, bien desde el proceso de síntesis, o bien mediante modificaciones químicas de los materiales sintetizados. Las modificaciones químicas que se desarrollaron fueron, además del ya conocido tratamiento con vapor de agua a elevadas temperaturas,¹⁵ tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,^{16,17} con SiCl_4 a alta temperatura,^{18,19} con F_2 a baja temperatura,²⁰ etc.

Otra de las modificaciones que se realizaron sobre las zeolitas con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas fue la incorporación de algunos metales en red, como Ga, Ge, Ti, Fe, Cr, etc.

Otras aplicaciones, a destacar por el elevado consumo que representan actualmente, surgieron en 1974 al comenzar a sustituir los detergentes tipo fosfatos por la zeolita A, no contaminante, y en 1977 cuando investigadores de Union Carbide introdujeron las zeolitas para separaciones de intercambio iónico.

1.1.3 Nuevas composiciones y estructuras: zeotipos

A finales de los años 70, explorando nuevas composiciones de óxidos fuera de las ya conocidas en zeolitas y tamices moleculares de Si, investigadores de Union Carbide descubrieron una nueva familia de tamices moleculares. Revisando la tabla periódica, y basándose en los principios de la química del cristal de los óxidos conocidos, los primeros elementos que se estudiaron como cationes tetraédricos fueron el Al y el P.

Los aluminofosfatos poseen algunas propiedades estructurales similares a las de

la sílice²¹:

1. AlPO_4 es isoelectrónico con Si_2O_4 ,
2. el radio iónico²² medio entre el del Al^{3+} (0.39 Å) y el del P^{5+} (0.17 Å) es de 0.28 Å, muy próximo al radio iónico del Si^{4+} (0.26 Å)
3. óxidos tetraédricos AlPO_4 , con Al^{3+} y P^{5+} en posiciones alternadas, forman fases densas isomórficas de α - y β -cuarzo, α -, β - y γ -tridimita y α - y β -cristobalita.

Estas analogías estructurales entre AlPO_4 y SiO_2 , junto con la gran literatura existente sobre síntesis de aluminofosfatos, facilitaron el descubrimiento por Wilson y colaboradores²³⁻²⁵ en 1982 de los materiales *microporosos* de P y Al, AlPO_4 , análogos a las zeolitas, como una nueva familia de tamices moleculares.

Posteriormente, en 1984 Lok y colaboradores,^{26,27} mediante la incorporación de Si a la red de P y Al, describieron los denominados silicoaluminofosfatos, SAPO. En 1985, Messina y colaboradores²⁸ desarrollaron una serie de metalaluminofosfatos que denominaron MeAPO, análogos a los AlPO_4 descritos anteriormente pero conteniendo en su estructura P, Al y un tercer elemento de carácter metálico. Por otra parte, Lok y colaboradores²⁹ describieron en 1985 otra familia de estructuras microporosas de aluminofosfatos, que denominaron EIAPo, y que incorporaban nuevos elementos "Ei" en su estructura.

Existen un total de trece elementos diferentes de la tabla periódica que pueden ser incorporados en estructuras tipo AlPO_4 .^{27,30-41} En total, esta *nueva generación de tamices moleculares* de óxidos microporosos cristalinos comprende más de dos docenas de estructuras y unas doscientas composiciones distintas.

El nombre de estos materiales plantea un problema de nomenclatura. En la literatura se denominan frecuentemente como "zeolitas". Sin embargo, si se llaman

zeolitas simplemente por el hecho de poseer una estructura cristalina ordenada y propiedades de actuar como intercambiadores iónicos y como tamices moleculares e hidratarse reversiblemente, también habría que denominar con el mismo término a gran diversidad de compuestos que comparten esas propiedades. Por otra parte, desde el punto de vista mineralógico es inaceptable llamar zeolita a un material cuya red aniónica no esté compuesta exclusivamente de O, Si y Al. Por todo ello, y siguiendo la recomendación de Dyer,⁴² los aluminofosfatos microporosos cristalinos deberían ser llamados *zeolitos* (*zeotypes* en la literatura en inglés), y esta denominación será la que se empleará a lo largo de esta Memoria.

1.2 Zeolitas

1.2.1 Nomenclatura

Hasta la aparición de la clasificación sistemática de las zeolitas se han utilizado diversas nomenclaturas. A las primeras especies sintéticas, caracterizadas mediante diagramas de difracción de rayos-X de polvo y análisis químico, se les asignaron símbolos arbitrarios. Las primeras zeolitas sintéticas obtenidas por Milton y Breck en Union Carbide fueron designadas mediante el alfabeto latino: A, B, X, Y y L. El empleo del alfabeto griego lo introdujeron tanto Mobil Oil como Union Carbide con las denominaciones de Alfa, Beta y Omega. Otras zeolitas sintéticas que poseían una estructura análoga a la de otras zeolitas naturales se denominaron con el nombre del mineral, como, por ejemplo, faujasita, mordenita, chabazita, erionita y ofretita. En estructuras nuevas es bastante frecuente el uso de acrónimos designados por sus autores: ZSM-5, ZSM-11, ..., ZK-4 (Mobil Oil); LZ-210, AlPO₄, SAPO, MeAPO, ... (Union Carbide, UOP); ECR-1 (Exxon); y SSZ-24, ... (Chevron).

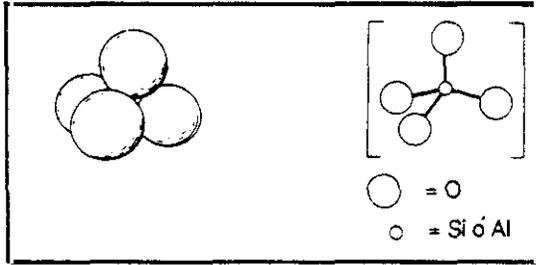
Finalmente, la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeo-

litas (International Zeolite Association Structure Commission) publicó en 1978 la primera edición del *Atlas of Zeolite Structure Types*.⁴³ En él se asigna un *código de tres letras* para un tipo estructural dado, independientemente de su composición química. De esta manera, quedan unificadas muchas estructuras análogas pero con diferente composición química; por ejemplo, FAU designa a todos los tamices moleculares con estructura tipo faujasita, como las zeolitas X, Y ó el zeotipo SAPO-37. Estos materiales, en la nomenclatura química y formulación de composiciones para zeolitas naturales y sintéticas de la IUPAC,⁴⁴ se consideran variantes o subespecies del tipo estructural FAU.

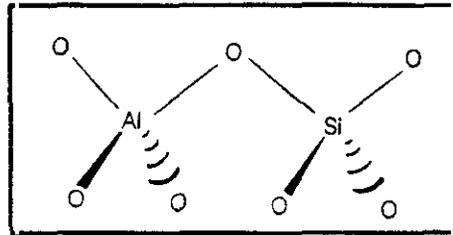
1.2.2 Características estructurales y composición

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de estructura tridimensional ordenada con canales y cavidades. Su estructura está constituida por una red tridimensional infinita formada por unidades primarias de tetraedros TO_4 como se muestra en la Figura 1.2a, donde T puede ser bien Si o bien Al, unidos entre sí compartiendo vértices como se muestra en la Figura 1.2b. La disposición de estos tetraedros a lo largo de las tres direcciones del espacio da lugar a las distintas estructuras de las zeolitas, cuya característica común más importante es la existencia de canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicos de cada estructura.

Las estructuras de las zeolitas se clasifican en mono-, bi- y tridireccionales dependiendo de que los canales se dispongan a lo largo de una, dos o las tres direcciones del espacio. El tamaño de poro de las estructuras varía entre 2.2 y 8.0 Å y el volumen de poro entre 0.18 y 0.53 cm^3/g . Según el tamaño de poro, las zeolitas se clasifican en zeolitas de poro grande (diámetro de poro entre 7 y 8 Å), medio (~ 6 Å), pequeño (~ 4 Å) y muy pequeño (≤ 3 Å). En la Tabla 1.1 se recogen la mayoría de las zeolitas de poro grande.



a



b

FIGURA 1.2
Unidades primarias de tetraedros TO_4 .

TABLA 1.1
Materiales zeolíticos de poro grande (7.0-8.0 Å).

Zeolita o zeotipo	Si/Al	Direccionalidad
<i>Tipo estructural FAU</i>		
Y	1.5-3	tridireccional
ZSM-3	1.5-2.5	tridireccional
ZSM-20	3.7-4.7	tridireccional
CSZ-1	1.5-3.5	tridireccional
CSZ-3	2.5-3.5	tridireccional
X	1-1.5	tridireccional
ZSM-2	-	tridireccional
EMC-2	3-5	tridireccional
ECR-4	3-5	tridireccional
ECR-32	3-5	tridireccional
ECR-30	3-5	tridireccional
ECM-1	3-5	tridireccional
*SAPO-37	-	tridireccional
<i>Otros</i>		
Omega	3-4	monodireccional
L	3	monodireccional
Beta	10-100	tridireccional
*Phi	2-3	monodireccional?
Mordenita	5-10	monodireccional
Ofretita	2.5	monodireccional
*SAPO-5	-	monodireccional

* Materiales estudiados en el presente trabajo

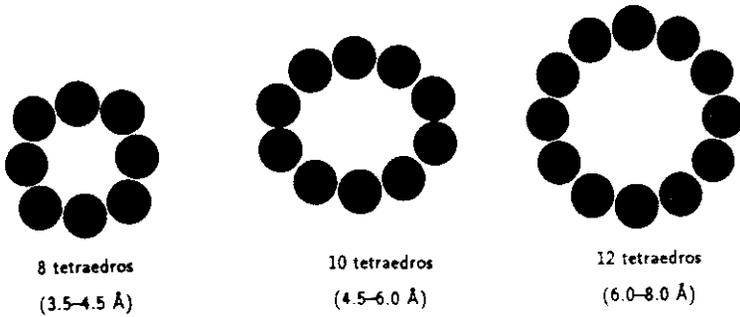


FIGURA 1.3
Ventanas y tamaños típicos de zeolitas.⁴⁶

La entrada a los canales y cavidades es a través de anillos $[T-O]_n$ conocidos como *ventanas*, donde n es el número de tetraedros de la ventana. Las dimensiones de los anillos $[T-O]_n$ dependen⁴⁵ del número de tetraedros que constituyen el anillo, limitando así el tamaño de las moléculas que pueden acceder a los canales y cavidades. En la Figura 1.3 pueden observarse algunos ejemplos típicos de ventanas y el diámetro cristalográfico libre de los mismos.

Una ilustración del efecto de tamiz molecular se muestra en la Figura 1.4, donde, como puede observarse, una molécula de *n*-octano (Figura 1.4a) pasa con facilidad a través del anillo de 8 tetraedros de una zeolita 5A, mientras que éso no es posible en el caso de la molécula ramificada de *iso*-octano (Figura 1.4b).

La presencia de Al^{3+} en coordinación tetraédrica, AlO_4 , en sustitución de Si^{4+} produce cargas negativas en la red, una por cada Al, que son neutralizadas mediante los denominados cationes de compensación de cargas o cationes de intercambio. Estos están alojados en el interior de los canales y/o cavidades de la estructura.

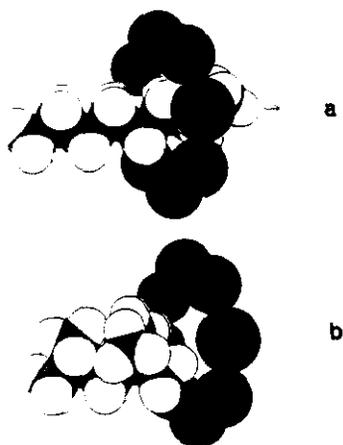
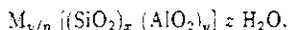


FIGURA 1.4
Ilustración del efecto de tamiz molecular.⁴⁶

TABLA 1.2
Clasificación de las zeolitas según su relación Si/Al.⁴⁶

	Relación Si/Al	Ejemplos
Baja	1 a 1.5	A, X
Intermedia	~2 a 5	erionita, chabazita, mordenita Y, L, Omega
Alta	~10 a 100	ZSM-5, Beta
Tamices moleculares de Si	∞	silicalita

siendo generalmente cationes alcalinos o alcalinotérreos. La fórmula estructural de una zeolita⁴⁴ frecuentemente se expresa mediante su celdilla unidad cristalográfica como



donde M es un catión de valencia n . x/y es la relación Si/Al, siendo $1 < x/y < \infty$. $(x + y)$ es el número de tetraedros por celdilla unidad, y z es el número de moléculas de agua adsorbidas en el interior de la estructura.

La relación Si/Al determina en gran medida las propiedades del material. En función del contenido en Si, las zeolitas se clasifican⁴⁶ en zeolitas de baja, media y alta relación Si/Al, y silicalitas (que no contienen Al en la red), como se muestra en la Tabla 1.2. La regla de restricción de Lowenstein⁴⁷ indica la no existencia de enlaces Al-O-Al, en este tipo de materiales. Esto determina que x/y sea siempre mayor o igual que 1, y que para $x/y = 1$ exista una rigurosa alternancia entre los tetraedros de Al y Si.

En un intento de simplificar la descripción y sistematización de las diversas estructuras, Meier⁴⁸ propuso un conjunto de unidades secundarias de construcción basadas en la unión de la unidad primaria de construcción TO_4 . De este modo la

estructura de las zeolitas puede visualizarse como una red de unidades secundarias de construcción ensambladas entre sí. Estas unidades se muestran en la Figura 1.5. Las unidades de construcción a su vez dan lugar a los poliedros que se muestran en la Figura 1.6, cuyo ensamblaje genera la estructura de algunas zeolitas.

Basándose en estas unidades secundarias de construcción, Meier⁴⁶ realizó la clasificación de las zeolitas que se muestra en la Tabla 1.3. Esta clasificación será de gran utilidad en el presente trabajo a lo largo del Capítulo 3, dedicado a la síntesis y caracterización de la zeolita Phi. En este Capítulo recurriremos al Grupo C₆ o Grupo de la Chabazita, constituido por zeolitas de simetría hexagonal y cuyas estructuras pueden describirse a partir de empaquetamientos de anillos de 6 tetraedros.

1.3 Zeotipos

1.3.1 Nomenclatura

Siguiendo la nomenclatura más extendida, estos tamices moleculares se denominan mediante un acrónimo y un número entero situado a la derecha del acrónimo y separado de este mediante un guión.* El acrónimo expresa la composición cualitativa del tamiz molecular y el número entero indica el tipo estructural.²⁴ Cada inicial del acrónimo, denota a cada uno de los elementos que constituyen la red de tetraedros del material. Así, por ejemplo, SAPO, representa un material cuya red de tetraedros está compuesta por Si, Al, P y O.

*Cabe destacar que en el caso del AlPO₄ se ha añadido al acrónimo el subíndice 4 para distinguirlo de AlPO, que es una marca registrada en EE.UU. de comida para perros.

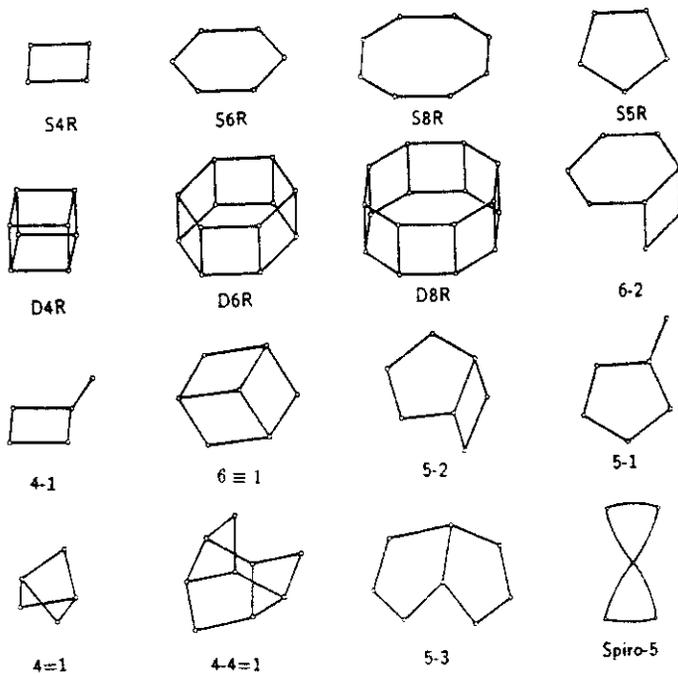


FIGURA 1.5
Unidades secundarias de construcción en zeolitas.⁴³

TABLA 1.3
Clasificación estructural de algunas zeolitas según Meier.⁴⁶

Zeolita	Zeolita
<i>Grupo de la Filipsita (C₄)</i>	<i>Grupo de la Chabazita (C₆)</i>
Filipsita	Sodalita
Gismondina	Cancrinita
Na-P	Ofretita
Merlinoita	Gmelinita
	Chabazita
<i>Grupo de la Analcima (C₄-C₄)</i>	Mazzita
Analcima	Erionita
A	Levynita
<i>Grupo de la Natrolita (C₄-T₁)</i>	<i>Grupo de la Faujasita (C₆-C₆)</i>
Natrolita	Rho
Thomsonita	Faujasita
<i>Grupo de la Mordenita (C₄-T₁)</i>	<i>Grupo de la Heulandita (C₄-C₄-T₁)</i>
Ferrierita	Heulandita
Mordenita	Estilbita
	Barretita
	<i>Grupo de la Laumontita (C₈)</i>
	Laumontita

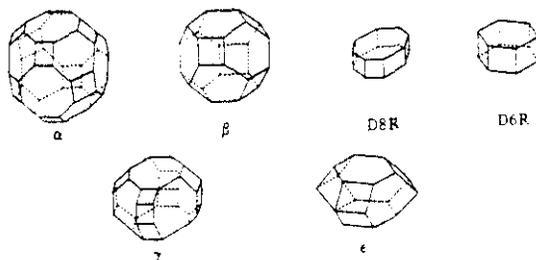
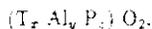


FIGURA 1.6
Algunos poliedros de coordinación en zeolitas.⁴³

En la Tabla 1.4 se resumen los distintos acrónimos utilizados¹. Un total de 13 elementos diferentes, con estado de oxidación comprendido en el intervalo entre +1 y +5 han sido incorporados como elementos T en estos materiales.

Estos materiales se clasifican en binarios, ternarios, cuaternarios, quinaros y senarios en función del número de elementos diferentes contenidos en la misma estructura.³⁷

La relación molar en óxidos de cada uno de los elementos estructurales se expresa mediante la fórmula normalizada TO_2 , propuesta por Flanigen y colaboradores³⁰:



donde, x , y y z son respectivamente las fracciones molares de cada uno de los elementos T, siendo $x + y + z = 1$. Esta fórmula aporta de manera simplificada información simultánea acerca tanto de la composición de la estructura como del

¹ Derouane y colaboradores⁴⁰ han obtenido otra serie de aluminofosfatos microporosos cristalinos patentados bajo las siglas MCM-n.

TABLA 1.4
Acrónimos de zeotipos.³⁷

Elemento T	Acrónimo	Elemento T	Acrónimo	Elemento T	Acrónimo
Si,Al,P	SAPO	Me,Al,P,Si	MeAPSO	otros elementos	
		Fe,Al,P,Si	FAPSO	Ei,Al,P	EIAPO
Me,Al,P	MeAPO	Mg,Al,P,Si	MAPSO	Ei,Al,P,Si	EIAPSO
Fe,Al,P	FAPO	Mn,Al,P,Si	MnAPSO		
Mg,Al,P	MAPO	Co,Al,P,Si	CoAPSO		
Mn,Al,P	MnAPO	Zn,Al,P,Si	ZAPSO		
Co,Al,P	CoAPO				
Zn,Al,P	ZAPO				

tipo de mecanismo de incorporación de los elementos T en las posiciones tetraédricas de la red, como se detalla en el Apartado 1.3.3.

1.3.2 Características estructurales

Los zeotipos son aluminofosfatos microporosos cristalinos de estructura tridimensional ordenada con canales y cavidades. Sus características estructurales son por lo tanto análogas a las ya comentadas para las zeolitas en el Apartado 1.2.2.

La mayoría de las estructuras cristalinas de estos tamices moleculares poseen topologías diferentes a las encontradas en el campo de las zeolitas. Como puede verse en la Tabla 1.5, hasta el presente se han encontrado 26 estructuras, de las cuales sólo 9 poseen topologías relacionadas con las descritas en zeolitas.

Cabe destacar que a esta nueva familia de tamices moleculares pertenecen las únicas estructuras formadas por anillos de más de 12 tetraedros,⁵⁰ como es el caso del VPI-5 con anillos de 18 tetraedros, o del galofosfato, GaPO₄, conteniendo anillos de 20 tetraedros.⁵¹⁻⁵³

TABLA 1.5
Estructuras típicas de zeotipos.

Estructura	Tamaño de poro (Å)	Volumen de saturación H ₂ O (cm ³ /g)
<i>Poros muy grande</i>		
VPI-5 nueva, determinada	12.5	0.35
GaPO ₄ nueva, determinada		
<i>Poros grande</i>		
5 nueva, determinada	8.0	0.31
36 nueva	8.0	0.31
37 Faujasita	8.0	0.35
40 nueva	7.0	0.33
46 nueva, determinada	7.0	0.28
<i>Poros intermedio</i>		
11 nueva, determinada	6.0	0.16
31 nueva	6.5	0.17
41 nueva	6.0	0.22
<i>Poros pequeño</i>		
14 nueva, determinada	4.0	0.19
17 Erionita	4.3	0.28
18 nueva	4.3	0.35
26 nueva	4.3	0.23
33 nueva	4.0	0.23
34 Chabazita	4.3	0.3
35 Levynita	4.3	0.3
39 nueva	4.0	0.23
42 Linde A	4.3	0.3
43 Gismondina	4.3	0.3
44 ~Chabazita	4.3	0.34
47 ~Chabazita	4.3	0.3
<i>Poros muy pequeño</i>		
16 nueva	3.0	0.3
20 Sodalita	3.0	0.24
25 nueva	3.0	0.17
28 nueva	3.0	0.21

TABLA 1 6
Enlaces en zeotipos.³⁸

Observado ^a	No probable ^b
Al-O-P	P-O-P
Si-O-Si	P-O-Si
Si-O-Al	Al-O-Al
Me-O-P	Me-O-Al
Me-O-P-O-Me	Me-O-Me

^a Enlaces que se han observado y que dan lugar a redes neutras o cargadas negativamente.

^b Enlaces no observados.

De forma análoga al caso de las zeolitas, estas estructuras se pueden clasificar en función de su tamaño de poro. Así, según queda expresado en la Tabla 1.5, se clasifican en estructuras de poro muy grande (diámetro de poro $>8 \text{ \AA}$), grande ($7-8 \text{ \AA}$), intermedio ($\sim 6 \text{ \AA}$), pequeño ($\sim 4 \text{ \AA}$) y muy pequeño ($\leq 3 \text{ \AA}$). El volumen de poro de saturación de agua varía entre 0.16 y $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$, comparable al característico de las zeolitas. En la Tabla 1.1 se recogen los zeotipos de poro grande que se estudian en este trabajo.

La familia de tamices moleculares AlPO_4 son compuestos estequiométricos de P, Al y O, con una relación $\text{P}/\text{Al} = 1.0$, existiendo una estricta alternancia de átomos de P y Al, de manera que no existen enlaces Al-O-Al ni P-O-P. En el caso de SAPO tampoco se han observado enlaces P-O-Si. En la Tabla 1.6, se resumen los tipos de enlace observados en estas estructuras. Así, sólo es posible la existencia de anillos de un número par de tetraedros, entre 4 y 20 tetraedros.

En la Figura 1.7 se muestra un diagrama ternario de composición en el que se indican claramente los límites composicionales de materiales con Si, Al y P en función del tipo de enlaces permitidos en estas estructuras (véase Tabla 1.6).

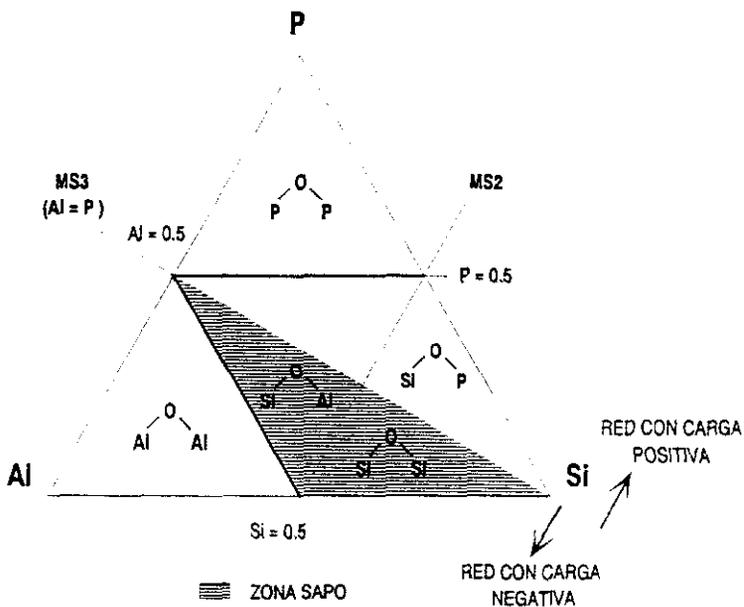


FIGURA 1.7

Diagrama ternario de composición del sistema $(\text{Si,Al,P})\text{O}_2$. La zona sombreada indica el dominio de composición SAPO.

TABLA 1.7
Relación de radios iónicos y distancias T-O.³⁸

Elemento T	Distancia T-O (Å)	Relación de radios
B ³⁺	1.47	0.20
P ⁵⁺	1.53	0.25
Si ⁴⁺	1.62	0.33
Be ²⁺	1.63	0.34
As ⁵⁺	1.70	0.40
Al ³⁺	1.75	0.43
Ge ⁴⁺	1.75	0.43
Ti ⁴⁺	1.78	0.46
Ga ³⁺	1.83	0.50
Fe ³⁺	1.85	0.51
Mg ²⁺	1.93	0.58
Co ²⁺	1.94	0.59
Li ¹⁺	1.95	0.60
Zn ²⁺	1.96	0.60
Fe ²⁺	1.99	0.63
Mn ²⁺	2.02	0.66

Algunos de los elementos incorporados en la red de los aluminofosfatos poseen un radio iónico relativo al oxígeno y distancias T-O inconsistentes con los conceptos de la química del cristal aceptados para una coordinación tetraédrica.³⁸ En la Tabla 1.7 se resumen estos valores, basados en el concepto de radio iónico de Shannon²² y un radio iónico del oxígeno de 1.22 Å. Se ha sugerido³⁰ que la viabilidad de la incorporación de estos elementos puede ser debida a la flexibilidad de la red microporosa y a las interacciones estabilizantes de la red con moléculas orgánicas. Debe advertirse que el concepto de radio iónico fue desarrollado para estructuras densas basadas en empaquetamientos compactos de esferas, y en principio, podría

TABLA 1.8
Estructuras y composiciones de algunos zeotipos binarios, ternarios y
cuaternarios.^{30,37}

Tipo de estructura	AlPO ₄	SAPO	MeAPO	(metal Me)	MeAPSO	(metal Me)
<i>Poros grande</i>						
5	•	•	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
36	—	—	•	(Co, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Mg, Mn, Zn)
37	—	•	—		—	
40	—	•	—		—	
46	—	—	—		•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
<i>Poros intermedio</i>						
11	•	•	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
31	•	•	—		•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
41	—	•	—		—	
<i>Poros pequeño</i>						
14	•	—	•	(Mg, Zn)	—	
17	•	•	•	(Co, Fe, Mg)	•	(Co)
34	—	•	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
44	—	•	•	(Co, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)
47	—	—	•	(Co, Mg, Mn, Zn)	•	(Co, Mg, Mn, Zn)
<i>Poros muy pequeño</i>						
20	•	•	•	(Mg)	•	(Co, Fe, Mg, Mn, Zn)

no ser directamente aplicable al caso de sólidos de estructuras microporosas.

1.3.3 Composición y mecanismos de sustitución

En las Tablas 1.8 y 1.9 se resumen algunos zeotipos de composiciones binaria, ternaria y cuaternaria junto con las diferentes estructuras en las que cristalizan.

En el caso de SAPO, su composición se puede considerar en términos de incorporación de Si a una hipotética red de AlPO₄. Análogamente, en MeAPO y MeAPSO, su composición se puede interpretar como una incorporación de los cationes metálicos Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ o Zn²⁺ a una hipotética red de

TABLA 1.9
Estructuras y composiciones de algunos EIAP0 y EIAPSO.^{30,37}

Tipo de estructura	EIAP0 elementos	EIAPSO elementos
<i>Por0 grande</i>		
5	Be, Ga, Ge, Li, Ti	Be, Ga, Ti
36	Be, Ga	-
<i>Por0 intermedio</i>		
11	As, Be, Ti	As, Ge, Ti
41	-	B
<i>Por0 peque1o</i>		
17	Ga, Ge	-
18	As, Ga, Ge, Ti	-
34	Be, Li	As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti
35	-	As, B, Ge, Ti
<i>Por0 muy peque1o</i>		
20	Be, Ga, Ge, Li, Ti	Be, Ga

AlPO_4 . En general, en estos sistemas ternarios o cuaternarios, el mecanismo de incorporación se puede obtener a través de la fórmula TO_2 .

La incorporación puede producirse vía tres mecanismos diferentes²⁶:

1. Mecanismo MS1: introducción de 1 átomo en una hipotética posición de Al.
2. Mecanismo MS2: introducción de 1 átomo en una hipotética posición de P.
3. Mecanismo MS3: introducción simultánea de 2 átomos iguales, uno en una hipotética posición de Al y el otro en una hipotética posición de P contigua a la anterior.

En el caso del sistema ternario SAPO, como los materiales SAPO-37 y SAPO-5 sintetizados en este trabajo, estos mecanismos están gráficamente expresados en la Figura 1.8. La carga neta resultante por átomo de Si, en cada mecanismo de sustitución, sería +1, -1 y 0 para los mecanismos MS1, MS2 y MS3 respectivamente.

Todos los estudios realizados en SAPO muestran la existencia únicamente de los mecanismos MS2 y/o MS3, los cuales dan lugar a redes con carga neta negativa compensada mediante cationes de intercambio, generando de este modo acidez potencial de tipo Brønsted en el material. Dado que no se han observado enlaces Si-O-P en estos materiales, la existencia del mecanismo MS3 exige la coexistencia del mecanismo MS2 para evitar este tipo de enlaces, es decir, en cualquier caso, la relación P/Al debe ser siempre menor que 1. Esto implica, en este caso, la formación de una *isla de Si*, o sea, una zona en la que sólo existen enlaces Si-O-Si. La carga neta negativa en SAPO es, por lo tanto, proporcional a la fracción molar de Si incorporado vía mecanismo MS2, ya que el mecanismo MS3 es un proceso electrostáticamente neutro.

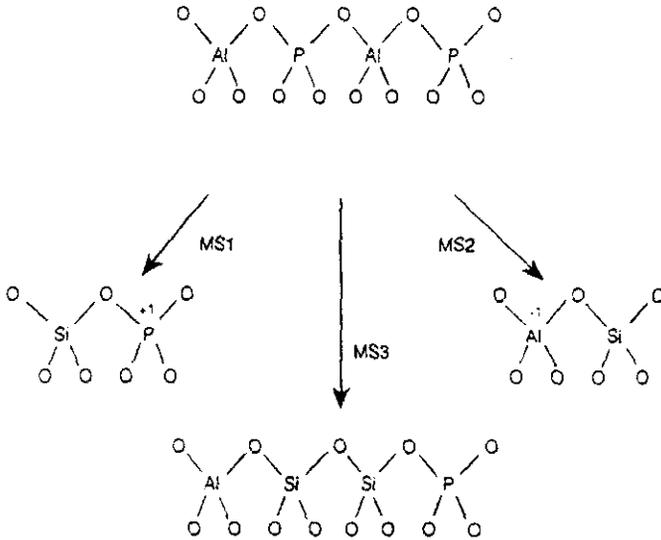


FIGURA 1.8
Mecanismos de sustitución en SAPO.

La existencia de Si incorporado vía mecanismo MS1 implicaría:

1. la formación de enlaces Si-O-P, los cuales no han sido observados en este tipo de materiales (véase Tabla 1.6);
2. la formación de una red con carga neta positiva que debería compensarse con aniones de intercambio; estos materiales serían, por lo tanto, intercambiadores aniónicos de uso potencial en catálisis básica.⁵⁴

Finalmente, conviene tener presente que en algunos SAPO, debido a heterogeneidades en la distribución del Si, pueden aparecer grandes zonas del cristal en las que sólo existen Si y Al, lo que se denominan *dominios zeolíticos*.⁵⁵

En el caso del sistema ternario MeAPO, cuando el catión metálico es divalente, la sustitución se produce vía mecanismo MS1. En este caso, la carga neta negativa de la red es proporcional a la fracción molar de catión metálico divalente incorporado.

En general, en zeotipos los posibles mecanismos de sustitución isomórfica son función del estado de oxidación del catión metálico que se incorpora siendo vía MS1 cuando es $\leq +3$, vía MS2 cuando el estado de oxidación es $+5$, y vía MS2 y/o MS3 para estados de oxidación $+4$.

En la Tabla 1.10, basada en composiciones idealizadas pero representativas, se resume toda la información que aporta la fórmula estequiométrica TO_2 :

- impurezas extrarred,
- mecanismo de incorporación en red,
- tipos de enlace T-O,
- carga de red.

El concepto TO_2 puede aplicarse también en los sistemas cuaternarios tipo MeAPSO, o en cualquier otro sistema de composición multinaria.³⁰

TABLA 1.10
 Información obtenida a partir de la estequiometría TO_2 .³⁸

	Elemento T				Carga	Información
	Me	Si	Al	P		
AlPO ₄	-	-	0.50	0.50	0.00	Al o P extrarred improbable; Al y P alternados; todos enlaces Al-O-P
	-	-	0.60	0.40	-0.20	muestra impura: Al extrarred
	-	-	0.40	0.60	+0.20	muestra impura: P extrarred
SAPO	-	0.33	0.33	0.33	0.00	Si por (Al+P) solamente; islas de Si, Si-O-Si
	-	0.15	0.50	0.35	-0.15	Si por P solamente
	-	0.14	0.45	0.41	-0.04	Si por (Al+P) y Si por P
	-	0.10	0.40	0.50	+0.10	P-O-Si improbable; P extrarred
MeAPO	0.08	-	0.42	0.50	-0.08	Me por Al; enlaces Me-O-P
	0.20	-	0.30	0.50	-0.20	Me por Al; Me-O-P-O-Me
	0.12	-	0.40	0.48	-0.16	algo de Me extrarred
<i>Zeolitas</i>						
A	-	0.50	0.50	-	-0.50	
X	-	0.56	0.44	-	-0.44	
Y	-	0.71	0.29	-	-0.29	
Mordenita	-	0.83	0.17	-	-0.17	
ZSM-5	-	0.96	0.04	-	-0.04	

1.3.4 Estructuras

Dado el elevado número de estructuras existente,⁴³ a continuación se describen únicamente los tipos estructurales que se estudian en este trabajo: FAU y AFI, correspondientes a los tamices moleculares SAPO-37 y SAPO-5, respectivamente.

El tipo estructural FAU ha sido seleccionado como material de estudio en el presente trabajo debido a su estructura de poro grande y a sus propiedades catalíticas. Del gran interés que despierta este tipo estructural puede dar idea el número de publicaciones sobre el mismo aparecidos en la revista *Zeolites*: entre los trabajos publicados desde 1981 hasta la fecha sobre las 18 zeolitas existentes con anillos de 12 tetraedros, el 70% corresponden al tipo estructural FAU.⁵⁶ En el caso de la subespecie SAPO-37, la diferencia de composición con las convencionales zeolitas X e Y aporta nuevas propiedades de potencial interés en catálisis.

El tipo estructural AFI se ha seleccionado como material de estudio para este trabajo debido, por un lado, a su estructura de poro grande, y por otro, a la gran versatilidad que muestra su sistema de síntesis, lo cual ha permitido estudiar nuevas alternativas de síntesis en esta familia de tamices moleculares.

1.3.4.1 Tipo estructural FAU

El tamiz molecular SAPO-37, posee una estructura isomorfa con la del mineral faujasita.²⁶ La faujasita cristaliza en el sistema cúbico y su estructura pertenece al grupo espacial de simetría $Fd\bar{3}m$. La celdilla unidad del mineral faujasita^{57,58} viene definida por el parámetro $a = 24.7 \text{ \AA}$. La fórmula de su celdilla unidad típica viene dada por la expresión



La densidad de la red es de $12.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

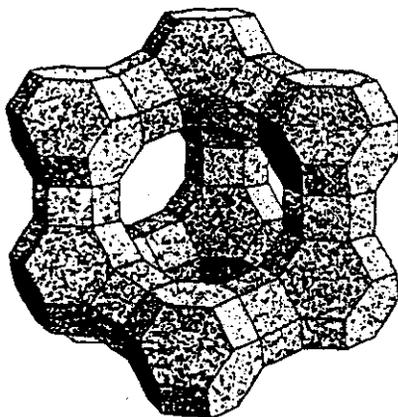


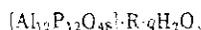
FIGURA 1.9

Disposición de las unidades sodalita dando lugar a la supercavidad.⁴⁶

Su estructura está formada por anillos de 4 y 6 tetraedros dispuestos de manera que dan lugar a octaedros truncados, unidad *geométrica denominada sodalita o β cavidad* (véase Figura 1.6). La unidad sodalita está formada por 24 tetraedros y posee un diámetro de ventana de 2.6 Å y un diámetro de poro interno de 0.6 Å.⁴⁹ La unión de las unidades sodalita entre sí a través de anillos de 6 tetraedros, a lo largo de las tres direcciones del espacio, da lugar a un sistema de canales tridireccional con un diámetro de poro de 7.4 Å interconectados entre sí, formando en su intersección una supercavidad de 12 Å de diámetro, la cual se muestra en la Figura 1.9. Los canales están constituidos por anillos de 12 tetraedros. Así, su celdilla unidad comprende 192 elementos T y 384 átomos de O que dan lugar a 8 unidades sodalita y 8 supercavidades.

1.3.4.2 Tipo estructural AFI

El $\text{AlPO}_4\text{-5}$ fue el primer tamiz molecular tipo AlPO_4 sintetizado.²⁴ Su diagrama de difracción de rayos-X se indexa en el sistema hexagonal. Su celdilla unidad⁶⁰ viene definida por los parámetros $a = 13.72 \text{ \AA}$ y $c = 8.47 \text{ \AA}$. Su estructura pertenece al grupo espacial de simetría $P6cc$ y la fórmula de su celdilla unidad viene dada por la expresión



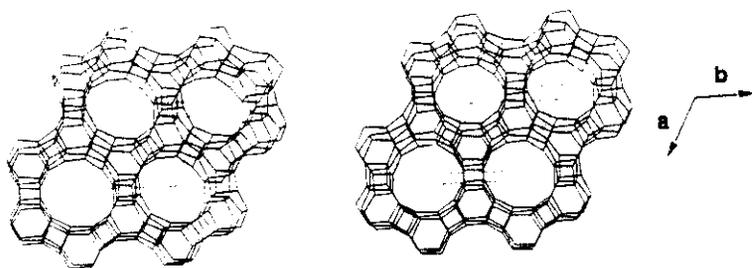
siendo $\text{R} = (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$. La densidad de red es de $17.5 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. Como puede verse en la Figura 1.10a, su estructura está formada por anillos de 4 y 6 tetraedros alternados entre sí y superpuestos a lo largo del eje c , dando lugar a un canal unidireccional a lo largo del mismo, constituido por un anillo circular de 12 tetraedros con un diámetro de poro de 7.3 \AA (véase Figura 1.10b).

1.4 Síntesis de zeolitas y zeotipos

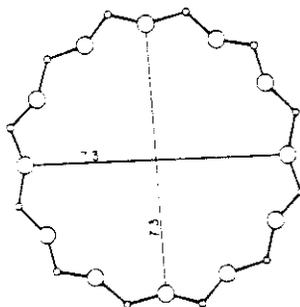
1.4.1 Evolución de los métodos de preparación

1.4.1.1 Métodos pioneros de síntesis. Zeolitas con estructuras cerradas

Los métodos hidrotermales pioneros empleados a mitad del siglo XIX tenían como objetivo la reproducción en el laboratorio de las especies minerales. Los sistemas utilizados eran medios básicos acuosos conteniendo las fuentes de Si y Al; las fuentes de estos elementos eran generalmente otros minerales. Las síntesis se realizaban a temperaturas entre 423 K y 473 K y con presión autógena. Así se obtuvieron estructuras relativamente cerradas, como la analcima.



A



B

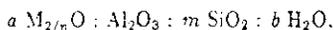
FIGURA 1.10
Tipo estructural AFI.⁴³

1.4.1.2 Primera generación de zeolitas (baja relación Si/Al). Empleo de cationes alcalinos y alcalinotérreos

Milton^{61,62} descubrió un método de síntesis que permitió obtener materiales con gran capacidad de adsorción y estructuras suficientemente abiertas como para poder ser empleadas como adsorbentes selectivos. El método consistía en la preparación de geles reactivos de aluminosilicato, obtenidos mediante coprecipitación de soluciones alcalinas de silicatos y aluminatos ($\text{pH} \geq 13$). Las temperaturas de cristalización, entre 353 K y 423 K, eran más bajas que en el método anterior.

Posteriormente se introdujo el empleo de las sílices amorfas, como el Lúdox o el Aerosil, lo que permitió variar la relación Si/Al sin variar el pH inicial del medio de síntesis.

Paralelamente, Barrer realizó un trabajo sistemático de síntesis a partir de composiciones del sistema



variando los parámetros a , m y b , y donde M^{n+} , adicionado en forma de hidróxido, era Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , etc. El intervalo de temperaturas de cristalización estudiadas fue entre 333 K y 723 K. El estudio de la variación de todos los parámetros de síntesis realizados sobre este tipo de sistemas está extensamente descrito en la bibliografía.^{3,63} Con este método de síntesis se obtuvieron cerca de un centenar de zeolitas diferentes, de las cuales un 40% tenían estructuras análogas a las de algunas zeolitas naturales. Así, por ejemplo, entre las zeolitas obtenidas se pueden citar la zeolita A, X, Y, L, mordenita, erionita y ofretita. La relación Si/Al de estos materiales era siempre menor o igual a 5.

1.4.1.3 Período de transición. Empleo del catión tetrametilamonio

En 1961, Barrer y Denny,⁶⁴ Kerr y Kokotailo⁶⁵ reemplazaron las bases minerales por hidróxido de tetrametilamonio, observándose un aumento de la relación Si/Al en los materiales así obtenidos.⁶⁶ Estos resultados son fácilmente explicables, ya que el mayor tamaño del catión tetrametilamonio comparado con los cationes alcalinos obliga a alojar un menor número de cationes en las cavidades de las zeolitas, quedando, de este modo, limitado el número total de Al en la estructura.

1.4.1.4 Segunda generación de zeolitas (alta relación Si/Al). Empleo de sales de amonio cuaternario

Mediante el empleo de bases de amonio cuaternario de cadena algo más larga como el hidróxido de tetraetilamonio o tetrapropilamonio, se logró superar el límite de la relación Si/Al obtenido en los materiales anteriormente preparados. Así, se obtuvieron zeolitas con nuevas estructuras y mayores relaciones Si/Al como la zeolita Beta¹³ o la ZSM-5.¹⁴ El progreso continuó con la síntesis de un numeroso grupo de nuevas zeolitas de alta relación Si/Al,⁶⁷ hasta la obtención en 1977^{68,69} de las denominadas silicalitas, las cuales no contienen Al en la red. La ausencia de cationes compensadores de carga confiere a estas zeolitas nuevas propiedades, como la elevada hidrofobicidad de su superficie interna.

En el caso de los materiales de la familia faujasita, se han realizado progresos al sustituir en la síntesis los iones Na^+ , directores de la estructura, por cationes tetraetilamonio, o más recientemente, éteres corona, logrando aumentar la relación Si/Al desde 3 hasta 5.⁷⁰⁻⁷⁸

El empleo de éteres corona^{70,71} ha dado lugar al descubrimiento de dos materiales muy interesantes, los miembros extremos FAU y BSS de la familia faujasita con alto contenido en silicio (Si/Al \approx 5). A pesar de que estas síntesis hasta el momento sólo

pueden tener interés académico, debido al elevado coste de los éteres corona, su importancia estriba en mostrar el enorme potencial todavía disponible en el campo de la síntesis de la faujasita.

1.4.1.5 Nuevas composiciones

1.4.1.5.1 Zeolitas sustituidas. Los primeros intentos de sustituciones isomórficas en zeolitas se remontan a 1952 cuando Goldsmith⁷⁹ logró reemplazar Al por Ga. Posteriormente, en 1959 Barrer y colaboradores⁸⁰ estudiaron la cristalización hidrotermal de geles básicos conteniendo los pares (Ge,Al), (Si,Ga) y (Ge,Ga). También es posible la incorporación de otros elementos en red como, por ejemplo, berilio,^{81,82} boro,⁸³ titanio,⁸⁴ etc.

1.4.1.5.2 Zeotipos. La extensa literatura existente sobre la síntesis hidrotermal de fases densas de AlPO_4 y la similitud estructural con los polimorfos de SiO_2 (cuarzo, cristobalita y tridimita), facilitó la investigación de tamices moleculares en este tipo de compuestos.

La síntesis hidrotermal de la berlinita (AlPO_4 polimorfo del cuarzo) generalmente se realiza en medios bastante ácidos (exceso de H_3PO_4) y a temperaturas mayores de 423 K. En condiciones más suaves de temperatura (~ 373 K) se obtienen varios hidratos: $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en su forma de variscita y metavariscita, y otros seis hidratos de composiciones variables denominados H1, H2, ..., H6.⁸⁵ Estos hidratos se transforman fácilmente en fases densas de AlPO_4 mediante calcinaciones a temperaturas inferiores a 873 K.

El empleo de aminas y/o sales de amonio cuaternario en estos medios de síntesis hidrotermal permitió a investigadores de Union Carbide^{23,24} en 1982 la síntesis de la nueva familia de materiales microporosos de P y Al, AlPO_4 . Posteriormente,

las sustituciones isomórficas en estos materiales dieron lugar a los silicoaluminofosfatos microporosos, SAPO,^{26,27} y las series de compuestos microporosos MeAPO²⁸ y EIAPO,²⁹ ya descritos en el Apartado 1.3.3.

1.4.1.6 Nuevas alternativas de síntesis

1.4.1.6.1 Empleo de iones F⁻. Guth y colaboradores⁸⁶ desarrollaron en 1986 una nueva ruta para la síntesis de zeolitas con alto contenido en Si, y posteriormente para zeotipos^{87,88} mediante el empleo de F⁻ como agente mineralizante, en sustitución del clásico OH⁻. El pH de síntesis en este método es inferior al del método convencional de síntesis alcalino,^{3,63,89} lo que permite trabajar con cationes metálicos, difícilmente solubles en medio alcalino. Por otra parte, los cationes NH₄⁺ son estables en disolución por lo que es posible obtener directamente la forma amónica del material zeolítico, evitando de este modo los tediosos intercambios iónicos.⁷⁷ En estas condiciones se tiene un número menor de fases metaestables, por lo que la cristalización es más regular, y se obtienen cristales mayores con menor número de defectos.⁹⁰

En resumen, este método de síntesis conlleva la preparación de disoluciones menos reactivas que los geles convencionales, lo que lo convierte en una ruta alternativa de síntesis cuando quiera evitarse el uso de geles muy reactivos.

1.4.1.6.2 Empleo de medio no acuoso. Hasta la fecha, sólo existen algunos ejemplos en la literatura, bastante recientes, de síntesis de zeolitas⁹¹⁻⁹³ y zeotipos,⁹⁴ en los que se emplean alcoholes como único medio de síntesis, pero este tipo de sistemas todavía no ha sido suficientemente estudiado. Por otra parte, el empleo de mezclas H₂O/alcohol ha sido más estudiado, en especial, en el caso de la zeolita ZSM-5.⁹⁵

1.4.2 Fenomenología de la síntesis hidrotermal

Las zeolitas sintéticas cristalizan de sistemas multicomponentes y en condiciones de *no equilibrio*, es decir, a partir de *fases metaestables*. Si la fase metaestable se aísla de las aguas madres, ésta puede permanecer como tal indefinidamente. El tipo de estructura zeolítica que cristaliza a partir de una mezcla de reacción dada viene determinada por la naturaleza de los materiales de partida, los factores que afectan a la nucleación y el tiempo de cristalización.

La cristalización de zeolitas es consistente con el principio de simplicidad de Goldsmíth⁹⁶ que relaciona la facilidad de cristalización con la *simplicidad estructural*. Según la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas,³ aparece en primer lugar una fase metaestable, de gran simplicidad estructural y con un elevado desorden, que posteriormente será reemplazada por fases más complejas y ordenadas.

Por lo tanto, paralelamente al aspecto termodinámico, en la síntesis hidrotermal de materiales zeolíticos hay que tener en cuenta factores cinéticos. El crecimiento de cristales zeolíticos requiere en primer lugar la formación de un núcleo, lo que constituye la etapa de *nucleación*. El periodo de tiempo que se requiere para el inicio de la nucleación es el denominado *periodo de inducción* (véase Figura 1.11), que está aun poco estudiado. Un núcleo o germen se denomina viable cuando alcanza un determinado *tamaño crítico*, a partir del cual tiene lugar el proceso de *crecimiento del cristal*.⁹⁷ Tanto el proceso de nucleación como el proceso de crecimiento del cristal son altamente sensibles a las condiciones de síntesis.

En el proceso de cristalización existe un cierto periodo de tiempo en el cual la nucleación y el crecimiento de los cristales son simultáneos y competitivos, ya que ambos consumen las especies químicas nutrientes existentes en la mezcla de reacción.⁶³ Así, a medida que los cristales crecen disminuyen las especies precursoras disponibles para la nucleación. De este modo, la velocidad de nucleación alcanza un

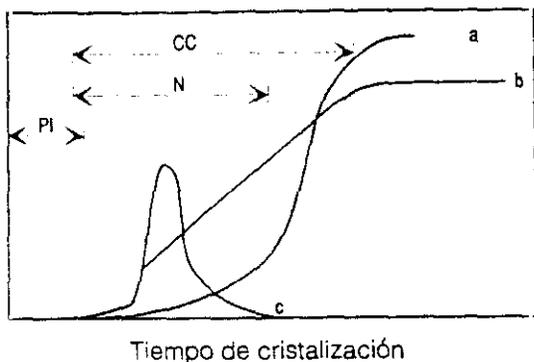


FIGURA 1.11

Cristalización típica de la síntesis hidrotermal de zeolitas. Rendimiento de la reacción (curva a); Velocidad de crecimiento (curva b); Velocidad de nucleación (curva c). PI: periodo de inducción; CC: crecimiento del cristal; N: nucleación.

valor máximo y posteriormente disminuye, como se muestra en la Figura 1.11. Para la velocidad de nucleación se han propuesto ecuaciones del tipo

$$\frac{dN}{dt} = At^n \exp(-t^p),$$

donde N es el número de núcleos formados para un determinado tiempo t de cristalización y A , n y p constantes.⁶³

Zdhanov y Samulevich⁹⁸ han desarrollado un método para el estudio de la nucleación y crecimiento del cristal para la zeolita NaX, a partir de la interpretación de las curvas sigmoideas de rendimiento cristalino. Este método se basa únicamente en medidas experimentales de la distribución de tamaño de cristal en el material final y en medidas de la velocidad de crecimiento suponiendo que es constante e independiente del tamaño de cristal. De esta manera es posible determinar la curva de velocidad de nucleación. Este método se emplea en el Capítulo 4 de la presente

Memoria para calcular la velocidad de nucleación del SAPO-37.

La competencia entre los procesos de nucleación y crecimiento controla la distribución final del tamaño de cristal, siendo más estrecha cuanto mayor sea la velocidad de nucleación: por otra parte, el tamaño final del cristal está relacionado con el número total de núcleos viables formados durante el proceso de nucleación siendo inversamente proporcional a éstos.

1.4.3 Mecanismos de cristalización

La formación de materiales zeolíticos tiene lugar en un medio complejo conteniendo al menos inicialmente una fase sólida y una fase líquida. El caso más frecuente es la cristalización de un gel. En la literatura se han propuesto dos posibles mecanismos de cristalización para estos sistemas.⁷⁷

Un primer mecanismo, propuesto por Breck y colaboradores, consiste en la reorganización progresiva de la fase sólida del gel sin que exista participación directa de la fase líquida en el proceso. Este mecanismo se referirá en el presente trabajo como *mecanismo de reestructuración del gel*. Esta hipótesis se basa en la ausencia de cambios en la composición química de la fase sólida del gel a lo largo de la cristalización.

Un segundo mecanismo de formación, propuesto por Barrer y colaboradores, supone que la formación de los cristales tiene lugar en la fase líquida, siendo la aparición de gérmenes cristalinos y su posterior crecimiento el resultado de las reacciones de condensación entre las especies precursoras presentes en la disolución. La reposición de las especies nutrientes consumidas en la nucleación y el crecimiento del cristal se realiza mediante disolución de la fase sólida del gel, aportando de este modo los reactivos químicos necesarios para el proceso. Este mecanismo se denominará en el presente trabajo *mecanismo de transporte en fase líquida*.

1.4.4 Parámetros que afectan a la síntesis

En la literatura existen excelentes revisiones sobre síntesis de zeolitas.⁹⁹⁻¹⁰⁷ La preparación de este tipo de materiales, como se verá a lo largo de esta Memoria, conlleva tres pasos fundamentales:

1. óptima preparación de un gel que contiene todos los elementos químicos necesarios.
2. proceso de reacción de este gel en condiciones hidrotermales (presión autógena y temperaturas comprendidas entre 323 K y 573 K), estáticas o dinámicas,
3. proceso de aislamiento del material cristalino obtenido.

Entre los elementos necesarios que deben estar presentes en el gel, cabe destacar:

- la fuente de los elementos que ocupan las posiciones tetraédricas de la red, que a partir de ahora y a lo largo de esta Memoria denominaremos como *elementos T*.
- un agente mineralizante o movilizante, como los aniones OH^- ,⁶³ ó F^- ,⁹⁰
- un catión inorgánico, generalmente alcalino ó alcalinotérreo⁶³ o un compuesto orgánico¹⁰⁸ que denominaremos *template*²
- cationes orgánicos o inorgánicos compensadores de cargas.

Los agentes mineralizantes transfieren los elementos T a través de la solución. El template organiza los tetraedros de los óxidos alrededor de sí mismo con una geometría específica dando lugar a una estructura particular.¹⁰⁰ Este proceso puede

²Se ha decidido utilizar el término inglés *template* por no encontrar satisfactorias ninguna de sus posibles traducciones al castellano: *plantilla*, *molde*, *promotor* o *patrón*.

producirse tanto durante el período de germinación como durante el período de multiplicación. Debido a esta importante función, el *template* se denomina a veces como *agente director* de la estructura. Además de este efecto estérico, el *template* puede ejercer también un efecto a nivel del aumento de la parte de la carga de la red.

Como ya se mencionó anteriormente, las zeolitas contienen espacios ocultos en sus canales y las cavidades, tales como cavidades hexágonas o heptágónicas y los miembros neutros.⁵⁹ No es posible sintetizar zeolitas con los tipos de tales huecos. Las interacciones entre la red y las especies ocultas en la red son de gran importancia ya que reducen la entalpía estándar de formación del sólido cristal del 10^{10} a 10^{11} . Esta interacción puede ser fuerte como en el caso de zeolitas con cationes inorgánicos compensando la carga negativa de la red, o débil como en el caso de moléculas neutras o pares iónicos que ocupan el volumen vacío de la estructura.

Los principales parámetros que afectan a la síntesis de zeolitas y zeolitos son⁶⁰:

1. naturaleza de los reactivos

- fuente de los reactivos
- modo de reacción
- naturaleza y tamaño de los catalizadores orgánicos
- aditivos diversos

2. composición del gel

3. método de preparación del gel

4. pH

5. naturaleza del reactor

6. envejecimiento

7. siembra.
8. temperatura de cristalización,
9. presión,
10. agitación.
11. tiempo de cristalización.

A continuación se describe cómo influyen los distintos parámetros de síntesis.

1.4.4.1 Naturaleza de los reactivos

Las fuentes de Si, Al, P y, opcionalmente, Me o El, influyen notablemente en los productos obtenidos. A continuación se describen las fuentes más usadas en la literatura para los distintos elementos.

1.4.4.1.1 Silicio. En la preparación de este tipo de materiales puede emplearse cualquiera de las fuentes típicas de Si como silicatos, sílice coloidal, sílice micronizada, alcóxidos de silicio, etc., evitando en zeotipos las fuentes como los silicatos que introducen cationes alcalinos o alcalinotérreos.

1.4.4.1.2 Aluminio. Para la síntesis de zeolitas se pueden utilizar todas las fuentes de Al posibles, como alúmina, aluminatos, aluminio metálico, alcóxidos de Al, hidróxidos y sales de Al, etc.

En zeotipos, las fuentes más estudiadas son la pseudoboehmita y los alcóxidos de Al, ya que no introducen otros cationes que pueden interferir en el control del pH y en la nucleación. La velocidad de hidrólisis de los alcóxidos es alta, dando lugar a una forma muy reactiva de aluminio. El empleo de alcóxidos introduce un alcohol en el medio de síntesis, el cual, si se requiere, puede ser eliminado fácilmente

mediante evaporación. Otros compuestos de Al como, por ejemplo, la gibsita, son menos reactivos y tienden a formar fases densas.

1.4.4.1.3 Silicio-Aluminio. En síntesis de zeolitas pueden emplearse otros minerales o zeolitas como fuente mixta de Si y Al.

1.4.4.1.4 Fósforo. La fuente más utilizada es el ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , el cual suministra la forma monomérica de PO_4 . El empleo de alcóxidos de P como, por ejemplo, el trietilfosfato, es muy poco frecuente. Las fuentes típicas solubles en agua, como fosfatos inorgánicos, no son recomendables ya que introducen altas concentraciones de NH_4^+ o metales alcalinos/alcalinotérreos, los cuales producen interferencia en la nucleación o reducen la estabilidad del producto final.

1.4.4.1.5 Fósforo-Aluminio. Aluminofosfatos cristalinos como la metavariscita u otros hidratos como $AlPO_4 \cdot 1.67H_2O$ (H3) pueden servir como fuentes mixtas de P y Al para síntesis de zeolitos.

1.4.4.1.6 Me o El. En general pueden adicionarse en forma de sales solubles en agua o en forma de metales u óxidos metálicos. En síntesis de zeolitos, mediante la disolución de los óxidos en H_2PO_4 , se forman las sales correspondientes in situ.

1.4.4.1.7 Disolvente. El más utilizado es el agua. Cuando se emplean alcóxidos como fuente de algunos elementos pueden existir también cantidades apreciables de alcohol. Estos alcoholes actúan como co-solventes y pueden ser o no miscibles con el agua. Derouane y colaboradores^{49,111,112} han utilizado un sistema de cristalización bifásico agua/*n*-hexanol para la síntesis de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos (MCM-n). En el presente trabajo se ha desarrollado un sistema

de cristalización de este tipo para la obtención de SAPO-5, como se describe en el Capítulo 5 de esta Memoria.

1.4.4.1.8 Template. En síntesis de zeolitas pueden utilizarse como templates^{97,106} tanto cationes inorgánicos, en general alcalino o alcalinotérreos, como compuestos orgánicos diversos: sales de amonio cuaternario, aminas, alcoholes, etc.

Para la síntesis de zeotipos se han descrito del orden de un centenar de templates orgánicos diferentes.¹⁰⁰ La naturaleza de estos compuestos es bastante diversa: aminas primarias, secundarias, terciarias, cíclicas, y sales de amonio cuaternario. Es de destacar que debe excluirse el empleo de nitratos en la síntesis de zeotipos, ya que se ha detectado la formación de nitrosaminas (compuestos fuertemente cancerígenos), especialmente cuando se utilizan como templates aminas secundarias.¹¹³

La especificidad template/estructura varía ampliamente. Así, en zeotipos, se ha definido una escala arbitraria basada en el número de templates que dan lugar a la formación de una misma estructura. Según esta escala las estructuras pueden clasificarse como de alta, media o baja especificidad, según que una misma estructura se pueda sintetizar con sólo 1 ó 2 templates, entre 3 y 10, ó más de 10, respectivamente. En la Tabla 1.11 se recogen las estructuras más importantes junto con sus templates más característicos, así como su clasificación según esta escala de especificidad. La estructura (tipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$) es la menos específica ya que puede sintetizarse con al menos 25 templates diferentes. La mayoría de estos están resumidos en la Figura 1.12. Cabe destacar que dos de las estructuras con menor especificidad al template, las estructuras tipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y $\text{AlPO}_4\text{-11}$, contienen canales monodireccionales y no lobulados, los cuales imponen la mínima restricción en cuanto a forma y tamaño del template. Por otra parte, en la Tabla 1.12 se recogen algunos templates que dan lugar a la formación de más de una estructura.

TABLA 1.11

Especificidad template/estructura en zeotipos. Entre paréntesis se indica el número de templates diferentes con los que puede obtenerse la estructura.³⁸

Tipo de estructura	Template típico	Especificidad
<i>Poros grandes</i>		
5	tripropilamina	baja (> 25)
36	tripropilamina	alta (2)
37	TMA ⁺ + TPA ⁺	alta (1)
46	dipropilamina	alta (1)
50	dipropilamina	alta (1)
<i>Poros intermedios</i>		
11	<i>i</i> -propilamina	media (> 7)
31	dipropilamina	alta (2)
41	dipropilamina	alta (2)
<i>Poros pequeños</i>		
18	TEA ⁺	alta (1)
34	TEA ⁺	media (3)
44	ciclohexilamina	alta (1)
<i>Poros muy pequeños</i>		
20	TMA ⁺	media (3)

TABLA 1.12

Templates que dan lugar a más de una estructura en zeotipos.³⁸

Template	Tipo de estructura
Dipropilamina	11.31.39.41.43.46.50
Tetraetilamonio	5.18.34
Tripropilamina	5.36
N,N-dietiletanolamina	5.47

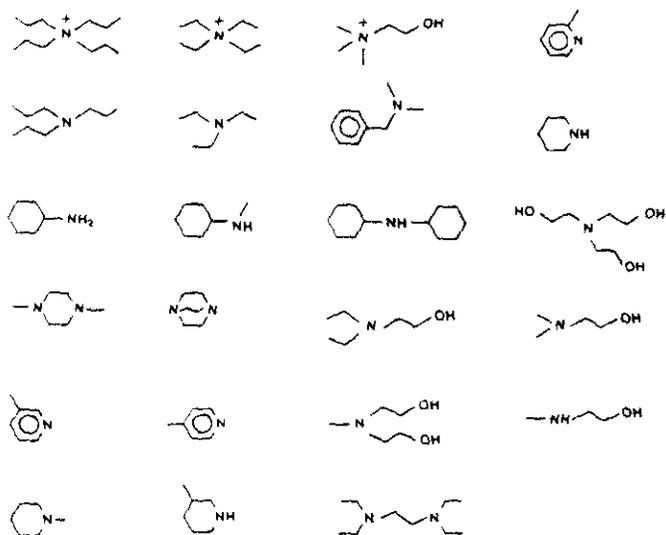


FIGURA 1.12
Algunos templates del $AlPO_4-5$.²³

En la síntesis de estos tamices moleculares pueden emplearse también mezclas de dos o más templates. Estas mezclas pueden producir 3 tipos de efectos:

1. la formación más de un producto.
2. la formación de una fase única como producto final, controlada en este caso por el template con efecto más específico. La función del resto de las especies template sería, única y exclusivamente, de control del pH,
3. la formación de una sóla fase como producto final, pero en este caso controlada simultáneamente por ambos templates. Este tipo de síntesis, como la del SAPO-37 que se describe en el Capítulo 4 de esta Memoria, requiere una estrecha relación de concentraciones entre ambos templates.

Como ya se vio en el Apartado 1.4.4, además del efecto "director de la estructura" y de la ocupación de su volumen vacío, el template juega también un importante papel en la compensación de deficiencia de carga en la red, como ocurre en el caso de zeolitas, SAPO, MeAPO, MeAPSO, etc. Sin embargo, en compuestos tipo silicalitas o AlPO_4 , que forman redes neutras, la carga del template, si existe, debe compensarse con especies aniónicas extrarred, en general grupos OH^- . Este efecto se ha comprobado, por ejemplo, en el caso de $\text{AlPO}_4\text{-5}^{60}$ ó $\text{AlPO}_4\text{-17}^{114}$ mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal, en los cuales ha sido detectada la presencia de grupos OH^- compensando los cationes TPA^+ o piperidina protonada.

1.4.4.2 Composición del gel

En zeolitas, conviene destacar que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel de síntesis determina tanto el tipo de estructura y composición como la cinética de cristalización. En general la cristalización de zeolitas permite trabajar con sistemas mucho más diluidos que en el caso de zeotipos.

TABLA 1.13
Composición típica del gel de síntesis para distintos zeotipos, donde *R* representa el template.²⁵

Zeotipo	Composición del gel
AlPO ₄	1.0 R : Al ₂ O ₃ : (1 ± 0.2) P ₂ O ₅ : 40 H ₂ O
SAPO	1.0 R : 0.6 SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : 40 H ₂ O
MeAPO	1.0 R : 0.4 MeO _n : 0.8 Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : 40 H ₂ O

Para el caso de zeotipos, en la Tabla 1.13 se muestran las composiciones típicas de los geles de síntesis para distintos compuestos. El agente template generalmente se emplea en exceso con la finalidad de controlar el pH. Las cantidades de Al y Si, están limitadas, ya que las fracciones que queden sin reaccionar generalmente son sólidos y pueden contaminar el producto. Esto no es necesario en el caso de las fuentes de P y Me, ya que en el intervalo de pH de cristalización son en general más solubles.

De todos los elementos incorporados en la red de aluminofosfatos microporosos cristalinos, el Si, como se verá a lo largo este trabajo, presenta el margen de incorporación más amplio puesto que este elemento puede sustituir tanto al P como al Al (véase Apartado 1.3.3). Esto ha permitido sintetizar la silicalita SS2-24 con estructura tipo AlPO₄-5, obtenida por investigadores de Chevron.¹¹⁵

1.4.4.3 Método de preparación del gel

Las condiciones de preparación del gel controlan la naturaleza y la concentración de las especies intermedias, influyendo sobre su *reactividad* y cinética, y, en definitiva, en la síntesis de este tipo de materiales. Estas condiciones incluyen: fuente de reactivos, orden de adición de los mismos, homogeneidad de la mezcla, tiempo y

temperatura de adición, etc. Cabe destacar que el método de preparación del gel es a menudo el responsable de la falta de reproducibilidad de algunas experiencias.

1.4.4.4 pH

La síntesis de zeolitas, en general, se realiza en medios fuertemente alcalinos ($\text{pH} \geq 11$). Un aumento de la basicidad del medio favorece la velocidad de cristalización y disminuye el rendimiento, el tamaño de cristal, y la relación Si/Al del material final.

En zeotipos, el pH inicial del gel varía típicamente en el intervalo de 3 a 9. El pH inicial puede ser modificado variando tanto las cantidades de ácido fosfórico como de template, y, en menor extensión, cambiando la reactividad de la alumina, envejeciendo la mezcla o cambiando el orden de mezclado de los reactivos.

Cuando el pH inicial está en el límite inferior del intervalo éste tiende a aumentar a medida que el ácido fosfórico se consume. Valores de pH iniciales menores de 3 dan lugar a fases densas, mientras que la cristalización por encima de valores de pH 10 puede ser problemática ya que el producto tiende a aumentar su solubilidad con el pH y algunos de los metales divalentes forman óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos insolubles y disminuyen su reactividad.

1.4.4.5 Envejecimiento

El envejecimiento del gel o *pre-envejecimiento* consiste en mantener el mismo una vez preparado, durante un cierto tiempo bajo condiciones específicas (temperatura, condiciones dinámicas o estáticas, etc.) antes de someterlo a la temperatura de cristalización. Durante este periodo se produce una reorganización química o estructural tanto de la fase líquida como de la fase sólida del gel. En zeotipos se han descrito sistemas^[16,17] como el SAPO-37 o el SAPO-11 que se ven notablemente

favorecidos por un pre-envejecimiento del gel.

El envejecimiento de los cristales obtenidos en la síntesis o *post-envejecimiento* consiste en mantener los cristales en contacto con las aguas madres, en condiciones específicas, durante un tiempo determinado.

En los Capítulos 4 y 5 de la presente Memoria se estudian diversos procesos de envejecimiento para los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5.

1.4.4.6 Siembra

La adición de gérmenes en el gel de síntesis disminuye el periodo de inducción aumentando de este modo la velocidad de formación de la zeolita, con lo que se obtienen productos más puros.

A diferencia del caso de la síntesis de zeolitas, en el caso de los zeotipos este método no está aún estudiado extensamente, aunque ha resultado ser efectivo en algunos casos.³²

1.4.4.7 Temperatura de cristalización

La síntesis de zeotipos, debido a que los valores de pH de síntesis son ligeramente ácidos o ligeramente alcalinos, requiere mayores temperaturas de cristalización para favorecer la coordinación tetraédrica del Al.²⁵ a diferencia de la síntesis de zeolitas que emplea medios fuertemente alcalinos.

En general, la temperatura de cristalización en zeotipos varía entre 373 K y 523 K: la temperatura óptima de cristalización depende tanto de la composición como del tipo de estructura. Así por ejemplo, las estructuras tipo AlPO_4 o SAPO requieren temperaturas superiores a 423 K, mientras que algunos MeAPO cristalizan fácilmente a 373 K. Para temperaturas de síntesis inferiores a 373 K, incluso tras prolongados tiempos de cristalización, únicamente se obtienen fases de hidratos

TABLA 1.14

Efecto de la temperatura y del tiempo de cristalización sobre el sistema de síntesis de $\text{AlPO}_4\cdot 5$, para una composición del gel 1.0 R : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 40 H_2O .²⁵

R	Cristalización		Producto*
	T_c (K)	t_c (h)	
tripropilamina	373	168	H3, MV, V
	398	24	$\text{AlPO}_4\cdot 5$, H3, MV
	423	24	$\text{AlPO}_4\cdot 5$
	473	24	T, C, $\text{AlPO}_4\cdot 5$
TPAOH	328	384	B, MV
	373	168	H3, MV, V
	398	24	$\text{AlPO}_4\cdot 5$, B, H3
	423	24	$\text{AlPO}_4\cdot 5$
	473	24	$\text{AlPO}_4\cdot 5$

* B: boehmita; MV: metavariscita; V: variscita; T: AlPO_4 (tridimita); C: AlPO_4 (cristobalita).

de AlPO_4 , como el $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en sus formas de variscita y metavariscita, y el $\text{AlPO}_4\cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ (H3). Los dos primeros hidratos poseen Al octaédrico, y los tres pierden su estructura microporosa al deshidratarse. La Tabla 1.14 muestra un ejemplo muy representativo del efecto de la temperatura sobre la estructura tipo $\text{AlPO}_4\cdot 5$.

En general, en materiales zeolíticos al aumentar la temperatura de cristalización aumenta el tamaño final de los cristales obtenidos.

1.4.4.8 Presión

En síntesis de laboratorio, en general se trabaja a presión autógena por lo que ésta viene determinada por la temperatura de cristalización. En el caso de zeolitas

naturales se ha observado que este parámetro favorece la formación de fases más densas.⁷⁷

1.4.4.9 Agitación

La agitación del gel de síntesis elimina la presencia de heterogeneidades, en especial en el caso de sistemas bifásicos. No obstante, hay que tener en cuenta que también puede afectar a la nucleación dando lugar a diferentes estructuras. El empleo de un sistema de cristalización en condiciones dinámicas permite, en general, aumentar la velocidad de cristalización, así como disminuir ligeramente la temperatura de cristalización.

1.4.4.10 Tiempo de cristalización

El tiempo de cristalización de estos materiales es muy variado y específico de cada sistema, dependiendo tanto de la composición del gel inicial como de las condiciones de síntesis, es decir, temperatura de cristalización, condiciones estáticas o dinámicas del sistema de cristalización, etc.

1.5 Propiedades y aplicaciones de zeolitas y zeotipos

Debido a que en general las zeolitas naturales más interesantes son escasas y frecuentemente impurificadas con otros minerales, aproximadamente el 90% del consumo mundial de zeolitas corresponde a materiales sintéticos,¹¹⁸ como se muestra en la Figura 1.13. Los zeotipos, como ya se ha visto, son sintéticos en su totalidad y en la actualidad no son comerciales.

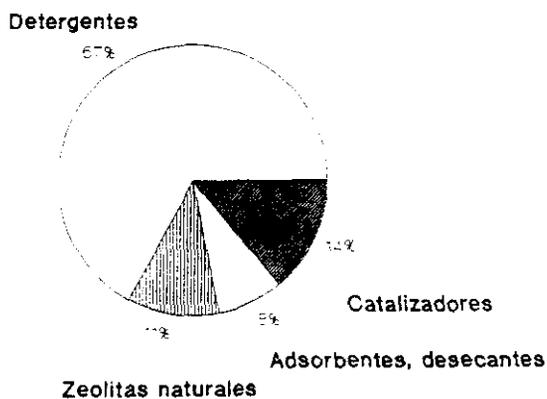


FIGURA 1.13
Consumo mundial de zeolitas.

Las aplicaciones industriales de los tamices moleculares se basan en tres propiedades fundamentales, que son función tanto de la estructura como de su composición química:

1. capacidad de intercambio iónico.
2. capacidad de adsorción.
3. propiedades ácidas.

1.5.1 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico en el caso de las zeolitas aumenta con el contenido en Al de las mismas, mientras que en el caso de los zeotipos esta propiedad depende tanto de su composición como del tipo de mecanismo que actúe en las posibles

sustituciones isomórficas, siendo nula en el caso de los AlPO_4 . Cabe destacar que los cationes de intercambio condicionan otras propiedades de estos tamices moleculares como la estabilidad térmica, selectividad de adsorción y acidez.

La comercialización actual de las resinas intercambiadoras reduce notablemente el uso de estos tamices moleculares en este tipo de aplicaciones, excepto cuando se requieran condiciones de alta estabilidad térmica. Las aplicaciones más usuales de las zeolitas son: detergentes (extracción de Ca^{2+} y Mg^{2+}), extracción de NH_4^+ en aguas residuales y recogida de productos nocivos en procesos de fusión nuclear.

1.5.2 Capacidad de adsorción

Las aplicaciones de las zeolitas y zeotipos como adsorbentes selectivos vienen determinadas tanto por el tamaño de los canales, variando éste entre 2.2 Å y 12.5 Å, como por la relación carga/radio del catión de intercambio.¹¹⁹

Las zeolitas son hidrofílicas debido a la interacción del dipolo de la molécula de H_2O con los campos electrostáticos de la red aniónica del aluminosilicato y los cationes compensadores de cargas.²¹ El carácter hidrofílico por lo tanto disminuye al aumentar la relación Si/Al, alcanzándose el límite en el caso de las silicalitas, las cuales, como ya se ha visto, poseen estructuras electrostáticamente neutras. Sin embargo, los zeotipos tipo AlPO_4 , isoelectrónicos con las silicalitas, son ligeramente hidrofílicos debido a la diferencia de electronegatividad entre el Al (1.5) y el P (2.1).

Las aplicaciones más usuales de estos materiales como adsorbentes incluyen procesos tales como secado de gas natural, extracción de CO_2 del gas natural y en la separación criogénica del aire, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, separación de *normal e iso*-parafinas, xilenos, olefinas, etc.

1.5.3 Propiedades ácidas

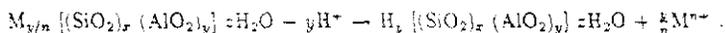
La actividad de estos tamices moleculares como catalizadores viene determinada por el número de cargas existentes en la red. Así, en el caso de las zeolitas, cada átomo de Al en la red da lugar a un centro ácido potencial; en el caso de los zeotipos serán centros ácidos potenciales todos aquellos elementos T que den lugar a exceso de carga negativa en la red.

En general, la acidez en este tipo de materiales depende tanto del tipo de estructura como de la composición de la red,³⁸ es decir, de los ángulos y distancias de enlace.

Para estudiar los centros ácidos activos en estos materiales se han empleado los modelos clásicos de acidez Brønsted y Lewis.⁴⁵ Un centro ácido Brønsted es un centro con capacidad para donar un H^+ ; este tipo de centros se crean cuando los cationes de compensación de la red aniónica son H^+ . Un centro ácido Lewis es un centro aceptor de electrones; así, por ejemplo, un átomo de Al tricoordinado es un centro Lewis potencial ya que puede aceptar un par de electrones.

Existen dos métodos en la literatura para transformar las zeolitas a su forma ácida.

Un primer método consiste en el intercambio directo de los distintos cationes de intercambio con un ácido diluido. Este proceso se puede esquematizar como

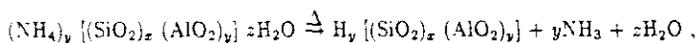


donde M representa el catión de intercambio. El empleo de este intercambio directo con protones está limitado a las zeolitas con alta relación Si/Al, las cuales son bastante estables al ataque con ácidos.

Un segundo método alternativo, y que será el empleado en este trabajo en el caso de la zeolita Phi por las razones anteriormente expuestas (pertenece al grupo

de las zeolitas de baja relación Si/Al) es el intercambio indirecto a través de una sal de amonio. El método consiste en un intercambio previo de los cationes alcalinos y alcalinotérreos de la zeolita por iones amonio.

$M_{v/n} [(SiO_2)_x (AlO_2)_y] zH_2O + yNH_4^+ \rightarrow (NH_4)_v [(SiO_2)_x (AlO_2)_y] zH_2O + \frac{y}{n}M^{n+}$
y posterior descomposición de éste último mediante calcinación a 773–873 K,



liberando NH_3 y dejando la zeolita en forma protonica. El proceso de descomposición esta descrito en la Figura 1.14. La temperatura de descomposición del catión NH_4^+ es bastante crítica, ya que a partir de una temperatura determinada, y característica de cada zeolita, se producen procesos de deshidroxilación que pueden dar lugar a pérdidas de cristalinidad y desaluminización de la red.

En resumen, el tipo de centros ácidos que pueden existir en estos tamices moleculares son⁴⁵:

1. centros ácidos Brønsted.
2. centros ácidos Lewis.
3. centros ácidos Brønsted y Lewis con efecto sinérgico actuando como centros "superácidos".¹²⁰
4. cationes u otro tipo de centros en pequeñas concentraciones actuando conjuntamente con centros ácidos Brønsted/Lewis dando lugar a centros ácidos activos o "superácidos".¹²¹⁻¹²³

A diferencia de las zeolitas, los zeotipos muestran mayor diversidad estructural y composicional³⁸; en la Tabla 1.15 se resume la variación de la acidez de estos ma-

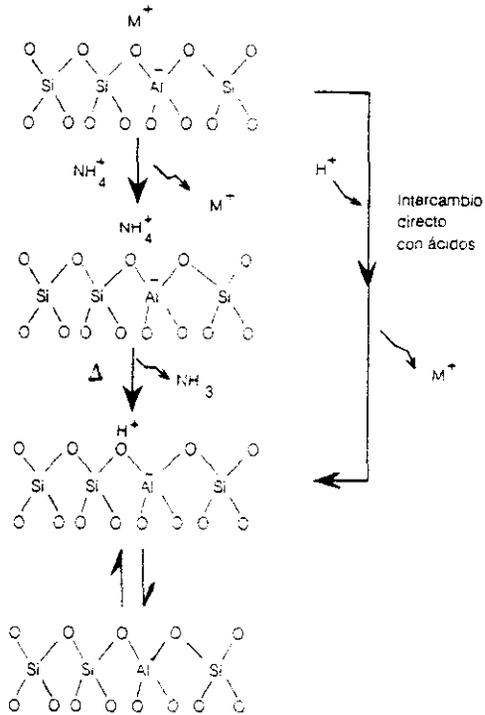


FIGURA 1.14
Formación de centros ácidos en una zeolita.

TABLA 1.15

Actividad en craqueo de *n*-butano para distintos zeotipos. k_A es la constante de velocidad de pseudo primer orden ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$).²⁶

Zeotipo	k_A	Zeotipo	k_A	Zeotipo	k_A
AlPO ₄ -5	~0.05	BeAPO-34	3.7	MAPO-36	11-24
BeAPO-5	3.4	CoAPO-34	5-15	CoAPO-36	11
CoAPO-5	0.4	FAPO-34	0.1-0.6	MnAPSO-36	6.8
MAPO-5	0.5	MAPO-34	7-29	MAPSO-36	18
MnAPO-5	1.2	MnAPO-34	2.5-5.2		
SAPO-5	0.2-1.6	ZAPO-34	13	MAPO-39	0.05
MAPSO-5	2.6	SAPO-34	0.1-7.6		
ZAPSO-5	1.5	BeAPSO-34	7.6	chabazita	~7
		GAPSO-34	10.0	NH ₄ Y	~2
AlPO ₄ -11	< 0.05				
SAPO-11	0.5-3.5				

teriales con diferentes estructuras y composiciones, tomando el craqueo de *n*-butano como test de acidez, ya que es una reacción catalizada típicamente por ácidos.³⁰

Generalizando, se puede decir que los zeotipos muestran menor fortaleza ácida que las zeolitas, las cuales suelen poseer centros ácidos fuertes.¹²⁴ Así, el diferente espectro de fortaleza ácida de los zeotipos con respecto a las zeolitas abre nuevas alternativas para determinados procesos catalíticos.

Debido a la importancia industrial en aplicaciones catalíticas, la acidez de zeolitas, tanto de tipo Brønsted como Lewis, ha sido ampliamente estudiada.^{122,125-128} Los métodos más usados para el estudio de la acidez de zeolitas se basan en medidas espectroscópicas utilizando moléculas sonda. Estos métodos dan información acerca de la accesibilidad de las moléculas sonda a los centros ácidos. Las moléculas sonda más empleadas son NH₃, piridina o aminas que forman enlaces químicos con los

protones o con los centros ácidos Lewis.

La caracterización de la acidez se basa fundamentalmente en la determinación de los parámetros siguientes:

1. naturaleza del centro ácido.
2. densidad de centros.
3. localización de centros.
4. entorno de los centros.

Las aplicaciones de las zeolitas como catalizadores ácidos son muy numerosas.¹²⁹⁻¹⁴⁰ Algunas de ellas son por ejemplo, en el caso de la petroquímica, conversión de hidrocarburos, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrogenación-deshidrogenación, hidrodealquilación, conversión de metanol a gasolinas, etc.; además se emplean como catalizadores en reacciones de química fina, etc.

1.5.4 Otras aplicaciones en catálisis

Las zeolitas pueden actuar también como catalizadores básicos, ya que los O de la red son bases de Lewis. La densidad de carga de estos O depende de la estructura y de la composición química.^{141,142} Reacciones clásicas catalizadas por bases, que se dan favorablemente en zeolitas, son la deshidrogenación de *i*-propanol a acetona, y la alquilación de la cadena del tolueno con metanol.¹⁴³

En química fina, la utilización de zeolitas presenta ventajas sobre los catalizadores empleados tradicionalmente, como son su elevada estabilidad térmica, eliminación de problemas de corrosión, alta selectividad, fácil regeneración, etc. Dentro de esta línea se emplean también como catalizadores quirales. Algunas de las reacciones de zeolitas en química fina son alquilación de arenos, transposiciones de

oximas, de epóxidos, pinacólicas, reacciones de hidroformilación, de adición y eliminación de ácidos y alcoholes, etc.¹⁴⁴

Finalmente, otras aplicaciones catalíticas de las zeolitas incluyen su empleo como catalizadores bifuncionales, catalizadores de óxido/reducción, etc..

1.6 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo ha sido la síntesis de tamices moleculares de tamaño de poro grande, con potenciales aplicaciones como catalizadores, y la modificación de las propiedades finales del material obtenido mediante un control adecuado de los parámetros de síntesis.

Entre la gran variedad de materiales zeolíticos existentes, los zeotipos muestran mayor diversidad estructural y composicional que las zeolitas.³⁸ Estas características les confieren un espectro de fortaleza ácida diferente, lo que los convierte en nuevas alternativas para determinados procesos catalíticos. Por este motivo se han seleccionado los zeotipos, tanto por su interés desde el punto de vista de la investigación fundamental debido a su novedad, como debido a sus posibles aplicaciones como catalizadores.

Para su estudio en el presente trabajo se han escogido tres materiales: la zeolita Phi y los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5.

La zeolita Phi ha sido seleccionada ya que, a pesar de que su estructura es desconocida, los escasos estudios existentes en la literatura sobre su síntesis y caracterización^{67,145-147} la clasifican como una zeolita de poro grande.

El zeotipo SAPO-37 pertenece al tipo estructural FAU, por lo que posee una estructura tridireccional de poro grande, análoga a la de la zeolita Y, que se utiliza en numerosos procesos de la industria química, entre otros el craqueo catalítico. Por estos motivos, el SAPO-37 resulta un material bastante prometedor, como lo confirman las recientes patentes¹⁴⁸⁻¹⁵¹ sobre su aplicación en este proceso.

El zeotipo SAPO-5 posee un doble interés. Por un lado, la novedad de su tipo estructural AFI, de poro grande, del cual no se conoce su análogo en zeolitas, convierte al SAPO-5 en un catalizador de gran interés. Por otro, la versatilidad de su sistema de síntesis lo convierte en un material idóneo para desarrollar nuevas alternativas de

síntesis. En el presente trabajo, estas alternativas se han orientado tanto hacia la mejora de su estabilidad en el medio de síntesis, como al control de los mecanismos de incorporación de Si en la estructura y, por lo tanto, de las propiedades finales del catalizador, mediante el empleo de surfactantes como aditivos orgánicos. La mejora de su estabilidad en el medio de síntesis ha sido condición indispensable para llevar a cabo las experiencias de síntesis en microgravedad dentro del marco del Proyecto Europeo CASIMIR-1 organizado por la empresa alemana INTOSPACE.

Finalmente, los materiales sintetizados se caracterizarán físicoquímicamente para su posterior aplicación como catalizadores.

Referencias

- ¹J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, Londres (1932), Cap. 5.
- ²A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm. **17**, 120 (1756).
- ³D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Nueva York (1974).
- ⁴H. de St. Claire-Deville, Compt. Rend. **54**, 324 (1862).
- ⁵R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind. **64**, 130 (1945).
- ⁶R.M. Barrer, J. Chem. Soc. 2158 (1948).
- ⁷D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed y T.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5963 (1956).
- ⁸K.M. Elliot y S.C. Eastwood, Oil Gas J. **60**, 142 (1962).
- ⁹D.W. Breck y N.A. Acara, Patente EE.UU. 3 216 789 (1965).
- ¹⁰J.R. Bernard, en *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, (Naples), ed. por L.V.C. Rees, Heyden, Londres (1980).
- ¹¹C. Bezuhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breyasse y J.R. Bernard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **77**, 1595 (1981).
- ¹²J.R. Bernard y J. Nury, Patente Bélgica S45 458 (1976).
- ¹³R.L. Wadlinger, G.T. Kerr y E.J. Rosinski, Patente EE.UU. 3 308 069 (1967).
- ¹⁴R.J. Argauer y G.R. Landolt, Patente EE.UU. 3 702 886 (1972).

- ¹⁵C.V. MeDaniel, P.K. Maher, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J.A. Rabo. ACS Monograph **171**, 285 (1976).
- ¹⁶D.W. Breck, H. Blass y G.W. Skeels, Patente EE.UU. 4 503 023 (1985).
- ¹⁷G. Garralón, V. Fornés y A. Corma, *Zeolites* **8**, 268 (1988).
- ¹⁸H.K. Beyer, Y.M. Belenkaya, F. Hange, M. Tielen, P.J. Grobet y P.A. Jacobs, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **81**, 2889 (1985).
- ¹⁹G. Garralón, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma, Madrid (1989).
- ²⁰J. Scherzer, ACS Symp. Series **248**, 157 (1984).
- ²¹S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, en *Intrazeolite Chemistry*, ed. por G.D. Stucky y F.G. Dwyer, ACS Symp. Series **218**, 79 (1983).
- ²²R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- ²³S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146 (1982).
- ²⁴S.T. Wilson, B.M. Lok y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 310 440 (1982).
- ²⁵S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina y E.M. Flanigen, en *Proceedings of the 6th International Conference on Zeolites. (Reno)*, ed. por D. Olson y A. Bisio. Butterworths. Londres (1983), pag. 97.
- ²⁶B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6092 (1984).

- ²⁷B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 440 871 (1984).
- ²⁸C.A. Messina, B.M. Lok y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 544 143 (1985).
- ²⁹B.M. Lok, B.K. Marcus, L.D. Vail, E.M. Flanigen, R.L. Patton y S.T. Wilson, Patente Europea 0 159 624 (1985).
- ³⁰E.M. Flanigen, B.M. Lock, R.L. Patton y S.T. Wilson, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Ijima y J.W. Ward, Stud. Surf. Sci. Catal. **28**, 103 (1986).
- ³¹E.M. Flanigen, J. Amer. Chem. Soc. **106**, 6092 (1984).
- ³²S.T. Wilson y E.M. Flanigen, en *Zeolite Synthesis*, ed. por M.L. Occelli y H.E. Robson, ACS Symp. Series **398**, 329 (1989).
- ³³C.A. Messina, B.M. Lock y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 544 143 (1985).
- ³⁴S.T. Wilson y E.M. Flanigen, Patente Europea 0 132 708 (1985).
- ³⁵S.T. Wilson y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 567 029 (1986).
- ³⁶S.T. Wilson, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, Stud. Surf. Sci. Catal. **58**, 137 (1991).
- ³⁷E.M. Flanigen, B.M. Lock, R.L. Patton y S.T. Wilson, Pure Appl. Chem. **58**, 1351 (1986).
- ³⁸E.M. Flanigen, R.L. Patton y S.T. Wilson, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal. **37**, 13 (1988).

- ³⁹E.G. Derouane y R. von Ballmoos, Patente Europea 0 146 385 (1985).
- ⁴⁰E.G. Derouane y R. von Ballmoos, Patente Europea 0 146 390 (1985).
- ⁴¹E. G. Derouane y R. von Ballmoos, Patente Europea 0 185 525 (1985).
- ⁴²A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Chichester (1988).
- ⁴³W.M. Meier y D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, Londres, (1^a ed. 1978, 2^a ed. 1987).
- ⁴⁴R.M. Barrer, *Pure and Appl. Chem.* **51**, 1091 (1979).
- ⁴⁵R. Szostak, *Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Characterization*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1989.
- ⁴⁶E.M. Flanigen, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 13 (1991).
- ⁴⁷W. Lowenstein, *Amer. Mineral.* **39**, 92 (1942).
- ⁴⁸W.M. Meier, en *Molecular Sieves. Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites. (London)*, ed. por R.M. Barrer, Soc. Chem. Ind., Londres, (1968), pag. 10.
- ⁴⁹E.G. Derouane, E.M. Valyocsik y R. von Ballmoos, Patente EE.UU. 4 440 871 (1984).
- ⁵⁰M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garcés y C. Crowder, *Nature* **331**, 698 (1988).
- ⁵¹J.L. Guth, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro, NATO ASI Series, **C 352**, 49 (1992).

- ⁵²J.F. Joly, A. Merrouche, H. Kessler y J.L. Guth. Patente Francia 91-03378 (1991).
- ⁵³H. Kessler, en *Symposium of Synthesis, Characterization and Novel Applications of Molecular Sieve Materials*, Spring Meeting of the Material Research Society, Anaheim (EE.UU.), en prensa.
- ⁵⁴E.G. Derouane y R. von Ballmoos. Patente EE.UU. 4 673 559 (1987).
- ⁵⁵J.A. Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer y P.A. Jacobs, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Conference on Zeolites. (Amsterdam)*, ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen. Stud. Surf. Sci. Catal. **49A**, 215 (1989).
- ⁵⁶J.L. Guth y H. Kessler. *Nouvelles synthèses et applications des solides microporeux à larges pores*. Tième Reunion du GFZ, Caen (Francia, 1991).
- ⁵⁷G. Bergeoff, W.H. Baur y W. Nowaki. N. Jb. Miner. Mh. **1958**, 193 (1958).
- ⁵⁸W.H. Baur. Amer. Mineral. **49**, 697 (1964).
- ⁵⁹E.M. Flanigen, en *Molecular Sieves. Proceedings of the 3rd International Conference on Zeolites. (Zürich)*, ed. por W.M. Meier y J.B. Uytterhoeven. Adv. Chem. Series **121**, 119 (1973).
- ⁶⁰J.M. Bennet, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth y J.V. Smith, en *Intrazeolite Chemistry*, ed. por G.D. Stucky y F.G. Dwyer. ACS Symp. Series **218**, 109 (1983).
- ⁶¹R.M. Milton. Patente EE.UU. 2 882 243 (1959).
- ⁶²R.M. Milton. Patente EE.UU. 2 882 224 (1959).

- ⁶³R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, Londres (1982).
- ⁶⁴R.M. Barrer y P.J. Denny, *J. Chem. Soc.* 971 (1961).
- ⁶⁵G.T. Kerr y G. Kokotailo, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4675 (1961).
- ⁶⁶R. Aeillo y R.M. Barrer, *J. Amer. Chem. Soc. A.* 1470 (1970).
- ⁶⁷P.A. Jacobs y J.A. Martens, *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **33** (1987).
- ⁶⁸R.W. Grose y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 061 724 (1977).
- ⁶⁹E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner y J.V. Smith, *Nature* **271**, 512 (1978).
- ⁷⁰F. Delprato, J.L. Guth, D. Anglerot y C. Ziukov, Patente Francia 88-13269 (1988).
- ⁷¹F. Delprato, J.L. Delmonte, J.L. Guth y L. Huve, *Zeolites* **10**, 546 (1990).
- ⁷²J. Ciric, Patente EE.UU. 3 972 983 (1989).
- ⁷³E.W. Valyocsik, Patente Europea 12 572 (1983).
- ⁷⁴E.G. Derouane, N. Dewale, Z. Gabelica y J. B.Nagy, *Appl. Catal.* **28**, 285 (1986).
- ⁷⁵S. Ernst, G.T. Kokotailo y J. Weitkamp, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 29 (1988).
- ⁷⁶J.M. Newsam, M.J. Treacy, D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier y W.J. Mortier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 493 (1989).

- ⁷⁷J.L. Guth y P. Caullet, *J. Chim. Phys.* **83**, 155 (1986).
- ⁷⁸J.P. Gilson, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro, NATO ASI Series, C **352**, 19 (1992).
- ⁷⁹J.R. Goldsmith, *Mín. Mag.* **29**, 952 (1952).
- ⁸⁰R.M. Barrer, J.W. Baynhan, F.W. Bultitude y W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* 195 (1959).
- ⁸¹S. Ueda y M. Koizumi, en *Molecular Sieves I. Proceedings of the 2nd International Conference on Zeolites. (Worcester, Mass.)*, ed. por R.F. Gould, Adv. Chem. Series **101**, 135 (1971).
- ⁸²J. Stabenson, L. Marosi y M. Shwarzmann, Patente RFA 2 429 182 (1976).
- ⁸³M. Taramaso, G. Derego y B. Notari, en *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites. (Naples)*, ed. por L.V.C. Rees, Heyden, Londres (1980), pag. 40.
- ⁸⁴J.S. Reddy, R. Kumar y P. Ratnasani, *Appl. Catal.* **58**, L1 (1990).
- ⁸⁵F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. France* 1762 (1962).
- ⁸⁶J.L. Guth, H. Kessler y R. Wey, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Iijima y J.W. Ward, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 121 (1986).
- ⁸⁷H. Kessler, en *Recent Advances in Zeolite Science*, ed. por J. Klinowsky y J. Barrie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **52**, 17 (1989).

- ⁸⁸S. Qiu, W. Pang, H. Kessler y J.L. Guth, *Zeolites* **9**, 440 (1989).
- ⁸⁹S.P. Zhdanov, *Molecular Sieve Zeolites-1*, ACS **20** (1971).
- ⁹⁰J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A. Sieve, J. Chezeau y R. Wey, en *Zeolite Synthesis*, ed. por M.L. Occelli y H.E. Robson, ACS Symp. Series **398**, 176 (1989).
- ⁹¹O.V. Bragin, T.V. Vasina, Y.I. Isakov, N.V. Palishkina, A.V. Preobrazhensky, B.K. Nefedov y K.H.M. Minachev, en *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, ed. por P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jiru, V.B. Kazansky y G. Schulz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal. **18**, 273 (1984).
- ⁹²J.W. Richardson, J.J. Pluth, J.V. Smith, W.J. Dyttrych y D.M. Bibby, *J. Phys. Chem.* **92**, 243 (1988).
- ⁹³W.A. van Erp, H.W. Kouvenhoven y J.M. Nanne, *Zeolites* **7**, 286 (1987).
- ⁹⁴H. Qisheng y X. Ruren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 783 (1990).
- ⁹⁵M. Sugimoto, K. Takatau, N. Kawata y T. Konishi, *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Ijima y J.W. Ward, Stud. Surf. Sci. Catal. **28**, 193 (1986).
- ⁹⁶J.R. Goldsmith, *J. Geol.* **61**, 439 (1953).
- ⁹⁷R.M. Barrer, *Zeolites* **1**, 130 (1981).
- ⁹⁸S.P. Zhdanov y N.N. Sarnulevich, en *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites. (Naples)*, ed. por L.V.C. Rees, Heyden, Londres (1980), pag. 75.

- ⁹⁹Véanse Referencias 45, 63, 3, 77, 78 y 97.
- ¹⁰⁰B.M. Lok, T.R. Cannan y C.A. Messina, *Zeolites* **3**, 282 (1983).
- ¹⁰¹P.A. Jacobs, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro, NATO ASI Series C **352**, 3 (1992).
- ¹⁰²P. Fajula, en *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, ed. por D. Barthomeuf, E.G. Derouane y W. Hölderich, NATO ASI Series B **221**, 53 (1990).
- ¹⁰³L.D. Rollman, en *Zeolites: Science and Technology*, ed. por F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, C.D. Rollman y C. Naccache, NATO ASI Series E **80**, 109 (1984).
- ¹⁰⁴R.M. Barrer, en *Molecular Sieves. Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites. (London)*, ed. por R.M. Barrer, Soc. Chem. Ind., Londres, (1968), pag. 39.
- ¹⁰⁵S.P. Zhdanov, en *Molecular Sieves I. Proceedings of the 2nd International Conference on Zeolites. Worcester, Mass.*, ed. por R.F. Gould, Adv. Chem. Series **101**, 20 (1971).
- ¹⁰⁶E.M. Flanigen, en *Zeolites: Science and Technology*, ed. por F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, C.D. Rollman y C. Naccache, NATO ASI Series E **80**, 3 (1984).
- ¹⁰⁷H. Robson, *Chem. Tech.* 178 (1978).
- ¹⁰⁸L.D. Rollman, *Adv. Chem. Series* **173**, 387 (1979).
- ¹⁰⁹R.M. Barrer, en *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology, and Applications*, ed. por B. Držaj, S. Hočevar y S. Pejovnik, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **24**, 1 (1985).

- ¹¹⁰J. Patarin, M. Goulard, H. Kessler y J.L. Guth, en *Zeolite Synthesis*, ed. por M.L. Occelli y H.E. Robson, ACS Symp. Series **398**, 221 (1989).
- ¹¹¹E.G. Derouane y R. von Ballmooss, Patente EE.UU. 4 647 442 (1987).
- ¹¹²E.G. Derouane y R. von Ballmooss, Patente EE.UU. 4 673 559 (1987).
- ¹¹³N.J. Tapp, D.M. Bibby y N.M. Milestone, *Zeolites* **8**, 157 (1988).
- ¹¹⁴J.J. Pluth, J.V. Smith y J.M. Bennett, *Acta Cryst.* **C42**, 283 (1986).
- ¹¹⁵A. van Nordstrand, D.S. Santillini y S.J. Zones, en *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ed. por W.H. Flank y T.E. White Jr., ACS Symp. Series **368**, 236 (1988).
- ¹¹⁶L. Maistriau, N. Dumont, J. B.Nagy, Z. Gabelica y E.G. Derouane, *Zeolites* **10**, 243 (1990).
- ¹¹⁷N.J. Tapp, N.B. Milestone y D.M. Bibby, *Zeolites* **8**, 183 (1988).
- ¹¹⁸L. Moscou, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 1 (1991).
- ¹¹⁹D. Frenkel y J. Shabtai, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 7074 (1977).
- ¹²⁰C. Mirodatos y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **39** (1981).
- ¹²¹J.W. Ward, *J. Catal.* **9**, 225 (1967).
- ¹²²A. Corma, V. Fornés, J.B. Montón y A. Orchillés, *Appl. Catal.* **12**, 105 (1984).
- ¹²³G. Garralón, A. Corma y V. Fornés, *Zeolites* **9**, 84 (1989).

- ¹²⁴R.J. Pellet y J.A. Rabo, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Ijima y J.W. Ward. Stud. Surf. Sci. Catal. **28**, 843 (1986).
- ¹²⁵J.W. Ward, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J.A. Rabo, ACS Monograph **171**, 118 (1976).
- ¹²⁶P.A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1977), pag. 58.
- ¹²⁷D. Barthomeuf, en *Molecular Sieves II. Proceedings of the 4th International Conference on Zeolites. (Chicago)*, ed. por J.R. Katzer. ACS Symp. Series **40**, 453 (1977).
- ¹²⁸D. Barthomeuf, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro. NATO ASI Series, C **352**, 193 (1992).
- ¹²⁹S.M. Csicsery, Pure Appl. Chem. **58**, 841 (1986).
- ¹³⁰A. Corma, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites. (Amsterdam)*, ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen, Stud. Surf. Sci. Catal. **49A**, 46 (1989).
- ¹³¹H. Hölderich, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro. NATO ASI Series, C **352**, 579 (1992).
- ¹³²J.A. Rabo, Catal. Rev. Sci. Eng. **23**, 292 (1981).
- ¹³³B.J. Wojciechowski y A. Corma, *Catalytic Cracking Catalysts. Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, Nueva York (1986).

- ¹³⁴P.A. Jacobs y J. A. Martens, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, Stud. Surf. Sci. Catal. **58**, 445 (1991).
- ¹³⁵J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma y P.A. Jacobs, Appl. Catal. **45**, 85 (1988).
- ¹³⁶S.M. Csicsery, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J.A. Rabo. ACS Monograph **171**. 680 (1976).
- ¹³⁷S.M. Csicsery, *Zeolites* **4**, 202 (1984).
- ¹³⁸J.A. Rabo, en *Zeolites: Science and Technology*, ed. por F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, C.D. Rollman y C. Naccache, NATO ASI Series E **80**, 3 (1984).
- ¹³⁹P.A. Jacobs y J.A. Martens. Pure Appl. Chem. **58**, 1329 (1986).
- ¹⁴⁰J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs y J.W. Weitkamp, *Zeolites* **4**, 98 (1984).
- ¹⁴¹D. Barthomeuf, Mater. Chem. Phys. **17**, 49 (1987).
- ¹⁴²D. Barthomeuf, Mater. Chem. Phys. **18**, 553 (1988).
- ¹⁴³R.M. Martín Aranda, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma, Madrid (1992).
- ¹⁴⁴W.F. Hölderich y H. van Bekkum, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen. Stud. Surf. Sci. Catal. **58**, 631 (1991).
- ¹⁴⁵R.W. Grose y E.M. Flanigen. Patente EE.UU. 4 124 686 (1978).
- ¹⁴⁶J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs y J. Weitkamp, *Zeolites* **4**, 98 (1984).
- ¹⁴⁷J.A. Martens y P.A. Jacobs, *Zeolites* **6**, 334 (1986).

- ¹⁴⁶G.C. Edwards, J.P. Gilson y C.V. McDaniel. Patente Europea. 0 209 793 (1987).
- ¹⁴⁹J.A. Herbst, F.G. Dwyer y A. Huss. Patente Europea. 0 208 409 (1987).
- ¹⁵⁰J.M. Maselli, J.P. Gilson y G.C. Edwards. Patente Europea 0 230 005 (1987).
- ¹⁵¹R.J. Pellet, P.K. Coughlin, M.T. Stanilius, G.N. Long y J.A. Rabo, Patente EE.UU. 4 842 714 (1989).

Capítulo 2

Experimental

2.1 Síntesis

2.1.1 Reactivos químicos

En el presente trabajo se han utilizado los siguientes reactivos químicos en la preparación de tamices moleculares:

- Aluminato sódico, 56% Al_2O_3 , CARLO ERBA.
- Aluminio metálico, 99.95%, MERCK.
- Pseudoboehmita Catapal (70% Al_2O_3 , 30% H_2O), suministrado por Vista Chemical Company.
- Sílice micronizada, Aerosil 200 (Fumed silica), DEGUSSA.
- Tetraetilortosilicato, 98% en peso, MERCK.
- Acido ortofosfórico, 85% en peso, RIEDEL DE HAËN.
- H_2O , milliQ, MILLIPORE.

- Hidróxido sódico, 98%. PROLABO.
- Hidróxido potásico, 99.5%. RIEDEL DE HAËN.
- Hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado. ALDRICH.
- Hidróxido de tetraetilamonio, disolución al 40%, Na+K < 20 ppm. ALFA.
- Hidróxido de tetrapropilamonio, disolución al 40%, Na+K ~340 ppm. ALFA.
- Bromuro de tetrametilamonio. FLUKA.
- Bromuro de tetrapropilamonio. FLUKA.
- Trietilamina, ALDRICH.
- Cloruro sódico, 99%. PROLABO.
- Cloruro potásico, 99.5%. SCHARLAU.
- Cloruro amónico, 99%. PANREAC.
- *n*-Hexanol. FLUKA.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio, 98%. PANREAC.
- Bromuro de dodeciltrimetilamonio. SIGMA.
- Nonidet 7-30 (etilfenilpolietilenglicol), SIGMA.
- Dodecilsulfato sódico, ALDRICH.

2.1.2 Autoclaves y estufas

La naturaleza del reactor es un factor que influye en la síntesis de zeolitas, aunque a menudo se infravalora. En la síntesis de materiales zeolíticos se utilizan autoclaves de acero inoxidable, con o sin funda interna de teflón, o reactores de vidrio. En el caso de la síntesis en medio básico, no se deberían emplear reactores de vidrio ya que pueden contaminar el gel de síntesis, especialmente a altas temperaturas y valores de pH elevados. Por el contrario, en el caso de síntesis en medio ácido, no se debe trabajar con autoclaves de acero inoxidable, especialmente cuando el pH de síntesis sea inferior a 5.

Por estas razones, para la síntesis de zeolitas y zeotipos de este trabajo se han empleado autoclaves de acero inoxidable con una funda interna de teflón, con la finalidad de evitar en lo posible cualquier tipo de contaminación no controlada del gel de síntesis. Estos autoclaves, de 60 cm³ de capacidad, fueron diseñados en nuestro laboratorio.

Para la cristalización de las muestras los autoclaves se han calentado en estufas programadas de control automático de temperatura. En el caso de las síntesis realizadas en condiciones de cristalización dinámicas se ha empleado una estufa provista de un sistema que permite la agitación simultánea de hasta 10 autoclaves.

Después de cada experiencia los autoclaves se limpiaron como se describe a continuación. Por un lado, las fundas internas de teflón de los autoclaves se trataron con una disolución de HF durante toda la noche para eliminar posibles gérmenes o microcristales adheridos a las paredes. Por otra parte, los cuerpos de acero inoxidable de los autoclaves se sometieron a un baño de HNO₃ diluido al 1% durante toda la noche.

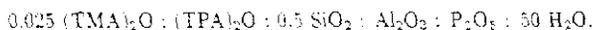
2.1.3 Síntesis en microgravedad

En el Capítulo 5 se recogen los resultados obtenidos en la cristalización de SAPO-5 en microgravedad, síntesis desarrollada dentro del Proyecto CASIMIR-1.

Para esta experiencia los autoclaves fueron diseñados y manufacturados por la empresa francesa CARRAR. El diseño está adaptado para ser acoplado en el interior de uno de los 4 módulos del dispositivo de cristalización CASIMIR-1. Este dispositivo estaba provisto de una unidad electrónica para el control de la temperatura y la velocidad de calentamiento y de 4 módulos de reacción. Estos autoclaves poseen un dispositivo especial de llenado que evita la presencia de burbujas de aire en el interior del gel. Asimismo, los autoclaves están provistos de una vaina interna de teflón en el centro de los mismos donde se alberga un termopar para el control de la temperatura durante la cristalización. Estos autoclaves tienen unas dimensiones de 26 mm de diámetro externo y 91 mm de longitud, su volumen interno es de 25 cm³ y resisten una presión interna máxima de 80 bar.

2.1.4 Descripción general del proceso gelificación/cristalización

La composición química del gel se expresa en este trabajo mediante la relación en forma de óxidos de los diferentes compuestos que constituyen el sistema de cristalización, como por ejemplo



composición utilizada en una de las síntesis de SAPO-37.

A continuación se describe el procedimiento general de síntesis para cada uno de los distintos tamices moleculares estudiados en el presente trabajo.

2.1.4.1 Procedimiento general de síntesis de zeolita Phi

Los geles de síntesis fueron preparados en sistema abierto mediante la adición, con agitación y a temperatura ambiente, de TEOS a una disolución conteniendo NaOH, NaAlO_2 , NaCl, KCl y TEAOH; en el caso del empleo de aluminio metálico, éste se solubilizó previamente con una disolución de KOH en caliente. Tras la hidrólisis del alcóxido se continuó la agitación del gel durante varias horas hasta la evaporación total del etanol. El proceso de cristalización se llevó a cabo en condiciones estáticas a 373 K ó 393 K durante un periodo de 8–13 días. Finalizado el tiempo de cristalización, el proceso se interrumpió mediante enfriamiento rápido de los autoclaves. A continuación, los productos sólidos fueron separados de las aguas madres mediante filtración a vacío o centrifugación, lavados con agua destilada hasta valores de pH próximos a 10 y secados en estufa a 353 K durante toda la noche. Este proceso se ilustra en la Figura 2.1.

2.1.4.2 Procedimiento general de síntesis del zeotipo SAPO-37

Los geles de síntesis fueron preparados mediante adición, con agitación y en sistema cerrado para evitar la evaporación de agua, de una disolución B, conteniendo los compuestos orgánicos y la fuente de Si, a una disolución A conteniendo el resto de los reactivos.

La disolución A fue preparada mediante adición lenta de pseudoboehmita a una disolución acuosa de ácido ortofosfórico, agitando vigorosamente. Finalizada la adición de alúmina, la disolución permaneció en agitación a 394 ± 1 K durante un periodo de 8 horas. La disolución B fue preparada mediante adición de Aerosil a una disolución básica mantenida en agitación y que contiene los hidróxidos de tetrapropilamonio y tetrametilamonio, durante una hora hasta lograr una disolución homogénea. En el caso de aquellos geles cuya preparación requiere el empleo de

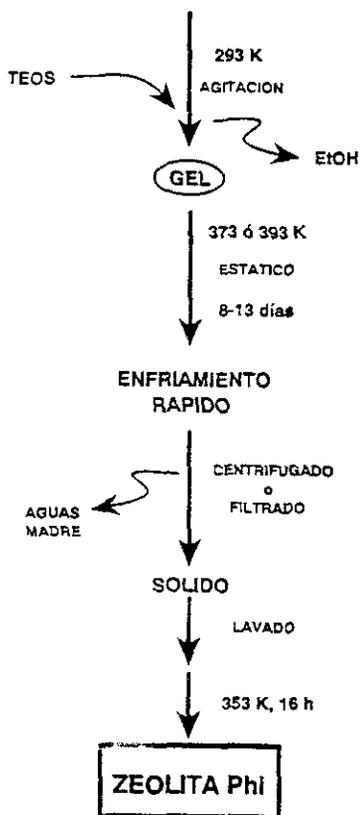


FIGURA 2.1

Método de preparación general de la zeolita Phi.

las sales TMABr y TPABr, éstas fueron adicionadas también a la disolución básica previamente a la adición de la sílice.

El gel resultante de la mezcla de las dos disoluciones A y B se envejeció agitándolo en sistema cerrado durante 24 horas. Posteriormente, los geles fueron calentados en los autoclaves a 473 K en las condiciones estáticas o dinámicas requeridas en cada caso. En los experimentos de cristalización en condiciones dinámicas los autoclaves fueron agitados a una velocidad de 60 rpm. Finalizado el tiempo de cristalización, el proceso se interrumpió mediante enfriamiento rápido de los autoclaves. A continuación, los productos sólidos fueron separados de las aguas madres mediante centrifugación a 6000 rpm, lavados sucesivas veces con agua destilada fría mediante centrifugación, y secados en estufa a 353 K durante toda la noche. Este proceso se ilustra en la Figura 2.2.

2.1.4.3 Procedimiento general de síntesis del zeotipo SAPO-5

Los geles de síntesis fueron preparados mediante adición lenta de la alúmina, con agitación vigorosa y en sistema cerrado para evitar evaporación de agua, a una disolución de ácido ortofosfórico. Esta disolución permaneció en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se adicionó la trietilamina manteniendo de nuevo la preparación en agitación 2 horas. Finalmente, se añadió la fuente de Si y el *n*-hexanol, en su caso, y se mantuvo la disolución 2 horas en agitación.

Los geles resultantes se introdujeron en los autoclaves y se calentaron a 443 K en condiciones estáticas o dinámicas. A intervalos de tiempo prefijados, el proceso se interrumpió mediante enfriamiento rápido de los autoclaves. A continuación, los productos sólidos fueron aislados de las aguas madres mediante centrifugación, siendo lavados repetidas veces con agua destilada y con etanol, y posteriormente secados en estufa a 353 K durante toda la noche. Este procedimiento se ilustra en

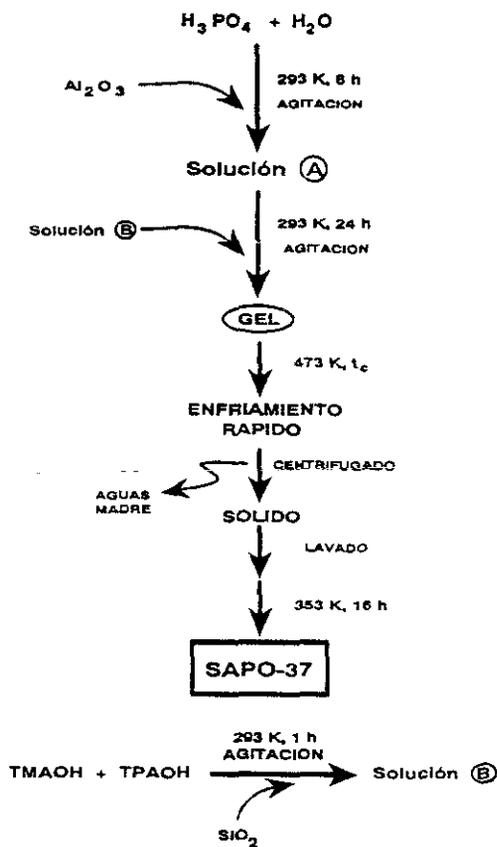


FIGURA 2.2
Método de preparación general del zeolito SAPO-37.

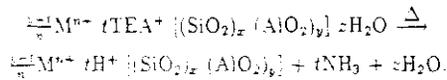
la Figura 2.3.

2.1.5 Forma ácida de los tamices moleculares

2.1.5.1 Zeolitas ácidas

Las zeolitas, como ya se vio en el Capítulo 1, poseen como cationes de compensación de cargas cationes alcalinos, alcalinotérreos y/o orgánicos. Para su empleo como catalizadores ácidos es necesario introducir en estos materiales centros ácidos.¹

En la zeolita Phi, los cationes de compensación no son solamente inorgánicos como Na^+ y K^+ , sino también orgánicos como el catión de amonio cuaternario TEA^+ . En este caso, y en general en todas las zeolitas que posean cationes orgánicos compensando cargas (TMA^+ , TEA^+ , TPA^+ , etc.), es necesaria una calcinación previa del material para descomponer estos cationes según el proceso:



Esto es debido a que, en general, por impedimentos de tipo estérico, los cationes voluminosos no pueden ser directamente intercambiados.² De este modo, los tratamientos globales de intercambio de la zeolita Phi se llevaron a cabo siguiendo ciclos sucesivos de calcinación/intercambio/calcinación, con el fin de intercambiar también los cationes inorgánicos.

La extracción de los cationes se ha seguido mediante análisis químico elemental de las aguas de intercambio de los diferentes tratamientos. El intercambio total se realizó mediante una calcinación previa en aire seguida de 2 intercambios sucesivos con una disolución de NH_4Cl 0.1 N a temperatura ambiente y otros 2 aumentando la concentración de la disolución de NH_4Cl a 0.2 N. Cada intercambio fue seguido de

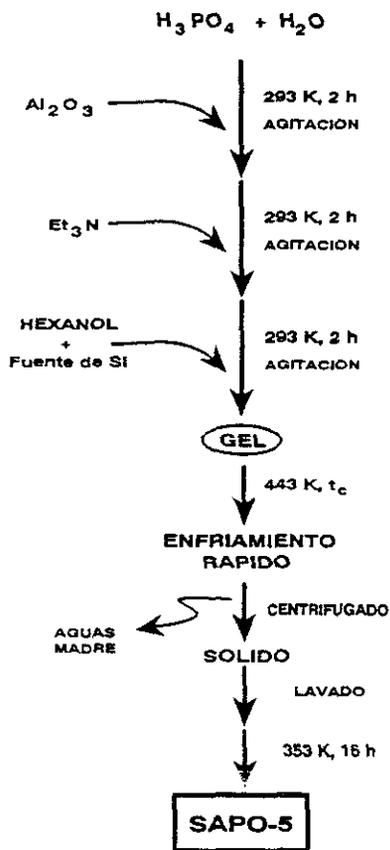


FIGURA 2.3

Método de preparación general del zeotipo SAPO-5.

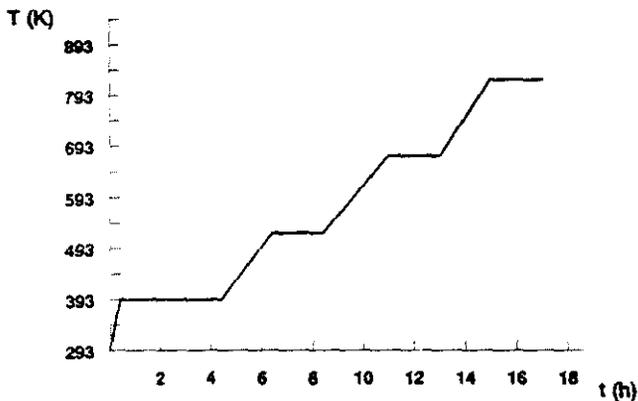


FIGURA 2.4
Programa de calcinación de los catalizadores.

una calcinación intermedia tras haber realizado un lavado exhaustivo de las muestras hasta eliminación total de aniones Cl^- y posterior secado a 353 K.

Los procesos de calcinación se llevaron a cabo en cuatro etapas mediante el programa de calcinación mostrado en la Figura 2.4. Tanto la calcinación como el proceso de enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente se realizan de forma lenta para evitar choques térmicos que pudieran destruir la estructura.

2.1.5.2 Zeotipos ácidos

La forma ácida de los zeotipos se obtiene mediante una simple calcinación, ya que el proceso de síntesis proporciona directamente la forma amónica. En todos los casos, salvo especificación, se ha aplicado el mismo programa de calcinación que en el caso de las zeolitas (véase Figura 2.4).

2.2 Difracción de rayos-X

Las primeras estructuras zeolíticas fueron determinadas en 1930 mediante difracción de rayos-X por Taylor³ y Pauling.^{4,5} Desde entonces, esta técnica se ha convertido en el primer paso en la caracterización fisicoquímica de zeolitas.

Al igual que cualquier sólido cristalino, los materiales zeolíticos presentan diagramas de difracción característicos de su estructura. Los patrones de difracción de rayos-X que se han utilizado en este trabajo han sido los reivindicados por sus descubridores. Las reflexiones características de la zeolita Phi, de estructura desconocida, se recogen en la Tabla 3.2, y las de los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5 se recogen al final de la Memoria en el Apéndice B.

En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos-X se ha empleado de manera rutinaria con fines tanto cualitativos como semicuantitativos. Cualitativamente, la técnica se ha utilizado en todas las cinéticas de cristalización de los diversos tamices moleculares con la finalidad de identificar las fases cristalinas del material obtenido a lo largo del proceso de cristalización.

Por otra parte, la difracción de rayos-X se ha utilizado en el presente trabajo para obtener una medida relativa de cristalinidad. En la actualidad, la Asociación Internacional de Zeolitas no ha dictado unas normas para la medida de cristalinidad en zeolitas. No obstante, en el último curso NATO-ASI (Mayo de 1991) sobre "Zeolites Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity" ya se insistió en la necesidad de formular estas normas. Hasta la fecha, la cristalinidad relativa en zeolitas se determina mediante comparación de las áreas o intensidades de determinadas reflexiones en el diagrama de difracción de rayos-X de una zeolita dada con respecto a las de una muestra patrón. La muestra patrón es una muestra que se considera totalmente pura y cristalina. Esta puede ser una zeolita comercial de referencia o en su caso, si no existe, la muestra más cristalina obtenida en el laboratorio. Este

último ha sido el criterio utilizado en el presente trabajo.

En el caso del tamiz molecular SAPO-37, la cristalinidad de los productos finales se ha determinado mediante medidas de la intensidad de las reflexiones en el diagrama de difracción de rayos-X correspondientes a los siguientes ángulos: $2\theta \approx 16.6^\circ$, 18.6° , 23.6° , 27° y 31.3° . Para el tamiz molecular SAPO-5 estos ángulos han sido $2\theta \approx 19.7^\circ$, 21.0° y 22.3° .

Las medidas se han realizado utilizando el método de polvo y la radiación $K\alpha$ del Cu. Se ha empleado un difractómetro PHILIPS PW 1710 equipado con un polarizador de grafito y un filtro de Ni para eliminar la componente $K\beta$. El goniómetro permite barrer desde $2\theta = 2^\circ$ hasta 140° , pudiendo buscar automáticamente la reflexión más intensa para ángulos 2θ menores de 45° . El difractómetro posee acoplada una unidad de control, que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma, así como un registrador PHILIPS S203A.

Las condiciones de trabajo fueron 40 kV de tensión y 40 mA de intensidad de corriente, respectivamente. La velocidad angular del goniómetro fue de $1^\circ/\text{min}$ y la constante de tiempo 1s, y el intervalo registrado fue, en general, $2\theta = 2^\circ$ hasta 60° .

2.3 Análisis químico elemental

2.3.1 Análisis por vía húmeda

Este método de análisis elemental proporciona información acerca del contenido total de los elementos en el sólido.

Las muestras fueron calcinadas en crisoles cerámicos a 1173 K durante 16 horas. Posteriormente fueron sometidas a una disgregación ácida con una disolución de HF y HNO₃ concentrados, en relación 2:1 en volumen, en frascos cerrados de polipropileno a temperatura ambiente, durante toda la noche hasta disolución com-

pleta. Tras la disgregación ácida, los análisis de Al se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica, en un equipo Perkin-Elmer 403, y los análisis de Na y K mediante espectrofotometría de emisión de llama, en un equipo Eppendorf ELEX 6361 EA.

2.3.2 Análisis de C, H y N

Los análisis de materia orgánica en los tamices moleculares se han realizado en un equipo Perkin-Elmer 2400.

2.3.3 Microsonda de electrones (EDX)

Esta técnica se utiliza acoplada a un microscopio electrónico de barrido, cuyo fundamento se describe en el Apartado 2.6, y permite analizar la composición de zonas de cristales seleccionados.

Para esta técnica de análisis químico, se acopla al microscopio electrónico un detector de rayos-X, y se analizan los espectros de rayos-X emitidos por las muestras al ser bombardeadas por el haz de electrones. La ventana del detector en estos equipos es, en general, de Be, y el detector un diodo de Si dopado con Li, por lo que no se pueden analizar elementos con número atómico $Z \leq 10$. No hay que olvidar que para que este análisis sea cuantitativo es necesario aplicar correcciones de fluorescencia, absorción, y eficiencia de detección, así como una comparación con estándares conocidos.

El análisis de Al, P y Si se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido ISI 1300 acoplado a un espectrómetro de análisis de rayos-X por dispersión de energía (EDX). Los espectros de las muestras estudiadas se han realizado en las condiciones siguientes: $V = 20$ kV, tiempo de acumulación = 200 s.

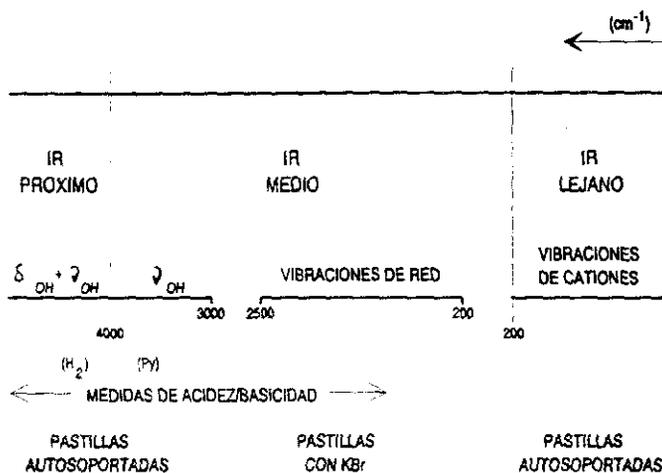


FIGURA 2.5
Vibraciones de materiales zeolíticos en el espectro infrarrojo.

La preparación de las muestras para su análisis en el microscopio ha sido similar a que se describe más adelante en el Apartado 2.6 para el estudio de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando en este caso un recubrimiento de grafito.

2.4 Espectroscopía infrarroja

En la Figura 2.5 están resumidas esquemáticamente las diferentes zonas del espectro infrarrojo (IR), junto con la información vibracional que puede extraerse en el caso de materiales zeolíticos.

2.4.1 Vibraciones de red (200–1300 cm^{-1})

En la región de IR medio del espectro aparecen las vibraciones fundamentales de la red de tetraedros TO_4 . Los primeros espectros IR de materiales zeolíticos mostraron la presencia de una banda principal alrededor de 1000 cm^{-1} que se asignó a la tensión asimétrica T-O. Milkey⁶ estableció en 1960 una correlación aproximada entre la frecuencia de esta banda y la relación Si/Al en la red.

Posteriormente, Flanigen y colaboradores⁷ realizaron un estudio sistemático de los espectros de diversas zeolitas sintéticas en la región de IR entre 200 y 1300 cm^{-1} . Este estudio se conoce como *correlación FKS*. La interpretación de estos espectros estuvo basada en la asignación de las bandas a ciertos grupos estructurales en las diversas estructuras zeolíticas.

En el citado trabajo⁷ se extrajeron dos conclusiones fundamentales. En primer lugar, se agruparon las bandas de vibración de estos espectros en dos grandes grupos:

1. *Vibraciones internas de los tetraedros TO_4 de la estructura*, que no son sensibles a variaciones estructurales de la red;
2. *Vibraciones externas*, debidas a las uniones entre los tetraedros, que son muy sensibles a cambios estructurales

En segundo lugar, no son posibles las asignaciones individuales a tetraedros TO_4 . La frecuencia de vibración es producto de la composición media de la estructura.

En la Figura 2.6 está representado el espectro IR de una zeolita Y como espectro típico. En esta Figura están representadas mediante trazo continuo las vibraciones internas y mediante trazo discontinuo las vibraciones externas sensibles a los enlaces de la estructura. Las asignaciones de los diferentes tipos de vibraciones según la correlación FKS están detalladas en la Tabla 2.1.

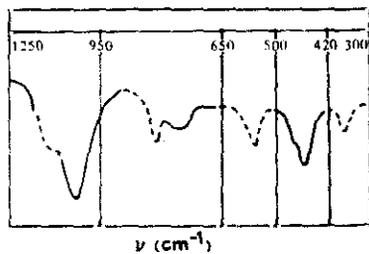


FIGURA 2.6
Espectro IR típico de una zeolita Y.

TABLA 2.1
Asignación de la vibraciones de zeolitas en infrarrojo medio.⁸

Tipo vibración	Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
internas	tensión asimétrica	1250-950
	tensión simétrica	720-650
	flexión T-O-T	500-420
externas	anillo doble	650-500
	apertura de poro	420-300
	tensión simétrica	820-750
	tensión asimétrica	1150-1050

En esta zona del espectro no sólo se puede extraer información estructural, como ya hemos visto, sino que además podemos deducir información acerca de la composición química del material como se describe a continuación. La distancia de enlace Al-O, 1.77 Å, es mayor que la distancia Si-O, 1.64 Å. Por otra parte, la electronegatividad del Al³⁺ es menor que la del Si⁴⁺, siendo sus masas relativamente poco diferentes. Esto hace que las constantes de fuerza de los enlaces Al-O y Si-O sean diferentes⁹ (3.175 aJ/Å² y 3.475 aJ/Å², respectivamente). Por lo tanto, cuando un Si es sustituido por un Al, la frecuencia promedio de la tensión de enlace T-O disminuye. Así, se ha observado que la frecuencia de tensión de enlace T-O disminuye linealmente al disminuir la relación Si/Al de la estructura.¹⁰ En la bibliografía se encuentran diversas ecuaciones relacionando estas dos variables^{7,11,12} para distintas zeolitas. La estructura más ampliamente estudiada en este sentido ha sido la correspondiente al tipo estructural FAU, tanto para zeolitas sintéticas⁷ como para materiales desaluminizados.^{10,13}

Las zeolitas, como ya se ha visto en el Capítulo 1, pueden visualizarse y clasificarse según sus elementos topológicos comunes y unidades de construcción secundarias. De este modo, es posible deducir a través de la espectroscopía IR información estructural sobre nuevas zeolitas en las cuales no se dispone del análisis estructural mediante difracción de rayos-X. En el presente trabajo se ha realizado un estudio de este tipo en la elucidación estructural de la zeolita Phi, como se describe en el Apartado 3.5.

Finalmente, respecto a los zeotipos, a diferencia de las zeolitas, en la actualidad aún no hay muchos espectros recopilados en la bibliografía. En la Figura 2.7a está representado el espectro IR de un SAPO-37 que, como ya se ha visto en el Capítulo 1, pertenece al tipo estructural FAU. En líneas generales, coincide con el espectro de la zeolita Y, perteneciente al mismo tipo estructural FAU, que para su comparación

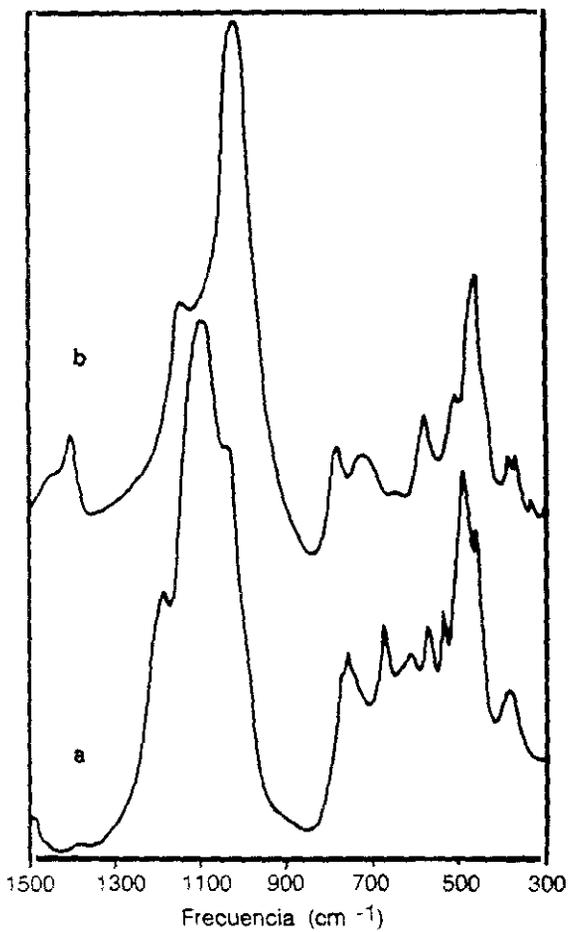


FIGURA 2.7
Espectro IR típico del tipo estructural FAU. (a) SAPD-37; (b) HY.

se muestra en la Figura 2.7b. Como se puede apreciar, el espectro del SAPO-37 es más complejo, existiendo bandas adicionales en todas las regiones del espectro. Estas son debidas a la presencia de P en su estructura, que da lugar a bandas comprendidas entre $450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ y $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$,¹⁴ y aún no están asignadas.

2.4.2 Vibraciones de tensión OH ($3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$)

Las diferentes posiciones de los grupos OH en el tipo estructural FAU están representadas gráficamente en la Figura 2.8. Así, estos grupos OH se pueden clasificar en tres grupos en función de su localización en la estructura:

1. grupos SiOH o POH terminales.
2. grupos OH puente (Si-OH-Al) dirigidos hacia el interior de la supercavidad, que denominaremos OH de alta frecuencia, *HF* (del inglés "high frequency").
3. grupos OH puente (Si-OH-Al) dirigidos hacia el interior de la caja sodalita, a los cuales denominaremos OH de baja frecuencia, *LF* (del inglés "low frequency").

Los grupos SiOH o POH terminales pueden ser bien grupos superficiales externos (superficie del cristal) o bien producidos por defectos estructurales del cristal.¹⁵ La banda correspondiente a esos grupos aparece en todos los materiales zeolíticos, y no parece existir ninguna relación entre los pequeños desplazamientos que se observan para distintas muestras con las propiedades químicas o estructurales de las mismas.

Los grupos OH de las zeolitas han sido estudiados de manera sistemática.¹⁶ Estos estudios han permitido deducir unas reglas generales mediante comparación de los resultados obtenidos en numerosos materiales:

1. La frecuencia de tensión de los grupos OH dirigidos hacia las supercavidades o canales disminuye regularmente tanto al disminuir el contenido en Al de

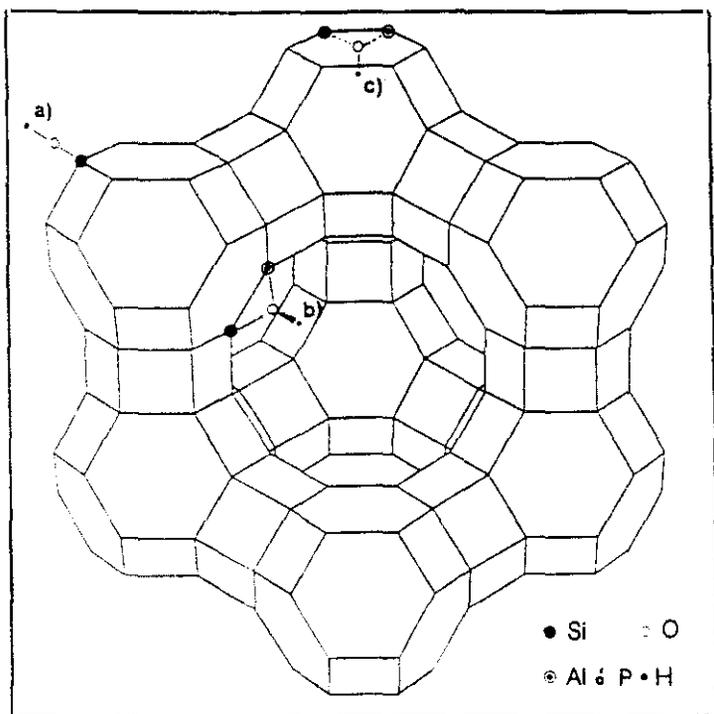


FIGURA 2.8

Localizaciones de los grupos OH en el tipo estructural FAU. (a) Grupos SiOH o POH terminales. (b) Grupos OH "HF". (c) Grupos OH "LF".

la estructura^{17,18} como al aumentar la electronegatividad de Sanderson de la red.^{19,20}

2. En el caso de los OH que están dirigidos hacia el interior de cajas pequeñas, la frecuencia de tensión depende del campo eléctrico creado por los O vecinos.¹⁶ Al aumentar este campo eléctrico disminuye la frecuencia de vibración de los OH afectados. De esta forma, cuanto más reducida sea la cavidad o el anillo donde se encuentra el H, el enlace O-H estará más polarizado (será más débil) y, por lo tanto, disminuirá su frecuencia de vibración.
3. Las bandas correspondientes a la tensión de los grupos OH son generalmente anchas. Estas bandas son las envolventes de una serie de bandas específicas que, en algunos casos, pueden diferenciarse al deconvolucionar el espectro. Cada banda correspondería a los diferentes grupos OH de la red.²¹
4. La frecuencia de tensión del grupo OH refleja la fortaleza ácida media del H de los diferentes grupos OH existentes en el material.
5. La localización y accesibilidad de los grupos OH puede ser estudiada mediante su interacción con distintas moléculas sonda adsorbidas en el material.²²

En la Tabla 2.2 se recogen las diferentes frecuencias de tensión de los grupos OH de la zeolita NaHY, como ejemplo típico de zeolitas, y de la forma ácida del SAPO-37, junto con su asignación,²³ para facilitar la comparación entre ambos materiales del mismo tipo estructural FAU. Como se puede apreciar, en el caso del SAPO-37, las bandas *HF* y *LF* no aparecen a la misma frecuencia que en el caso de la zeolita NaHY, y la diferencia entre ellas tampoco es la misma. Esto refleja la influencia del P como primer vecino del Al. La diferencia entre las bandas *HF* y *LF* de $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ en el SAPO-37, y de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ en la NaHY, indica que en el

TABLA 2.2
Frecuencias de tensión OH del tipo estructural FAU.

Frecuencia (cm^{-1})		Asignación
SAPO-37	NaHY	
3745	3744	grupo SiOH terminal
3675	-	grupo POH terminal
3632	3642	grupos OH "HF"
3612*		
3573	3545	grupos OH "LF"
3530*		

* Asignados a grupos OH HF y LF desplazadas por la interacción con compuestos orgánicos.

SAPO-37 existe menor perturbación por el campo eléctrico creado por el O, siendo el campo probablemente menos intenso.

Finalmente, respecto al tamiz molecular SAPO-5 que se estudia en el Capítulo 5, en la Tabla 2.3 están recogidas las distintas frecuencias de tensión OH junto con su asignación.²⁴

TABLA 2.3
Frecuencias de tensión OH del tipo estructural AFI.

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3747	grupos SiOH terminales
3678	grupos POH terminales
3631	grupos OH "HF"
3517	grupos OH "LF"

TABLA 2.4
 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) de la piridina (Py)
 líquida y coordinada a centros ácidos Brønsted (HPy^+)
 y Lewis (Py:L), según Jacobs.²⁶

Py líquida	HPy^+	Py:L
1579	1655	1595
1572	1627	1575
1478	1490	1490
1439	1545	1442-1455

2.4.3 Adsorción de piridina

La adsorción/desorción de piridina como molécula sonda en la zona del espectro IR de 1400-1700 cm^{-1} permite distinguir *cualitativamente* centros ácidos Brønsted, los cuales dan lugar al catión piridinio, de centros ácidos Lewis, los cuales se coordinan a la piridina.²⁵ En la Tabla 2.4 se recogen las frecuencias de vibración características de la piridina líquida, así como las de esta coordinada a centros ácidos Brønsted y Lewis.^{17,26}

A lo largo de este trabajo se utilizarán las bandas de vibración a 1450 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} para caracterizar los centros ácidos Lewis y Brønsted respectivamente. Se tomará como referencia de la fortaleza de estos centros ácidos la intensidad de esas bandas de la piridina tras desorción a temperaturas crecientes hasta 673 K, y como referencia del número total de centros ácidos Brønsted la intensidad de la banda a 1545 cm^{-1} para una temperatura de desorción de 423 K, ya que a esta temperatura prácticamente todos los centros ácidos del material accesibles a la piridina interaccionan con ella.

2.4.4 Método experimental

Los espectros se han realizado en un espectrómetro Perkin-Elmer 580B de doble haz, equipado con una estación de datos PE 3600. En la Figura 2.5 están resumidas las zonas del espectro en las que se utilizaron pastillas autosoportadas y pastillas soportadas en KBr.

Excepto para los espectros realizados exclusivamente en el intervalo de frecuencias correspondientes a la zona de red, en los demás casos las pastillas de ~ 10 mg se mantuvieron a vacío, a una temperatura de 673 K durante 16 horas, con la finalidad de desorber completamente todo el H_2O presente en las muestras. Posteriormente, se registraron los espectros a temperatura ambiente.

La adsorción de piridina se realizó durante 15 minutos, manteniendo una presión en la línea de 6.6×10^{-2} Pa. Tras la adsorción de piridina, las muestras se calentaron a vacío a distintas temperaturas de desorción.

2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, desde sus primeras aplicaciones en el campo de materiales zeolíticos en 1976, ha sido de gran aplicación en el estudio tanto de soluciones acuosas, geles y productos cristalizados, así como en el estudio de las interacciones de estos sólidos cristalinos con diversas moléculas orgánicas.²⁷

En el presente trabajo se aplica la espectroscopía Raman para obtener información estructural acerca de la zeolita Phi, como se describe en el Capítulo 3 de esta Memoria.

Los espectros Raman de polvo se han realizado en un espectrómetro basado en un doble monocromador Jarrell-Ash 25-100, equipado con un tubo fotomultiplicador RCA C31034A como detector. Como radiación excitatriz se ha empleado la línea

de 514.5 nm de un láser de Ar⁺, con una potencia de 100 mW. Con la finalidad de eliminar la mayor parte de las líneas de plasma del láser, el haz incidente se pasó a través de un filtro interferencial antes de enfocarlo sobre las muestras.

2.6 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido. SEM ("Scanning Electron Microscopy"), es la técnica más adecuada para el estudio de morfología y distribución de tamaño de partícula en los cristales de materiales zeolíticos.²⁸

El microscopio electrónico de barrido está constituido por un haz de electrones, focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas.²⁹ La interacción del haz de electrones acelerados sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos muy diversos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada.

El método de preparación de las muestras que se ha utilizado en este trabajo, común tanto para el examen morfológico como para el microanálisis, ha consistido en "espolvorear" la muestra sobre una pequeña sección de cinta adhesiva de doble cara adherida al portamuestras. De esta manera, queda asegurado un fino recubrimiento.

Puesto que las muestras preparadas en este trabajo no son conductoras, se ha metalizado la superficie de las mismas para asegurar suficiente conductividad y evitar que se cargue la superficie de las muestras, lo cual podría deteriorar la calidad de la imagen. La metalización se ha realizado mediante la técnica de metalización al vacío ("sputtering") recubriendo las muestras con una fina capa de oro.

2.7 Estudios de adsorción/desorción de N_2

Los estudios de textura realizados en este trabajo se han llevado a cabo en un equipo ASAP 2000 V1.04.

2.8 Métodos térmicos

Dentro de los métodos térmicos se pueden diferenciar dos grandes grupos: los análisis térmicos y las calorimetrías. En este trabajo se han empleado las técnicas de análisis térmico gravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD), y microcalorimetría.

El ATG da una medida cuantitativa de la ganancia o pérdida de peso de un material en función de la temperatura,³⁰ y se puede realizar en distintas atmósferas de trabajo. El ATD mide cambios de energía, es decir, si un proceso es endotérmico o exotérmico con respecto a una muestra de referencia. Finalmente, la técnica de microcalorimetría, acoplada con medidas volumétricas de adsorción de NH_3 , permite realizar estudios del número de centros ácidos y de la distribución de su fortaleza.³¹

A lo largo de este trabajo se han utilizado tres equipos diferentes en los métodos térmicos. En el caso de la caracterización correspondiente a la zeolita Phi, las medidas de ATG y ATD se han realizado en un equipo Stanton Redcroft STA-480, utilizando 0.02 g de muestra. La velocidad de calentamiento ha sido de 6 K/min, el intervalo de temperatura de 298–1073 K, y el flujo de aire de 8 l/h.

El resto de las medidas de análisis térmico se han llevado a cabo en un equipo NETZSCH STA-409 EP, el cual lleva una unidad de ATD acoplada al ATG. La cantidad de muestra utilizada en todos los casos ha sido de aproximadamente 0.02 g y el intervalo de temperatura de trabajo de 293–1073 K. La velocidad de calentamiento ha sido de 10 K/min y el flujo de gas de 6 l/h.

Finalmente, en el caso de los tamices moleculares SAPO-5 y SAPO-37 se han realizado medidas de acidez mediante adsorción/desorción de NH_3 en un equipo de microcalorimetría acoplado a un equipo volumétrico. Los calores de adsorción han sido medidos por la Dra. Aline Auroux del CNRS en Lyon (Francia), en microcalorímetros de flujo HT de Setaram, que permite calentar hasta 1073 K, acoplados a una línea volumétrica que permite introducir mediante pulsos el gas reactivo, en este caso el NH_3 . Se fueron enviando dosis sucesivas a la muestra hasta alcanzar una presión final de equilibrio de ~ 0.7 Torr. La temperatura de adsorción del NH_3 se mantuvo en 423 K para evitar el NH_3 fisisorbido o débilmente quimisorbido a los centros ácidos superficiales.

2.9 Resonancia magnética nuclear

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con un campo magnético externo, lo que produce la separación de los niveles de energía asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético. La variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debida al apantallamiento por los electrones que lo rodean, se conoce como desplazamiento químico,³² δ , y es característica del entorno químico del núcleo. Por ello, el fenómeno de RMN permite identificar, en algunos casos, el entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido.

Los núcleos cuyo número cuántico de espín nuclear, I , es mayor que $1/2$, presentan, además del momento dipolar magnético, un momento cuadrupolar eléctrico, lo que produce un ensanchamiento de las líneas en el espectro de RMN.

La aplicación de la resonancia magnética nuclear al estudio de zeolitas es relativamente reciente. La primera aplicación fue presentada en 1979 por Engelhardt y

colaboradores³³ y desde entonces, el empleo de esta técnica se ha ido incrementando espectacularmente, como se resume en diferentes publicaciones.³⁴⁻³⁷

Los núcleos que podrían ser estudiados por RMN en los tamices moleculares sintetizados en este trabajo son ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P, ¹H, ¹³C y ¹⁷O. El ¹⁷O es difícil de estudiar de manera rutinaria debido a su baja abundancia natural, 0.037%, y a que su momento de cuadrupolo nuclear ($I = 5/2$) da lugar a líneas muy anchas. En el resto de los núcleos, su abundancia es suficiente como para llevar a cabo las experiencias de RMN.

El P sería el elemento más adecuado para su estudio mediante RMN ya que posee espín nuclear de $I = 1/2$, por lo que da lugar a líneas estrechas y además su abundancia natural es del 100%.³⁸ Sin embargo, debido a que cada tetraedro PO₄ está coordinado necesariamente a 4 Al, el espectro RMN de ³¹P en estos materiales no aporta mucha información estructural. En el caso del ²⁷Al, su abundancia natural es del 100% pero posee momento de cuadrupolo nuclear ($I = 5/2$), por lo que da lugar a espectros de líneas muy anchas. Por su parte, el ²⁹Si tiene un número cuántico de espín nuclear $I = 1/2$, por lo que da lugar a espectros RMN de líneas estrechas, y aunque su abundancia natural es tan sólo de 4.7%, el espectro RMN de ²⁹Si es el que permite obtener más información estructural en estos materiales.

En este trabajo se han empleado las siguientes técnicas experimentales de alta resolución:

- Rotación al ángulo mágico (RMN-MAS). Consiste en una rotación rápida de la muestra en torno a un eje inclinado un ángulo $\theta \approx 54^{\circ}44'$ respecto de la dirección del campo magnético externo. Mediante esta técnica se puede reducir al mínimo la anchura de línea debida a las interacciones dipolares entre núcleos y a las anisotropías asociadas al desplazamiento químico (variación de la posición de la línea con la orientación del cristal).³² La velocidad de giro

debe ser mayor que la anchura de la línea en ciclos/s. A velocidad más baja, el pico central del espectro aparece flanqueado por una serie de bandas laterales de rotación separadas por la frecuencia de rotación.

- Método de resonancia doble con polarización cruzada (CP). Esta técnica mejora la relación señal/ruido del espectro de núcleos con abundancia natural baja sin afectar a la resolución del espectro. Con esta técnica se gana hasta un factor 5 para núcleos de ^{29}Si acoplados a ^1H . Por lo tanto, la técnica CP se ha utilizado en el presente trabajo para detectar átomos de ^{29}Si próximos a ^1H .

En este tipo de materiales, los desplazamientos químicos de ^{29}Si se miden respecto al tetrametilsilano (TMS), los de ^{27}Al respecto a una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y finalmente, los de ^{31}P respecto a una disolución de H_3PO_4 al 55%.

2.9.1 RMN de ^{29}Si

El desplazamiento químico del ^{29}Si en este tipo de materiales depende fundamentalmente de la primera esfera de coordinación (número y tipo de elementos T) de un tetraedro SiO_4 dado. Otro factor que afecta al desplazamiento químico es la geometría de enlace en torno al átomo de Si estudiado, es decir, las *distancias de enlace* Si-O y los *ángulos de enlace* Si-O-T. Por lo tanto, átomos *no equivalentes cristalográficamente* pueden mostrar desplazamientos químicos diferentes. La presencia de sustituciones isomórficas en la red zeolítica por otros elementos T produce igualmente variaciones del desplazamiento químico de las líneas de RMN con respecto a las correspondientes a las zeolitas.

En este tipo de materiales cada tetraedro SiO_4 está coordinado a $n\text{Al}$ y $(4-n)\text{Si}$, siendo $n = 0, 1, 2, 3$ ó 4 . Por lo tanto, existen 5 entornos diferentes para el Si dependiendo del valor de n los cuales se designan convencionalmente como $\text{Si}(n\text{Al})$.³⁸

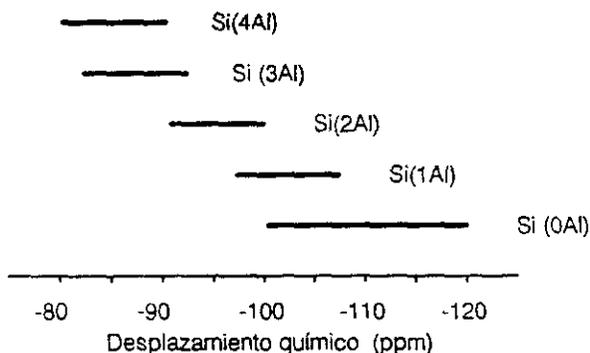


FIGURA 2.9
Intervalos de desplazamiento químico de ^{29}Si para distintos entornos químicos.³⁶

En primera aproximación, y despreciando la presencia de centros $\text{Si}(n\text{Al})$ no equivalentes cristalográficamente, el espectro RMN de ^{29}Si consta de 1 a 5 líneas diferentes correspondientes a los 5 entornos diferentes $\text{Si}(n\text{Al})$ en la red de estos materiales que aparecen en el intervalo de -80 a -120 ppm. El aumento del número n de Al coordinados a un Si produce un cambio sistemático del desplazamiento químico hacia campos menores: cada Al produce una disminución de aproximadamente 5 ppm (véase Figura 2.9).

Las intensidades relativas de estas líneas están directamente relacionadas con las concentraciones relativas de las distintas unidades $\text{Si}(n\text{Al})$ presentes en la estructura. Por lo tanto, mediante un análisis de los desplazamientos químicos y de las intensidades relativas se pueden determinar, en principio, las distintas unidades $\text{Si}(n\text{Al})$ y su población relativa en la estructura de una zeolita.

Del espectro RMN de ^{29}Si en zeolitas, puede obtenerse además información adi-

cional, como es la relación Si/Al del material. Puesto que, como ya se vio en el Capítulo 1, la regla de Lowenstein obliga a que la primera esfera de coordinación del Al sea siempre del tipo Al(4Si), la relación cuantitativa de los átomos Si y Al tetraédricos de la zeolita puede calcularse directamente mediante la ecuación

$$\text{Si/Al} = 4 \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

Esta ecuación es independiente del tipo de estructura.⁴⁰

Otras de las aplicaciones de RMN de ²⁹Si en zeolitas son la determinación de posiciones T no equivalentes en la red,⁴¹ el estudio de zeolitas modificadas mediante procesos de desaluminización^{42,43} y el estudio de mecanismos de formación en el proceso de síntesis de zeolitas.⁴⁴

En zeotipos SAPO, la introducción de un tercer elemento en la red da lugar a espectros RMN de ²⁹Si más complejos que en zeolitas. Estos muestran desde una línea única⁴⁵ entre -89 y -92 ppm correspondientes a Si incorporado vía mecanismo MS2, es decir, entornos Si(4Al), hasta espectros muy complejos como los de SAPO-37 y SAPO-5 obtenidos en el presente trabajo.

2.9.2 RMN de ²⁷Al

En general, los espectros de RMN de ²⁷Al son más sencillos que los correspondientes de ²⁹Si ya que, debido a la regla de Lowenstein que prohíbe la existencia de enlaces Al-O-Al en la red, únicamente existen entornos del tipo Al(4Si). Sin embargo, debido a que el ²⁷Al tiene momento de cuadrupolo nuclear las líneas del espectro son relativamente anchas.

Los desplazamientos químicos del ²⁷Al tetraédrico en zeolitas cubren un intervalo relativamente pequeño, desde aproximadamente 55 a 68 ppm, no existiendo relaciones entre los desplazamientos químicos y la relación Si/Al o el orden Si-Al en

la red. No obstante, sí que se han observado relaciones lineales entre los desplazamientos químicos del ^{27}Al y los ángulos medios de enlace Al-O-Si.⁴⁶

Respecto al Al no ubicado en posiciones T de la red y coordinado octaédricamente, éste da lugar a señales en torno a 0 ppm, es decir, bien separadas de las correspondientes posiciones T de la red, por lo que la espectroscopia RMN de ^{27}Al permite distinguir inequívocamente la coordinación de los átomos de Al.⁴⁷

En el caso de zeotipos, los desplazamientos químicos de ^{27}Al atribuidos a Al coordinado tetraédricamente están dentro del intervalo entre 30 y 45 ppm. La presencia de Al coordinado octaédricamente, como por ejemplo, $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{OH})_2$, produce líneas en el espectro de RMN en el intervalo de -10 a -19 ppm.⁴⁸

2.9.3 RMN de ^{31}P

Como se ha visto anteriormente, el ^{31}P no presenta momento de cuadrupolo nuclear por lo que da lugar a líneas estrechas en el espectro de RMN.

Debido a la ausencia de enlaces P-O-Si y P-O-P, en este tipo de materiales sólo es posible un único entorno P(4Al) para los átomos de P. Como consecuencia, en primera aproximación, el espectro RMN de ^{31}P consiste en una única línea. Esta línea puede aparecer desdoblada en tantas componentes como posiciones de P no equivalentes cristalográficamente existan en la red.

La presencia de P en estos materiales da lugar a señales en el intervalo de -14 a -31 ppm.^{45,48} Así por ejemplo, en el caso del $\text{AlPO}_4\text{-21}$ se han observado tres líneas bien separadas a -14.8, -21.4 y -26.4 ppm correspondientes a las tres posiciones cristalográficamente diferentes que existen en este material.⁴⁵

Cabe destacar que algunos autores⁴⁹ defienden que la línea en torno a -16 ppm se debe probablemente a la presencia de grupos POH.

2.9.4 Condiciones experimentales

Los espectros RMN-MAS de ^{27}Al y ^{31}P correspondientes a los materiales SAPO-37 y SAPO-5 sintetizados en el presente trabajo, así como los de ^{29}Si del SAPO-37, se han obtenido en un espectrómetro Bruker 400 MSL, del Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), operando a 9.4 T y a una velocidad de giro de 3.5 kHz.

El espectro RMN de ^{29}Si fue medido a 79.5 MHz con un pulso de longitud 5 μs y un tiempo de espera de 5 s entre dos pulsos sucesivos. Los experimentos de polarización cruzada (CP) se llevaron a cabo con un tiempo de contacto de 5 ms. El espectro RMN de ^{31}P se registró a 161.9 MHz, y la longitud de pulso y los retardos empleados fueron de 10 μs y 4 s respectivamente. En el caso de RMN-CP se empleó un tiempo de contacto de 5 ms. Los espectros RMN de ^{27}Al se obtuvieron a 400 acumulaciones, empleando pulsos de 10 μs y retardos de 2 s entre pulsos sucesivos a una frecuencia de 104.2 MHz. En el experimento de CP se empleó un tiempo de contacto de 5.5 ms.

Los espectros RMN-MAS de ^{29}Si , correspondientes a los tamices moleculares SAPO-5 estudiados en el Capítulo 5 de la presente Memoria, fueron realizados por la Compañía Varian (E.E.U.U.).

Referencias

- ¹C.V. McDaniel y P.K. Maher, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J. Rabo, ACS Monograph **171**, 285 (1976).
- ²T.E. Whyte, E.L. Wu, G.T. Kerr y P.B. Venuto, *J. Catal.* **20**, 88 (1971).
- ³W.H. Taylor, *Z. Kristallogr.* **74**, 1 (1930).
- ⁴L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **16**, 453 (1930).
- ⁵L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **74**, 213 (1930).
- ⁶R.G. Milkey, *Amer. Mineral.* **45**, 990 (1960).
- ⁷E.M. Flanigen, H. Khatami y H.A. Szymansky, en *Molecular Sieves I. Proceedings of the 2nd International Conference on Zeolites. (Worcester, Mass.)*, ed. por R.F. Gould, *Adv. Chem. Series* **101**, 201 (1971).
- ⁸D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Nueva York (1974).
- ⁹Lin. J.K. Klinowski y J.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 582 (1986).
- ¹⁰E.M. Flanigen, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J. Rabo, ACS Monograph **171**, 86 (1976).
- ¹¹J.R. Sohn, S.J. de Canio, J.H. Lunsford y D.J. O'Donnell, *Zeolites* **6**, 225 (1986).
- ¹²F. Goovaerts, E.F. Vansant, P. De Hulsters y J. Gelan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85**, 3687 (1989).
- ¹³P. Pichat, R. Beaumont y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 1402 (1974).

- ¹⁴D.E.C. Corbridge. *J. Appl. Chem.* **6**, 456 (1956).
- ¹⁵J. Scherzer y J.L. Bass. *J. Phys. Chem.* **79**, 1200 (1975).
- ¹⁶J.W. Ward, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J. Rabo, ACS Monograph **171**, 118 (1976).
- ¹⁷P.A. Jacobs. *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1977), pag. 58.
- ¹⁸D. Barthomeuf. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 743 (1977).
- ¹⁹P.A. Jacobs y W.J. Mortier, *Zeolites* **2**, 226 (1982).
- ²⁰P.A. Jacobs. *Catal. Rev. Sci. Engin.* **24**, 415 (1982).
- ²¹D. Barthomeuf, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro. NATO ASI Series **C 352**, 193 (1992).
- ²²P.A. Jacobs. J.A. Martens, J. Weitkamp y H.K. Beyer. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **72**, 351 (1981).
- ²³A. Corma, V. Fornés, M.J. Franco, F.A. Mocholí y J. Pérez-Pariente, en *Fluid Catalytic Cracking II. Concepts in Catalyst Design*, ed. por M. Occelli. ACS Symp. Series **452**, 79 (1991).
- ²⁴M.J. Franco, J. Pérez-Pariente, E. Sastre y A. Corma. XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, El Escorial (1992).
- ²⁵P.A. Jacobs y J. Uytterhoeven, *J. Catal.* **26**, 175 (1972).
- ²⁶P.A. Jacobs y C. F. Heylen, *J. Catal.* **34**, 267 (1974).

- ²⁷M. Mehicic y J.G. Grasselli, en *Analytical Raman Spectroscopy*, ed. por J.G. Grasselli y J.Bulkin. Chem. Anal. Series **114**, 325 (1991).
- ²⁸J.H.C. Van Hoof y J.W. Roelofsén, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, Stud. Surf. Sci. Catal. **58**, 282 (1991).
- ²⁹J.I. Golstein, D.E. Nenbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori y E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, Nueva York, 1981.
- ³⁰A. Auroux, en *Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs*, ed. por B. Imelik y J.C. Vedrine, Technip, París (1988), pag. 823.
- ³¹A. Auroux y A. Gervasini, J. Phys. Chem. **94**, 6371 (1990).
- ³²J. Sanz, "Caracterización superficial de sólidos", Curso de Especialización de Postgrado, Universidad de Oviedo, Marzo (1991).
- ³³G. Engelhardt, D. Kunath, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmak y E. Lippmaa, en Workshop on Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites, Berlin-Adlershof (1979).
- ³⁴J. B.Nagy, G. Engelhardt y D. Michel, Adv. Colloid Interface Sci. **23**, 67 (1985).
- ³⁵J.M. Thomas y J. Klinowsky. Adv. Catal. **33**, 199 (1985).
- ³⁶J. Klinowsky, Ann. Rev. Mater. Sci. **18**, 189 (1988).
- ³⁷G. Engelhardt y D. Michel. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. Wiley, Chichester (1987).
- ³⁸G. Engelhardt, en *Introduction to Zeolite Science and Practice*, ed. por H. van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen, Stud. Surf. Sci. Catal. **58**, 285 (1991).

- ³⁹E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt y A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4889 (1980).
- ⁴⁰G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak y M. Mägi. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **49**, 482 (1981).
- ⁴¹J. B.Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart, E.G. Derouane y P. Jacobs, *J. Mol. Catal.* **20**, 327 (1983).
- ⁴²J. Scherzer, *ACS Symp. Series* **248**, 157 (1984).
- ⁴³J. Sanz, V. Fornés y A. Corma. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **84**, 3113 (1988).
- ⁴⁴J.P. Gilson, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro. *NATO ASI Series C* **352**, 19 (1992).
- ⁴⁵C.S. Blackwell y R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* **92**, 3965 (1988).
- ⁴⁶G. Engelhardt, en *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, ed. por P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jiru, V.B. Kazansky y G. Schulz-Ekloff. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **18**, 23 (1984).
- ⁴⁷J.K. Klinowsky, J.M. Thomas, C.A. Fyfe y G.C. Gobbi, *Nature* **296**, 553 (1982).
- ⁴⁸C.S. Blackwell y R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* **88**, 6135 (1984).
- ⁴⁹J.A. Martens, M. Mertens, P.J. Grobet y P.A. Jacobs, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 97 (1988).

Capítulo 3

Zeolita Phi

3.1 Introducción

El uso potencial como catalizadores en la industria petroquímica¹⁻⁵ de zeolitas con propiedades de selectividad de forma ha motivado el desarrollo de la síntesis y caracterización de zeolitas con tamaño de poro grande y medio, tanto de alta como de baja relación Si/Al.⁶ Así, se han descrito recientemente la síntesis, estructura y propiedades de zeolitas de poro grande como la beta,⁷⁻⁹ ECR-1,¹⁰ o los materiales con estructura tipo faujasita ZSM-2,¹¹ ZSM-3,^{12,13} CSZ-1,¹⁴ CSZ-3,¹⁵ ZSM-20,^{16,17} ECR-4,^{18,19} ECR-32,^{18,19} ECR-30,²⁰ EMC-2²¹ y EMC-1^{21,22} y SAPO-37.²³ Algunas de las características de estos materiales se han resumido en la Tabla 1.1.

La zeolita Phi se obtuvo en Union Carbide (EE.UU.) al intentar sintetizar la zeolita ZSM-20. Esta zeolita pertenece al grupo de zeolitas de baja relación Si/Al.²⁴ A diferencia del notable avance, tanto en la exploración de las propiedades de la mayoría de los materiales conocidos como en la síntesis de otros nuevos de estas características, en el caso de la zeolita Phi los estudios realizados sobre su síntesis y caracterización son bastante escasos. Tan sólo existe una patente²⁴ y tres pu-

blicaciones²⁵⁻²⁷ que se dedican en alguna medida al estudio de este material, y su estructura cristalina está aún por determinar. La capacidad de adsorber perfluorobutilamina y neopentano, de diámetros cinéticos 10.2 Å y 6.2 Å respectivamente, la clasifica como un material de tamaño de poro grande. Por otra parte, según el test de *n*-decano,²⁵ esta zeolita contiene anillos lobulados de 12 miembros, los cuales intersectan al menos en dos direcciones.²⁶

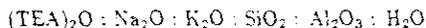
Su síntesis puede realizarse utilizando hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) como base orgánica,²⁴ o bien empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como base orgánica.^{27,28} La fracción molar de template utilizada en la síntesis es muy baja. El material sintetizado retiene sólo pequeñas cantidades de esos compuestos nitrogenados en su estructura.²⁴

En el presente trabajo se ha realizado un estudio sistemático de las condiciones de síntesis de la zeolita Phi en el sistema $(\text{TEA})_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$, así como su caracterización físico-química.

3.2 Síntesis

3.2.1 Efecto de los cationes y templates

Las distintas composiciones de gel utilizadas en este estudio de síntesis, las temperaturas de cristalización, y las fases obtenidas en cada caso, están recogidas en la Tabla 3.1. El dominio de cristalización de la zeolita Phi en el sistema



y en las condiciones indicadas en la Tabla 3.1 es relativamente pequeño como puede verse en la Figura 3.1. Como se observa, al aumentar la temperatura de síntesis desde 373 a 393 K el dominio de cristalización de la zeolita Phi se desplaza ligeramente

TABLA 3.1

Composición del gel y temperatura de cristalización empleadas en la síntesis de la zeolita Phi.^a

<u>T (K)</u>	<u>Muestra</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>(TEA)₂O</u>	<u>χ(K⁺)^b</u>	<u>H₂O</u>	<u>Fases obtenidas</u>
373	1	10.0	1.48	0.36	3.16	0.072	150	Phi
	2	10.0	2.12	0.28	2.50	0.057	150	Phi
	6	10.0	1.44	0.0	3.16	0.0	150	Phi+GME
	7	10.0	1.48	0.028	3.16	0.006	150	Phi+GME
	8	10.0	1.48	0.52	3.16	0.101	150	Phi+OFF+LTL
	9	10.0	1.12	0.32	3.40	0.066	150	OFF
	10	10.0	1.10	0.26	2.98	0.060	150	OFF+SOD
	18	20.0	18.60	0.98	9.28	0.034	300	LTL
393	3 ^c	10.0	1.12	0.36	3.16	0.078	150	Phi
	4	10.0	1.48	0.36	2.92	0.076	150	Phi
	5	10.0	1.16	0.028	3.16	0.006	150	Phi
	11	10.0	2.12	0.28	2.50	0.057	150	Phi+OFF
	12	10.0	1.12	0.34	3.16	0.074	150	Phi+OFF
	13	10.0	1.08	0.0	3.16	0.0	150	Phi+GIS
	14	10.0	1.08	0.36	3.16	0.078	150	Phi+GIS
	15	10.0	1.12	0.028	3.16	0.006	150	Phi+GIS
	16	10.0	1.12	0.32	3.40	0.066	150	OFF
	17	10.0	1.10	0.26	2.98	0.060	150	SOD
	19	20.0	18.60	0.98	9.28	0.009	300	Beta

^a Composiciones dadas como relaciones molares de óxidos (Al₂O₃ = 1).

^b Fracción molar de K⁺ $\chi(K^+) = K^+ / (K^+ + Na^+ + TEA^+)$.

^c Muestra de referencia en este trabajo.

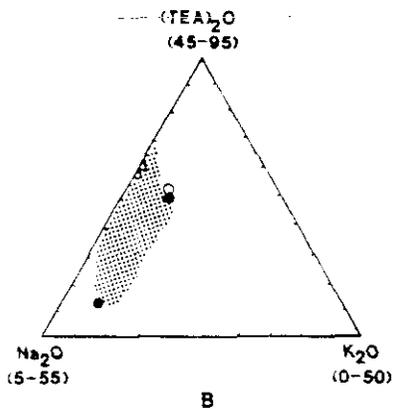
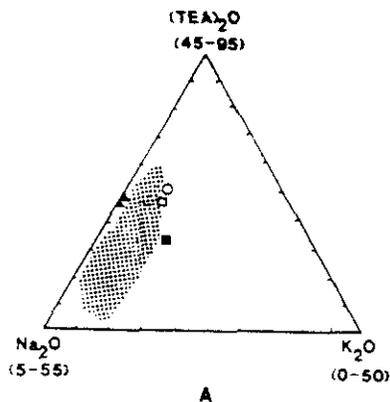


FIGURA 3.1

Dominio de cristalización de la zeolita Phi en función de la fracción molar de cationes orgánicos e inorgánicos presentes en el gel. (a) $T_c = 373$ K y (b) $T_c = 393$ K. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$; fases obtenidas: (o) OFF, (●) OFF+Phi, (Δ) Phi+GIS, (\triangle) Phi+GME, (\square) Phi+OFF+LTL, (\square) OFF+SOD. El área sombreada corresponde al dominio de estabilidad de la zeolita Phi.

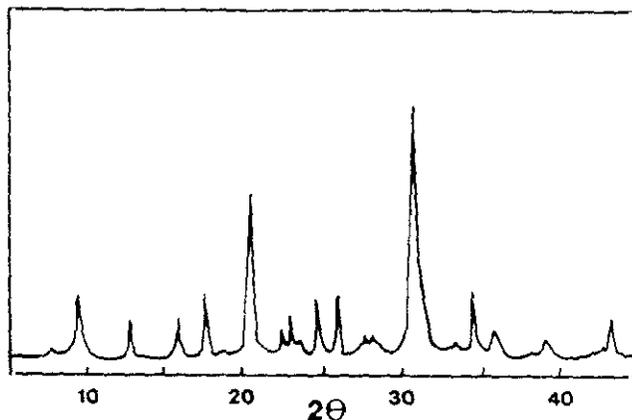


FIGURA 3.2

Diagrama de difracción de rayos-X de polvo de la zeolita Phi empleada como referencia para el cálculo de cristalinidades en este trabajo.

hacia mayores contenidos en TEA^+ .

En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de difracción de rayos-X de la zeolita Phi más cristalina obtenida en este trabajo, la muestra 3. Esta muestra se usará en lo sucesivo como muestra de referencia, asignándole por lo tanto una cristalinidad arbitraria del 100 %.

En la Tabla 3.2 se resumen los valores de los espaciados d_{hkl} y las intensidades relativas del diagrama de difracción de rayos-X de la muestra referencia y se comparan con los reivindicados en la literatura correspondientes a una muestra obtenida con el procedimiento allí indicado.²⁴ La diferencia fundamental entre ambos mate-

TABLA 3.2
 Datos de difracción de rayos-X para la zeolita Phi.

Ref. 24, ejemplo 1		Muestra de referencia		
d (Å)	I^a	d (Å)	I^b	B^c
11.6 ± 0.2	M	11.5 ± 0.3	5	0.4
9.5 ± 0.2	F	9.3 ± 0.2	24	0.4
7.0 ± 0.15	F	6.9 ± 0.1	15	0.25
5.61 ± 0.10	F	5.53 ± 0.08	16	0.3
5.04 ± 0.08	F	5.01 ± 0.06	27	0.2
4.31 ± 0.08	F	4.31 ± 0.04	66	0.35
		3.97 ± 0.04	9	0.2
		^d 3.86 ± 0.03	13	0.3
		^d 3.77 ± 0.03	4	0.2
		^d 3.58 ± 0.03	22	0.45
3.43 ± 0.06	MF	3.44 ± 0.03	24	0.3
		^d 3.23 ± 0.02	8	1.0
2.92 ± 0.05	MF	2.92 ± 0.02	100	0.5
		2.69 ± 0.02	5	0.4
2.61 ± 0.05	D	2.60 ± 0.01	25	0.3
		2.50 ± 0.01	10	0.5
		2.30 ± 0.01	7	0.6
2.09 ± 0.05	D	2.08 ± 0.01	15	0.3

^a Intensidad relativa: MF = muy fuerte; F = fuerte; M = media; D = débil.

^b Intensidades relativas medidas como alturas de las reflexiones

^c Anchura (en grados) de las reflexiones a media altura.

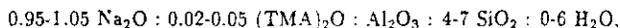
^d Reflexiones no asignadas a la zeolita Phi en la Referencia 24.

riales se encuentra en las intensidades relativas. La presencia simultánea de líneas de difracción anchas y estrechas en el diagrama de difracción de la zeolita Phi obtenida en este trabajo (véase Figura 3.1) sugiere un alto grado de desorden en determinadas direcciones cristalográficas.

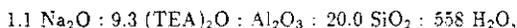
El dominio de cristalización de la zeolita Phi es muy sensible a la concentración relativa de cationes alcalinos en el medio de síntesis. Como se detalla en la Tabla 3.1, esta zeolita cristaliza pura sólo en geles en los que la fracción molar de K^+ está comprendida en el intervalo $0 < K^+ / (K^+ + Na^+ + TEA^+) < 0.8$. Cuando la concentración de K^+ es superior, la zeolita Phi cristaliza simultáneamente con otras fases más selectivas al K^+ , como la zeolita L o la ofretita,²⁹ o incluso cristalizan estas últimas bien como fases puras o como una mezcla de fases (véase Figura 3.1). Sin embargo, es necesaria una fracción mínima de K^+ en el gel de síntesis para obtener la zeolita Phi pura, ya que en ausencia de este catión, cristaliza junto con gmelinita a una temperatura de cristalización de 373 K, o con gismondina cuando esta temperatura es de 393 K. El ion Na^+ también juega un papel importante en la cristalización, ya que en su ausencia cristalizan las zeolitas L y ofretita que, como ya se ha mencionado, son más selectivas al K^+ .

Como puede observarse en los diagramas de fases mostrados en la Figura 3.1, también es posible obtener zeolita Phi pura con geles más ricos en TEA^+ siempre y cuando se reduzca simultáneamente la concentración de K^+ , evitando de este modo la cristalización de la ofretita. En geles con bajas concentraciones de TEA^+ , se produce la cristalización simultánea de zeolita Phi y ofretita. De todo esto se deduce que la cristalización de la zeolita Phi es muy sensible a la estequiometría $K_2O : Na_2O : (TEA)_2O$ en el gel de síntesis, siendo los tres iones necesarios simultáneamente para la cristalización de esta estructura. Es de destacar que en los procedimientos de síntesis descritos por Jacobs y Martens,²⁷ y por investigadores de Union Carbide,²⁴

en los que se reivindica la obtención de zeolita Phi pura, el K^+ no está incluido explícitamente en la formulación del gel de síntesis:



en la Referencia 24, y



en la Referencia 27.

En el caso de la zeolita Phi pura sintetizada en Union Carbide,²⁴ el TMA^+ podría actuar como un template en la formación de la estructura, en cuyo caso, no se requeriría K^+ en su cristalización. En el presente trabajo no se han realizado estudios sistemáticos con el catión TMA^+ ; sin embargo, se ha observado que la sustitución de todo el K^+ por TMA^+ en un gel de composición catiónica $K^+/(TEA^++K^++Na^+) = 0.078$, en el que cristaliza la zeolita Phi pura, da lugar a una mezcla muy cristalina de sodalita y gismondina. Por otra parte, hay que tener en cuenta que Union Carbide emplea como fuente de Si chabazita previamente tratada por ácidos. Este mineral posee un elevado contenido en K^+ en su forma natural. Por lo tanto, a pesar de los pretratamientos ácidos realizados sobre la forma amónica del mismo, no puede excluirse totalmente la presencia de K^+ en la mezcla de reacción.

Por su parte, en el procedimiento descrito por Jacobs y Martens,²⁷ hay que destacar que el TEAOH distribuido por Fluka y empleado en la preparación contiene generalmente cantidades apreciables de K^+ .

3.2.2 Efecto de la relación Si/Al

Cuando se aumenta la relación Si/Al en el gel de síntesis hasta un valor de 20, y se introducen elevadas concentraciones de Na^+ , cristaliza la zeolita L a 373 K, y la

zeolita Beta a 393 K (véase Tabla 3.1). Ambos materiales cristalizan en presencia de TEA⁺.^{7,10} La zeolita Beta pertenece a las zeolitas de alta relación Si/Al (véase Tabla 1.1). Este comportamiento sugiere, como se verá en el siguiente Apartado, que la zeolita Phi es un material de baja relación Si/Al.

La mayor parte de las zeolitas que cristalizan junto con la zeolita Phi (GME, OFF y SOD) pertenecen a la familia con redes tipo ABC-6, que cristalizan en el sistema hexagonal y pertenecen a la familia de zeolitas de baja relación Si/Al. Las zeolitas de la familia ABC-6 están constituidas mediante el apilamiento de anillos de 6 tetraedros. Estos anillos pueden apilarse de forma análoga a un empaquetamiento compacto.³⁰ El apilamiento puede estar formado mediante:

- anillos sencillos, S6R (véase Figura 1.7), denominados A,B o C, como en el caso de CAN y SOD;
- anillos dobles, D6R (véase Figura 1.7), denominados AA, BB o CC, como en el caso de CHA y GME;
- anillos S6R y D6R, combinaciones AAB etc., como en el caso de ERI y OFF.

Estas unidades de construcción secundarias³¹ podrían por lo tanto ser también las unidades presentes en la zeolita Phi, la cual sería un nuevo miembro de la familia ABC-6. En los siguientes Apartados se presentan los datos de caracterización físico-química que avalan esta hipótesis.

En la Tabla 3.3 están resumidas las secuencias de apilamiento para cada una de estas estructuras, y en la Figura 3.3, las secuencias de apilamiento formadas en cada caso. Otras secuencias de apilamiento de posible interés se resumen en la Referencia 40 sobre estructuras hipotéticas. Los anillos triples (secuencia AAA, por ejemplo) no se consideran ya que su existencia no es probable.

TABLA 3.3
Secuencias de apilamiento de algunas zeolitas de la familia ABC-6.^a

Zeolita	Secuencia de apilamiento ^b	n^c	Tipo de anillos ^d
Cancrinita ^e	AB	2	S
Sodalita ^f	ABC	3	S
Ofretita ^g	AAB	3	S+D
Erionita ^h	AABAAC	6	S+D
Gmelinita ⁱ	AABB	4	D
Chabazita ^j	AABBCC	6	D

^a Adaptada de la Referencia 32.

^b Secuencia de anillos de 6 tetraedros a lo largo del eje c. A, B y C indican, respectivamente, el centro del anillo en $(0, 0, z)$, $(1/3, 2/3, z)$ y $(2/3, 1/3, z)$.

^c Número de anillos de 6 tetraedros en cada periodo en el eje c.

^d S: anillos sencillos solamente. D: anillos dobles solamente; S+D, anillos sencillos y dobles en igual número.

^e Referencia 33.

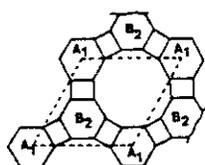
^f Referencia 34.

^g Referencia 35.

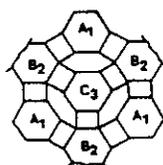
^h Referencia 36.

ⁱ Referencia 37.

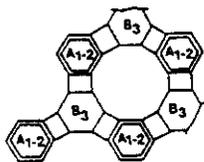
^j Referencia 38.



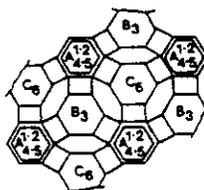
CANCRINITA: AB...



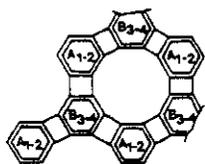
SODALITA: ABC...



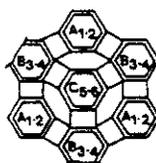
OFRETITA: AAB...



ERIONITA: AABAAC...



GMELINITA: AAB...



CHABAZITA: AABCC...

FIGURA 3.3

Estructuras correspondientes a las secuencias de apilamiento de planos constituidos por anillos de 6 tetraedros.³⁹

Es de destacar que en la familia ABC-6, a la cual pertenece probablemente la zeolita Phi, los defectos de apilamiento son bastante frecuentes, como ocurre, por ejemplo, en los materiales tipo OFF-ERI o GME-CHA.^{32,41,42} En estos materiales, el primer miembro del par posee canales de 12 tetraedros a lo largo de la dirección [001] interconectados a través de anillos de 8 tetraedros. En el segundo miembro del par, la estructura posee sólo supercajas interconectadas perpendicularmente a la dirección [001] a través de ventanas de 8 tetraedros. Debido a la gran similitud entre las dos estructuras del par, son muy frecuentes los intercrecimientos. Por ejemplo, en el caso del par OFF-ERI, el apilamiento de la OFF es del tipo AABAABAAB, mientras que en la ERI, el apilamiento es del tipo AABAACAABAAC. Así, en los cristales de OFF, se considera un defecto de apilamiento tipo ERI el descrito por la secuencia de apilamiento AABAABAACAAC, mientras que en los cristales de ERI se considera un defecto de apilamiento tipo OFF al descrito por la secuencia de apilamiento AABAACAACAABAAC. Las fases intercrecidas entre las fases ERI y OFF se denominan zeolita T.⁴³

3.3 Composición química

La composición química de las muestras de zeolita Phi pura obtenidas en este trabajo se muestra en la Tabla 3.4. La relación Si/Al en la zeolita Phi varía entre 2.07 y 3.14. Cuando disminuye la fracción molar de K^+ en el gel de síntesis se favorece la formación de zeolita Phi con mayor relación Si/Al. Asimismo, esta relación aumenta con la temperatura de cristalización.

En la Figura 3.4 se representan los análisis termogravimétrico y diferencial de la muestra 3 tomada como referencia en este trabajo. En el análisis, se identifican dos pérdidas de peso diferentes. La primera está asociada con un pico endotérmico

TABLA 3.4
Composición molar anhidra de las muestras de zeolita Phi obtenidas en este trabajo.

Muestra	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	(TEA) ₂ O
1	1.0	4.14	0.538	0.232	0.042
2	1.0	4.18	0.601	0.196	0.041
3*	1.0	5.06	0.505	0.252	0.099
4	1.0	5.92	0.449	0.387	0.162
5	1.0	6.28	0.751	0.400	0.160

*Muestra de referencia en este trabajo.

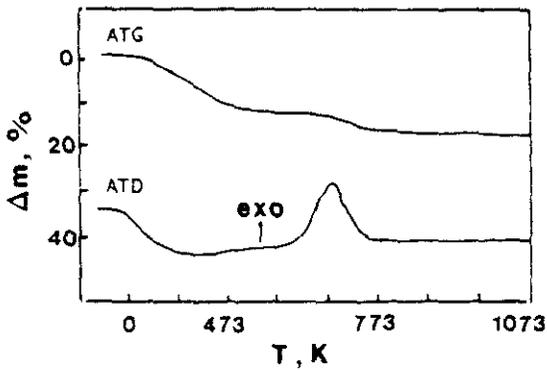


FIGURA 3.4
Análisis térmico gravimétrico y diferencial obtenidos en atmósfera de aire de la zeolita Phi referencia (muestra 3).

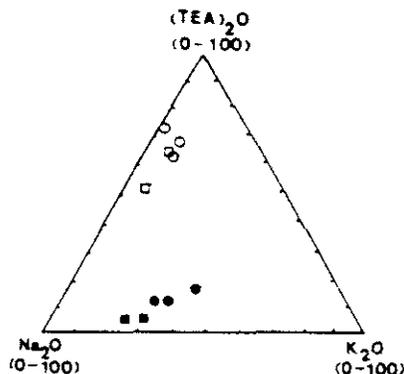


FIGURA 3.5

Diagrama ternario de la fracción molar catiónica del gel de síntesis (símbolos abiertos) y de los cristales de zeolita Phi (símbolos cerrados), para temperaturas de cristalización de 373 K (□, ○) y 393 K (●, ■).

muy ancho dentro del intervalo de temperaturas de ~ 298 a 573 K correspondiente a la desorción de agua. La segunda pérdida está asociada con un pico exotérmico centrado hacia 700 K, debido a la combustión del TEA^+ incorporado en los cristales de la zeolita. El intervalo de temperatura de esta última pérdida de peso coincide con el que produce la combustión del catión TEA^+ en la zeolita Beta.⁹ Esto sugiere que el catión TEA^+ en la zeolita Phi se encuentra probablemente localizado también en un canal abierto. La ausencia de un marcado pico exotérmico a bajas temperaturas sugiere que no existen cantidades apreciables de $TEAOH$ presente en la estructura de la zeolita Phi. El *volumen vacío* de la zeolita calculado a partir del análisis termogravimétrico, asumiendo un radio para el ion TEA^+ de 3.5 \AA es⁴⁴ de $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$. Este valor está de acuerdo con el determinado mediante adsorción de O_2 .²⁴

En la Figura 3.5 está representada la composición molar catiónica del gel de

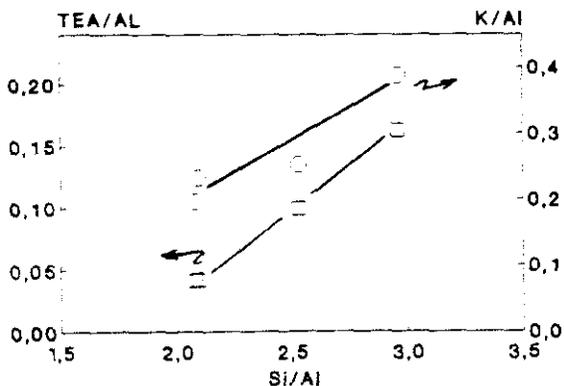


FIGURA 3.6

Fracción molar TEA/AI y K/AI en la zeolita Phi en función de la relación Si/AI de los cristales.

síntesis, así como de las correspondientes zeolitas Phi obtenidas a partir de ellos. Estos resultados sugieren que la zeolita Phi es altamente selectiva a los cationes alcalinos, especialmente al K^+ . Esta alta selectividad por el K^+ suele observarse en zeolitas que contienen en su estructura anillos de 8 tetraedros y/o cajas cancrinita, como las zeolitas OFF, LTL, CHA, MAZ, GIS, PHI y ERI.²⁹ Este hecho, induce a pensar en la presencia de estos elementos estructurales en la zeolita Phi.

Como se observa en la Figura 3.6, el contenido de Al de la zeolita Phi regula la fracción molar relativa de cada catión en los cristales. La fracción molar de Al neutralizado por K^+ y TEA^+ aumenta cuando lo hace la relación Si/AI del sólido, es decir, al disminuir el contenido de Al en la red. En el caso del Na^+ , la tendencia es inversa. Este comportamiento sugiere que tanto el catión TEA^+ como el catión K^+ juegan el principal papel en la cristalización de la zeolita Phi. El catión Na^+ , de

TABLA 3.5
Tratamientos de intercambio/calcinación de la zeolita Phi (relación
sólido/líquido = 20).

Muestra	Si/Al	NH ₄ Cl	T (K)	Calcinaciones	Intercambios	Cristalinidad (%)
1	2.07	-	-	0	0	100
1a		-	-	1	0	100
1b		1 M	293	2	1	65
1c		2.5 M	353	3	2	~ 0
3	2.53	-	-	0	0	100
3a		-	-	1	0	90
3b		0.1 M	293	2	1	85
3c		0.1 M	293	3	2	90
3d		0.2 M	293	4	3	75
3e		0.2 M	293	5	4	65

este modo, puede considerarse como una especie de catión compensador de cargas secundario, actuando fundamentalmente como un "diluyente" de la concentración total de cationes en el gel.

3.4 Localización de los cationes en la estructura

De los tratamientos de intercambio/calcinación con sales de amonio se obtiene información acerca de la localización de los diferentes cationes en la estructura de la zeolita Phi. Dada la baja relación Si/Al de la zeolita Phi, el tratamiento estándar, que consiste en intercambio con NH₄Cl 2.5 M a 353 K durante 1 hora con una relación sólido/líquido 1:10 en peso, destruye totalmente la estructura, como se muestra en la Tabla 3.5 (muestra 1c). Por este motivo se han optimizado las condiciones de intercambio para minimizar el ataque de los átomos de Al de su estructura.

Como se muestra en la Figura 3.7, para dos muestras de zeolita Phi con una relación Si/Al inicial de 2.5 y 3.1, los cationes Na^+ y K^+ presentes en los cristales son eliminables progresivamente mediante sucesivos intercambios con NH_4^+ seguidos de tratamientos de calcinación.

De la Figura 3.7 se pueden destacar dos hechos significativos:

1. el Na^+ se intercambia más fácilmente que el K^+ , y
2. el porcentaje de K^+ intercambiado aumenta notablemente después del segundo tratamiento.

Esto indica que el Na^+ ocupa posiciones en la estructura más accesibles que el K^+ . Una gran parte del K^+ podría estar localizado en cajas pequeñas accesibles a través de anillos de 6 u 8 tetraedros, probablemente tipo D6R o cancrinitas, como en el caso de las zeolitas OFF o ERI,⁴⁵ mientras que el Na^+ ocuparía posiciones situadas en canales principales, accesibles a través de ventanas mayores.

Para confirmar esta hipótesis, en lugar de realizar ensayos de intercambio con bajas concentraciones de NH_4Cl , se realizó una sola extracción aumentando la concentración de la sal de intercambio a 1 M. En este ensayo, se extrajo prácticamente la misma cantidad de Na^+ que en el proceso global anterior ($\sim 85\%$), pero sólo se extrajo un 20% del K^+ total contenido en la zeolita. Este hecho muestra de nuevo la selectividad de la estructura hacia el catión K^+ . Por otra parte, la fracción de Na^+ intercambiado aumenta con el contenido en Al, lo que sugiere una competencia entre el TEA^+ y el Na^+ por ocupar posiciones en los canales grandes, tal y como se indicó anteriormente (véase Figura 3.6).

Por su parte, la fracción molar de K^+ en la zeolita aumenta con la relación Si/Al (véase Figura 3.6), siendo más difícilmente intercambiable como se muestra en la Figura 3.7.

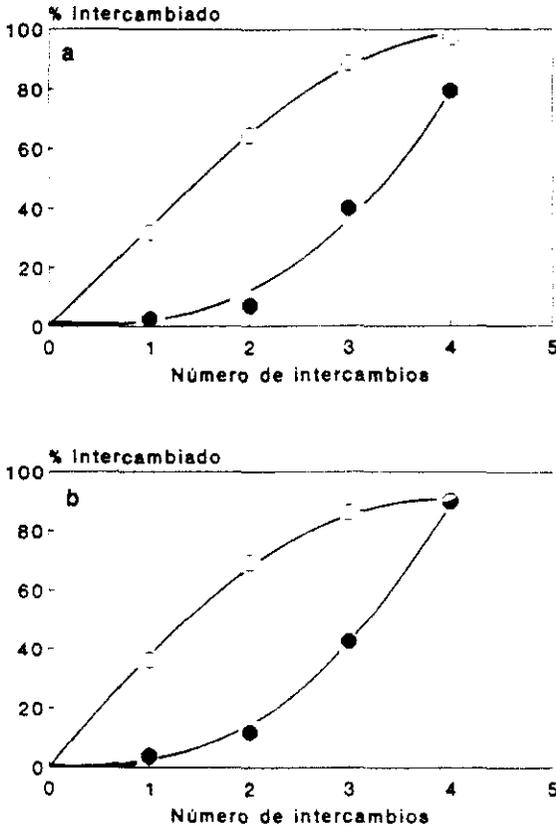


FIGURA 3.7

Porcentaje de Na⁺ (○) y K⁺ (●) intercambiado en función del número de intercambios para dos muestras de zeolita Phi con relación Si/Al = 3.1 (a) y 2.5 (b).

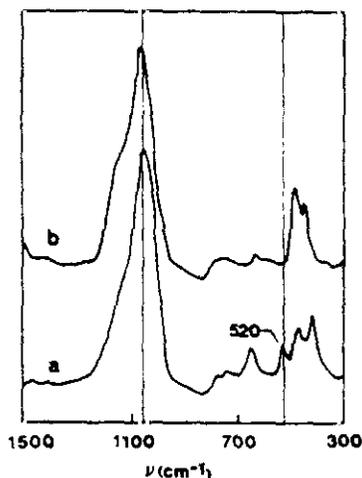


FIGURA 3.8

Espectro IR de la zeolita Phi (a) de relación Si/Al = 2.5, y de la OFF (b).

3.5 Espectroscopías infrarroja y Raman

El espectro IR de la zeolita Phi original tomada como referencia en este trabajo (Si/Al = 2.5), en la región 300-1500 cm^{-1} , está representado en la Figura 3.8, en la que también se ha incluido el espectro IR de la ofretita. Como se observa en dicha Figura, ambos espectros son muy similares excepto por la existencia de una banda adicional a 520 cm^{-1} en el caso de la zeolita Phi. Una cuidadosa revisión de los espectros IR de otras zeolitas pertenecientes a la familia ABC-6 muestra la presencia de una banda en la región 510-540 cm^{-1} sólo en aquellos materiales que poseen anillos dobles D6R unidos entre sí a través de un anillo sencillo de 4 tetraedros

(secuencia AABB). Este es el caso de las zeolitas GME y CHA. En cambio, no existen bandas en esta región en aquellas zeolitas donde el anillo doble D6R está unido a un anillo sencillo S6R, como es el caso de ERI y OFF, o solamente existen anillos sencillos S6R como en el caso de la CAN o SOD (véase Tabla 3.3). Estos resultados parecen indicar que una fracción de la secuencia de apilamiento en la zeolita Phi podría ser AABB, aunque no se excluyen otras posibilidades.

Con la finalidad de obtener más información estructural sobre la zeolita Phi, se ha obtenido su espectro Raman y el de otras zeolitas en la región de 200-700 cm^{-1} . Dutta y colaboradores⁴⁶ han mostrado empíricamente la existencia de una correlación inversa entre la frecuencia de vibración de la banda Raman más intensa de la estructura de una zeolita y el ángulo TOT promedio. Estos autores han observado además que la frecuencia de vibración de las bandas Raman no se afecta mucho ni por la composición catiónica de la zeolita ni por la relación Si/Al de la misma.

En el presente trabajo se han registrado espectros Raman de distintas zeolitas, y en la Figura 3.9 se ha representado la frecuencia de la banda Raman más intensa frente al ángulo TOT promedio correspondiente. Como puede observarse, el ángulo TOT promedio correspondiente a la zeolita Phi según esta correlación estaría bastante próximo al de la OFF. De este modo, debería de ser clasificada dentro de la familia de zeolitas de baja relación Si/Al ($\text{Si/Al} < 5$), siendo además poco probable la presencia de anillos de 5 tetraedros en su estructura^{32,46} ya que en general, este tipo de anillos suelen estar asociados a zeolitas de alta relación Si/Al, como ocurre con la Beta y MFI.

Volviendo al espectro IR, en la Figura 3.10 puede observarse cómo la frecuencia de tensión asimétrica Si-O aumenta linealmente con la relación Si/Al de la zeolita Phi. Este comportamiento se observa también en otros materiales zeolíticos ya que

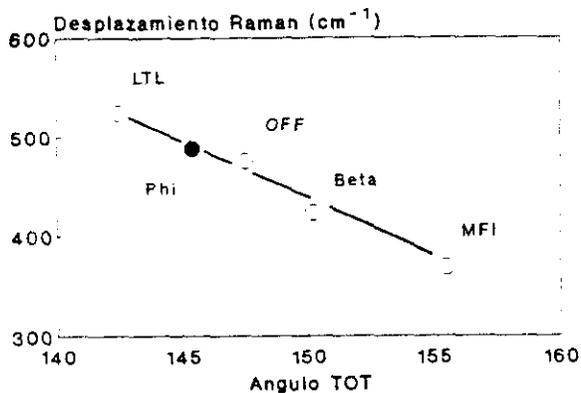


FIGURA 3.9

Frecuencias de vibración Raman más intensas en función del ángulo TOT promedio para algunas zeolitas.

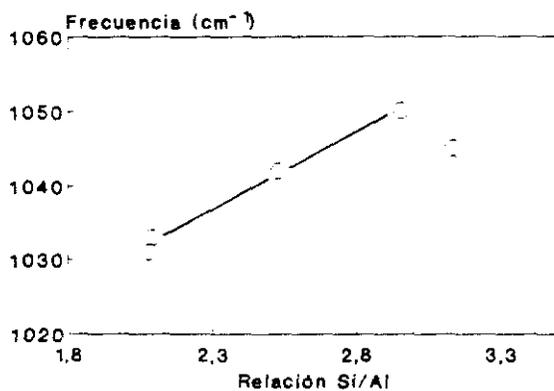


FIGURA 3.10

Frecuencia de vibración de la tensión asimétrica Si-O para distintas zeolitas Phi en función de su relación Si/Al.

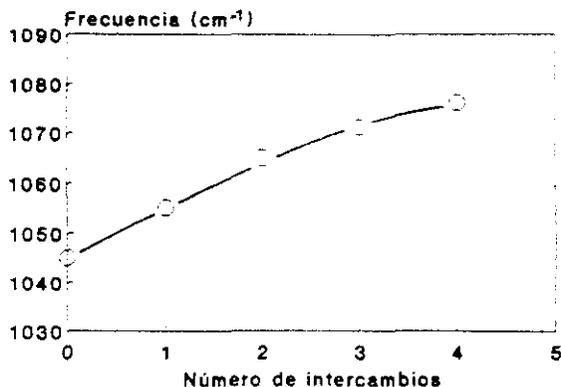


FIGURA 3.11

Frecuencia de vibración de la tensión asimétrica Si-O para de la zeolita Phi (Si/Al = 2.5) en función del número de intercambios.

la sustitución de Si por Al en la estructura de la zeolita produce una disminución en la constante de fuerza del enlace T-O.⁴⁷⁻⁴⁸

En el caso de las muestras sometidas a tratamientos de intercambio iónico/calcinación, la frecuencia de tensión asimétrica Si-O aumenta progresivamente con el número de intercambios (véase Figura 3.11), superando el intervalo mencionado anteriormente, lo que indica una desaluminización parcial de la zeolita. No obstante, tras el tercer tratamiento (muestra 3d) aún se conserva un 75% de la cristalinidad original en el caso de una muestra con una relación Si/Al inicial igual a 2.5, reduciéndose ya a un 65% tras el cuarto proceso de intercambio/calcinación como se describe en la Tabla 3.6 (muestra 3e).

Una relación similar a la descrita anteriormente en el Apartado 3.4 entre extracción progresiva de iones K⁺ y destrucción parcial de la estructura ha sido des-

TABLA 3.6
 Variación de la frecuencia de tensión asimétrica Si-O y la cristalinidad de la zeolita Pbi con los tratamientos de intercambio/calcinación.

Muestra	ν (cm ⁻¹)	Cristalinidad (%)	Si/Al ^a
1	1033		2.09
2	1031		1.96
3 ^b	1042	100	2.68
4	1050		3.20
5	1045		2.86
3a	1042	90	3.01
3b	1042	85	3.33
3c	1042	90	3.79
3d	1042	75	4.25
3e	1042	65	4.45

^a Relación Si/Al obtenida de la correlación lineal.

^b Muestra de referencia en este trabajo.

crita para otros materiales de la familia ABC-6. Así, Gard y Tait³² demostraron que es muy poco probable que los iones K^+ alojados en cavidades tipo D6R o cancrinita puedan ser intercambiados en el caso de la OFF. Por otro lado, estudios de intercambio catiónico en la ERI han confirmado que a pesar de que el resto de cationes sea intercambiable, queda siempre un residuo de al menos dos iones K^+ por celdilla unidad que no pueden ser reemplazados a temperaturas por debajo de 573 K: a mayores temperaturas, la pérdida de K^+ viene acompañada por un aumento de la relación Si/Al, lo que conlleva probablemente una destrucción parcial de la estructura.

En la zona de tensión OH del espectro IR puede observarse (véase Figura 3.12), que el intercambio sucesivo de las muestras da lugar a la aparición progresiva de grupos OH, distinguiéndose 4 bandas, una a 3750 cm^{-1} , característica de los grupos SiOH terminales, otras dos a 3655 y 3615 cm^{-1} , y un hombro a 3550 cm^{-1} visible en el espectro correspondiente a la muestra 3d. La frecuencia de vibración de estas bandas es muy próxima a las de las bandas características de la zeolita ofretita.⁴⁹ La intensidad de las bandas a 3615 y 3550 cm^{-1} aumenta progresivamente, como era de esperar, al ser reemplazados los cationes alcalinos por protones.

Siguiendo la asignación realizada en la ofretita,⁴⁹ la banda a 3615 cm^{-1} podría ser tentativamente asignada a grupos OH vibrando hacia un gran canal principal, mientras que la banda a 3550 cm^{-1} podría ser debida a la presencia de grupos OH localizados en prismas hexagonales y/o cajas cancrinitas. Finalmente, la banda a 3655 cm^{-1} podría estar relacionada con la presencia de especies de Al extrarred originadas en los tratamientos de intercambio/calcinación de la zeolita original. Este tipo de bandas también se han observado en zeolita la Y desaluminizada.⁵⁰

Debido la existencia de grupos ácidos potenciales (grupos OH vibrando a 3615 y 3550 cm^{-1}), se han realizado estudios adsorción de piridina. A pesar del carácter

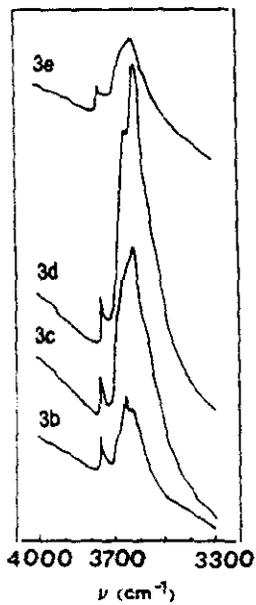


FIGURA 3.12

Espectro iR de la zeolita Phi referencia ($\text{Si}/\text{Al} \approx 2.5$) en la zona de tensión OH para distintos grados de intercambio.

ácido que deberían manifestar estos grupos OH, por analogía con la ofretita, en la zeolita Phi estos grupos interaccionan con la piridina en muy poca extensión, como puede apreciarse en la Figura 3.13. De hecho, la actividad de la forma ácida de la zeolita Phi en isomerización de xilenos es al menos un orden de magnitud menor que la de la forma ácida de la ofretita.^{51,52} Este comportamiento indica un bloqueo de poros en la estructura de la zeolita Phi bastante significativo, que podría ser debido bien a defectos de apilamiento ("stacking faults") o a la presencia de especies de Al extrarred bloqueando los canales de la zeolita. Es de destacar que en la familia ABC-6, a la cual pertenece probablemente la zeolita Phi, los defectos de apilamiento son bastante frecuentes, como ya se ha visto en el Apartado 3.2.2.

El volumen de microporo de la zeolita Phi tomada como referencia en este trabajo, determinado mediante adsorción de N₂, es de 0.19 cm³/g, muy similar al estimado mediante termogravimetría (véase Apartado 3.3). Esto indicaría que sólo podría existir una pequeña fracción de Al extrarred ocluido en el interior de los poros. Puesto que este hecho no explica la casi total exclusión de piridina de las cavidades de la zeolita, parece razonable concluir que el bloqueo de los poros es debido a la presencia de defectos de apilamiento en la estructura y no a la presencia de especies de Al extrarred. Estos defectos estructurales pueden dar lugar a la formación de anillos de menos de 10 tetraedros en algunas zonas del canal de la zeolita, como se ha indicado para los casos OFF-ERI o GME-CHA.

Con la finalidad de confirmar esta hipótesis, una muestra de zeolita Phi (Si/Al = 2.1) en su forma ácida fue sometida a tratamientos con una disolución de NH₄F. Este tratamiento se ha comprobado que es muy efectivo en la extracción del Al extrarred de las cavidades de la zeolita.⁵³ Como se observa en la Figura 3.14 este tratamiento aumenta la intensidad de las bandas a 3615 y 3550 cm⁻¹, mientras que la intensidad de la banda a 3655 cm⁻¹ disminuye. Esto confirma la asignación de

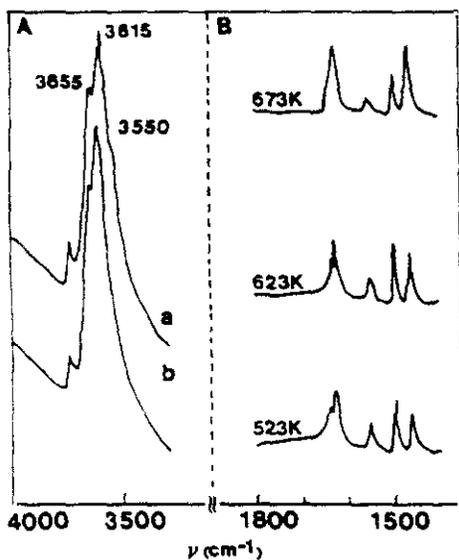


FIGURA 3.13

(A) Espectro IR de la zeolita Phi ($\text{Si/Al} = 2.5$) después de 3 tratamientos de intercambio/calcinación antes (a) y después de adsorción de piridina y posterior desgasificación a vacío a 523 K. (B) Espectro IR tras adsorción de piridina, posterior desorción a vacío.

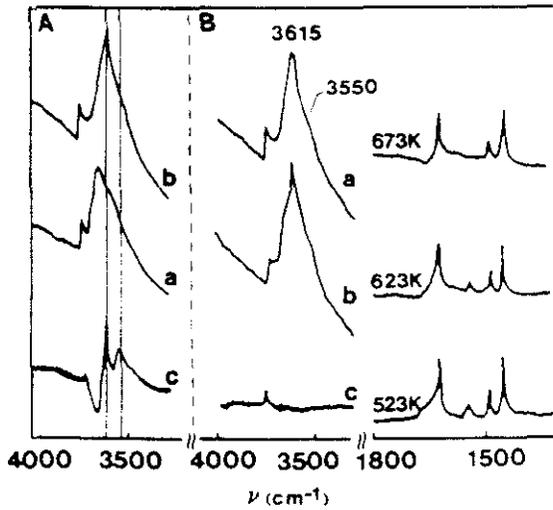


FIGURA 3.14

(A) Espectro IR de la zeolita Phi ($\text{Si}/\text{Al} = 2.1$) (a) después de un tratamiento de intercambio; (b) después de un tratamiento con NH_4F y (c) espectro diferencia. (B) Espectro de la muestra tratada (a) antes y (b) después de adsorber piridina y posterior desorción a vacío a 523 K.

esta última banda a especies Al extrarred.

La extracción de Al extrarred no parece mejorar la interacción de los grupos OH con la piridina (véase Figura 3.14). Este hecho indica de nuevo la elevada probabilidad de que existan defectos de apilamiento en la estructura de la zeolita Phi sintetizada según el método utilizado en el presente trabajo.

Este comportamiento contrasta con las propiedades de adsorción reivindicadas por Grose y Flanigen,²⁴ así como con la actividad catalítica del mismo material sintetizado por Jacobs y Martens²⁷ en presencia únicamente de iones Na⁺ y TEA⁺. Aunque en ambos casos no se menciona directamente la adición de K⁺ en el gel de síntesis, como ya se comentó en el Apartado 3.2, éste podría estar presente en alguna proporción. No obstante, no hay que olvidar que en el test de *n*-decano se realiza un análisis de la estructura de poro de las zeolitas a partir de la selectividad a los distintos productos, sin que la actividad sea un parámetro significativo. Este hecho puede enmascarar la presencia de posibles bloqueamientos de los poros debido a defectos de apilamiento en la estructura, siempre y cuando permanezca una mínima fracción de los mismos sin bloquear.

Smith y colaboradores⁴² han mostrado que la presencia de iones K⁺ en el gel de síntesis favorece la formación de defectos estructurales en la familia de zeolitas ABC-6. Teniendo esto en cuenta, se han realizado estudios de adsorción de piridina sobre la muestra cristalizada con la menor cantidad de K⁺ en el gel de síntesis, es decir, $K^+ / (K^+ + Na^+ + TEA^+) = 0.006$. En esta muestra tampoco se adsorben cantidades apreciables de piridina en el material.

Estos estudios parecen indicar que es necesaria la presencia de cantidades aún menores de K⁺ en el gel de síntesis y/o el empleo de TMA⁺ para cristalizar una zeolita Phi que presente propiedades catalíticas y de adsorción características de una zeolita de poro grande.

Referencias

- ¹S.M. Csicsery, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J. Rabo, ACS Monograph 171, 680 (1976).
- ²E.G. Derouane y Z. Gabelica. *J. Catal.* **65**, 486 (1980).
- ³P.A. Jacobs y J.A. Martens. *Pure Appl. Chem.* **58**, 1329 (1986).
- ⁴P.B. Weisz, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Ijima y J.W. Ward. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 1 (1986).
- ⁵A. Corma, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro. NATO ASI Series C **352**, 373 (1992).
- ⁶P.A. Jacobs y J.A. Martens. *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **33**, (1987).
- ⁷R.L. Wadlinger, G.T. Keer y E.J. Rosinski. Patente EE.UU. 3 308 069 (1967).
- ⁸J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T.J. Koetsier y C.B. de Gruyter. *Proc. Roy. Soc. London A* **420**, 375 (1988).
- ⁹J. Pérez-Pariente, J.A. Martens y P.A. Jacobs. *Appl. Catal.* **31**, 35 (1987).
- ¹⁰D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier, en *Zeolite Synthesis*, ed. por M.L. Occelli y H.E. Robson, ACS Symp. Series **398**, 506 (1989).
- ¹¹J. Ciric. Patente EE.UU. 3 411 874 (1968).

- ¹²J. Pérez-Pariente, V. Fornés, J.A. Martens y P.A. Jacobs, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal. **37**, 123 (1988).
- ¹³J. Ciric, Patente EE.UU. 3 415 736 (1968).
- ¹⁴M.M.J. Treacy, J.M. Newsan, R.A. Beyerlein, M.E. Leonowicz y D.E.W. Vaughan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1211 (1986).
- ¹⁵D.E.W. Vaughan y M.G. Barrett, Patente EE.UU. 4 333 859 (1982).
- ¹⁶E.G. Derouane, N. Denaie, Z. Gabelica y J. B.Nagy, Appl. Catal. **28**, 285 (1986).
- ¹⁷N. Dewaele, P. Bodart, Z. Gabelica y J. B.Nagy, en *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology, and Applications*, ed. por B. Držaj, S. Hočevár y S. Pejovnik. Stud. Surf. Sci. Catal. **24**, 106 (1985).
- ¹⁸D.E.W. Vaughan. Patente EE.UU. 4 714 601 (1984).
- ¹⁹K.G. Strohmaier. Patente Europea 0 320 114 (1989).
- ²⁰D.E.W. Vaughan. Patente Europea 0 315 461 (1989).
- ²¹F. Delprato, J.L. Delmonte, J.L. Guth y L. Hove. Zeolites **10**, 546 (1990).
- ²²F. Delprato, J.L. Guth, D. Anglerot y C. Zivkov, Patente Francia 88-13269 (1988).
- ²³B.M. Lok, A. Celeste, R. Messina y L. Patton. J. Amer. Chem. Soc. **106**, 6092 (1984).
- ²⁴R.W. Grose y E.M. Flanigen. Patente EE.UU. 4 124 686 (1978).
- ²⁵J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs y J. Weitkamp, Zeolites **4**, 98 (1984).

- ²⁶J.A. Martens y P.A. Jacobs. *Zeolites* **6**, 334 (1986).
- ²⁷P.A. Jacobs y J.A. Martens. *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal. **33**, 15 (1977).
- ²⁸M.J. Franco, J. Pérez-Pariente y V. Fornés, *Zeolites* **11**, 349 (1991).
- ²⁹D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, Nueva York (1974).
- ³⁰W.M. Meier, en *Molecular Sieves. Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites. (London)*, ed. por R.M. Barrer. Soc. Chem. Ind., Londres, (1968). pag. 10.
- ³¹W.M. Meier y D.H. Olson. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Butterworths, London (1987).
- ³²J.A. Gard y J.M. Tait. *Acta Cryst.* **B28**, S25 (1972).
- ³³O. Jarchow, *Z. Kristallogr.* **122**, 407 (1965).
- ³⁴L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **74**, 213 (1930).
- ³⁵R.A. Sheppard y A.J. Gude. *Amer. Miner.* **54**, 875 (1969).
- ³⁶L.W. Staples y J.A. Gard. *Miner. Magaz.* **32**, 261 (1959).
- ³⁷K. Fischer. *Neues Jb. Miner. Mh.*, pag. 1 (1966).
- ³⁸J.V. Smith, R. Rinaldi y L.S. Glaser. *Acta Cryst.* **16**, 45 (1963).
- ³⁹J.L. Guth y H. Kessler. *Nouvelles synthèses et applications des solides microporeux à larges pores*, Tième Reunion du GFZ, Caen (Francia, 1991).
- ⁴⁰G.T. Kokotailo y S.L. Lawton. *Nature* **203**, 621 (1964).

- ⁴¹J.V. Smith y J.M. Bennett, *Amer. Mineral.* **66**, 777 (1981).
- ⁴²J.V. Smith, *Chem. Rev.* **88**, 149 (1988).
- ⁴³J.C. Mougénel y H. Kessler, *Zeolites* **11**, 81 (1991).
- ⁴⁴B.M. Lok, T.R. Cannan y C.A. Messina, *Zeolites* **3**, 282 (1983).
- ⁴⁵R. Aiello y R.M. Barrer, *J. Chem. Soc. A*, 1470 (1970).
- ⁴⁶P.K. Dutta, D.C. Shieh y M. Puri, *Zeolites* **8**, 306 (1988).
- ⁴⁷E.M. Flanigen, H. Khatami y H.A. Szymanski, en *Molecular Sieves I. Proceedings of the 2nd International Conference on Zeolites. (Worcester, Mass.)*, ed. por R.F. Gould, *Adv. Chem. Series* **101**, 101 (1971).
- ⁴⁸E.M. Flanigen, en *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. por J. Rabo, ACS Monograph **171**, 86 (1976).
- ⁴⁹C. Mirodatos, A. Abou-Kais, J.C. Vedrine y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **74**, 1786 (1978).
- ⁵⁰R.D. Shannon, K.H. Gardner, R.H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot y A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **89**, 4778 (1985).
- ⁵¹E. Sastre, A. Corma, F. Fajula, F. Figueras y J. Pérez-Pariante, *J. Catal.* **126**, 457 (1990).
- ⁵²E. Sastre, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1989).
- ⁵³G. Garralón, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma, Madrid (1989).

Capítulo 4

Zeotipo SAPO-37

4.1 Introducción

El tamiz molecular SAPO-37 posee, como ya se indicó en el Apartado 1.3.4, una estructura tipo FAU.¹ Este material fue descrito por primera vez por Lok y colaboradores^{2,3} en 1984. Debido a su estructura tridireccional de poro grande, análoga a la de la zeolita Y, el SAPO-37 posee potencial interés y atractivas aplicaciones en catálisis y/o adsorción.

De los numerosos procesos industriales en los que se utiliza la zeolita Y (reacciones de craqueo, de hidrocrqueo o de química fina), el más importante económicamente es el craqueo catalítico. La introducción de la zeolita Y en este tipo de procesos mejoró notablemente tanto el rendimiento de la reacción como la calidad de las gasolinas.^{4,5} Dada la similitud, en cuanto a propiedades de craqueo catalítico, entre los materiales zeolíticos de la familia FAU como la zeolita Y o la ZSM-20,⁶ la síntesis de nuevos tamices moleculares pertenecientes a la misma familia, como es el caso del SAPO-37, ha abierto nuevas posibilidades de optimizar los procesos de craqueo catalítico,^{2,7-14} lo que explica el interés creciente que está suscitando tanto

su síntesis¹⁴⁻²² como su caracterización fisicoquímica.^{12,13,21-29}

Cuando la síntesis de tamices moleculares requiere la presencia de compuestos orgánicos en el gel, la posterior descomposición térmica de los mismos en los cristales sintetizados genera su forma ácida. En contraste con la alta estabilidad general de otros SAPO sometidos a este proceso,² en el caso del SAPO-37 se ha comprobado que su forma ácida es altamente sensible al vapor de agua a temperaturas inferiores a 345 ± 2 K.^{14,24-26} En estas condiciones, tanto la cristalinidad, como su celdilla unidad disminuyen notablemente, y la exposición prolongada a la humedad del ambiente provoca una pérdida completa de la cristalinidad.^{14,30} Sin embargo, el SAPO-37 mantiene su actividad catalítica a elevadas temperaturas tras un pretratamiento térmico con vapor de agua a 1033 K.¹³

Estudios realizados sobre la estabilidad hidrotérmica del SAPO-37 han demostrado que la presencia de ciertos adsorbatos en las cavidades puede estabilizar su estructura. Debido a que la forma ácida del SAPO-37 es sensible al agua líquida, cualquier ión o molécula que impida su acceso a las cajas mejorará en principio la estabilidad de la estructura: esto se ha comprobado con moléculas como TPAOH, piridina y piperidina.²⁶

El hecho de que, entre diversas moléculas estudiadas, la inestabilidad de la estructura de la forma ácida del SAPO-37, a temperaturas inferiores a 345 K, se manifieste sólo en presencia de agua, y no de otras moléculas como piridina o piperidina, podría ser debido no sólo a un efecto químico, sino a un efecto físico como la tensión interfacial entre el agua y las paredes de las cavidades del zeotipo.²⁶ Por el contrario, el NH_3 es fácilmente desplazado por el agua colapsando la estructura. La disposición de los tetraedros TO_4 en la estructura del SAPO-37, podría implicar determinados ángulos y distancias de enlace que diesen lugar a una estructura mucho más frágil frente al agua que la de los otros silicoaluminofosfatos.²⁶

La gran inestabilidad de la forma ácida del SAPO-37 a temperaturas inferiores a 345 K complica notablemente la interpretación físicoquímica de sus propiedades en términos estructurales, ya que el estudio de su estructura a temperatura ambiente tras su activación térmica requiere el empleo de una cámara de difracción de rayos-X adecuada.²³ A lo largo del presente Capítulo, se estudiará la estabilidad térmica e hidrotérmica de este material mediante estudios de espectroscopía IR.

Como ya se describió en el Apartado 1.3.3, la acidez Brønsted de estos materiales se genera mediante incorporación parcial de Si en posiciones T dentro de una hipotética red de AlPO_4 , existiendo diferentes mecanismos de sustitución.³ Las distribuciones de los elementos T generadas en el cristal mediante los distintos mecanismos de incorporación de Si pueden ser muy variadas y dependen fundamentalmente, como en el caso de las zeolitas, de las condiciones de síntesis. En los silicoaluminofosfatos, la introducción de P como tercer elemento da lugar a un sistema mucho más complejo y difícil de estudiar. Así, se han descrito múltiples disposiciones locales para una composición media dada. Este tipo de heterogeneidades se han observado no sólo en SAPO-37^{16,22,31} sino también en otros materiales como SAPO-5³²⁻³⁷ o SAPO-11,³⁸ especialmente en las composiciones con mayor contenido en Si.

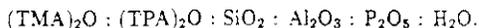
Las propiedades de un catalizador zeolítico dependen en gran medida, y entre otros factores, del procedimiento de síntesis del material. Por este motivo, para optimizar las propiedades catalíticas del SAPO-37, es imprescindible un estudio sistemático de la influencia de los parámetros de síntesis en el proceso de cristalización y en las propiedades del material resultante.

Actualmente, las publicaciones sobre estudios sistemáticos de la síntesis de SAPO-37 son escasas, habiéndose descrito dos métodos diferentes: síntesis en medio acuoso^{2,21} y síntesis en medio bifásico.^{15,39} El método de síntesis en medio acuoso es el utilizado a lo largo del presente trabajo.

La síntesis del zeotipo SAPO-37 impone la necesidad del empleo simultáneo de dos templates específicos de su estructura, TMAOH y TPAOH. Como ya se vió en el Apartado 1.4.4, esto requiere una estrecha relación de concentraciones entre ambos templates. Por otra parte, las fases cristalinas obtenidas son mucho más sensibles a la composición del gel que en el caso de síntesis de tamices moleculares en las que se requiera un único template.

El estrecho margen de composición del gel de síntesis que impone la obtención del SAPO-37 dificulta notablemente la capacidad de “diseñar” su composición química y tamaño de cristal desde la etapa preparativa del gel, a diferencia de otros tamices moleculares como, por ejemplo, la zeolita ZSM-5 o el SAPO-5, que son mucho más versátiles en cuanto a variaciones de composición química en el gel de síntesis.

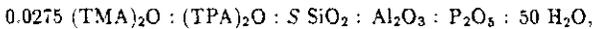
A continuación se describe cómo influyen cada uno de los distintos componentes químicos del sistema de cristalización del SAPO-37.



La relación óptima P_2O_5/Al_2O_3 en el gel es próxima a la unidad. Relaciones P_2O_5/Al_2O_3 muy inferiores a 1 favorecen la presencia de alúmina amorfa en el material final, al ser el compuesto más insoluble, disminuyendo por lo tanto la cristalinidad del producto deseado. Tampoco se debería aumentar mucho esta relación, ya que la relación P/Al en el material final es siempre menor que 1: un aumento notable de la relación P_2O_5/Al_2O_3 en el gel de síntesis induciría automáticamente un pH de síntesis menor y por lo tanto favorecería tanto la formación de fases densas de $AlPO_4$ tipo cristobalita o tridimita¹⁷ como la precipitación de sílice amorfa. Cabe destacar que algunos autores¹⁶ han descrito esta síntesis utilizando una relación $P/Al = 1.1$, es decir, próxima a 1.0.

La variación del contenido en Si en el SAPO-37 muestra un comportamiento similar al descrito en términos generales en el Apartado 1.4.4 para materiales micro-

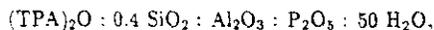
porosos AlPO_4 . Es decir, de los elementos T incorporados en este tipo de materiales, el Si es el que presenta un intervalo de incorporación más amplio. Esta variable fue sistemáticamente estudiada por Weida y colaboradores¹⁷ para una composición de gel



alcanzando un óptimo en la cristalinidad del material obtenido para valores de S comprendidos en el intervalo $0.4 < S < 0.8$. En el Apartado 4.2.1 de la presente Memoria se describe un estudio sistemático de la influencia del contenido en Si en el gel de síntesis en la cristalización del SAPO-37.

La relación óptima $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el caso del SAPO-37 está comprendida entre 30 y 50.¹⁷

El intervalo de variación en la concentración relativa en templates es bastante estrecho. Lok y colaboradores² sugieren que la relación $\text{TPA}^+/\text{TMA}^+$ en el gel de síntesis debe ser lo más próxima a 40. No obstante, Weida y colaboradores¹⁷ realizaron un estudio sistemático de este parámetro en la síntesis del SAPO-37 para tiempos de cristalización fijos de 48 horas. Para relaciones $\text{TPA}^+/\text{TMA}^+ > 40$ comienza a existir competencia de fases en la cristalización, estando el material final impurificado por el tipo estructural AFI ya que el TPA^+ es un template específico de la misma. Por otra parte, para valores de la relación $\text{TPA}^+/\text{TMA}^+ < 28.6$, ocurre una situación similar, pero, en este caso, se favorece la cristalización del tipo estructural SOD ya que el TMA^+ es un template altamente específico de éste tipo estructural. Es de destacar, por lo excepcional del caso, que en el ejemplo 42 reivindicado en la patente de Lok y colaboradores² se afirma haber obtenido SAPO-37 puro a partir de un gel de composición



es decir, en ausencia de TMA⁺.

En lo que se refiere al contenido en material orgánico, en el Apartado 4.2.2 de esta Memoria se presenta un estudio original acerca de la influencia de la relación $(\text{TMA}+\text{TPA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de síntesis sobre la cristalización de SAPO-37. Asimismo, en el Apartado 4.2.3 se ha realizado un estudio de la influencia de procesos de envejecimiento del gel de síntesis en la cristalización del SAPO-37. Este tamiz molecular también ha sido estudiado desde el punto de vista de su estabilidad térmica e hidrotérmica y de sus propiedades fisicoquímicas, como se describe en el Apartado 4.3. Finalmente, se ha realizado un estudio de los parámetros de síntesis que controlan el mecanismo de incorporación de Si en este material mediante estudios de RMN y de acidez (Apartados 4.4 y 4.5, respectivamente). El trabajo realizado en esta Memoria sobre el zeotipo SAPO-37 ha permitido definir las condiciones óptimas de síntesis, así como formular hipótesis acerca de los parámetros que controlan su actividad.^{40,41}

4.2 Síntesis

El procedimiento general de síntesis, similar al descrito por Saldarriaga y colaboradores,²¹ se ha descrito en el Apartado 2.1.4. A lo largo del presente Capítulo, y en cada una de las diferentes alternativas de síntesis ensayadas únicamente se especificarán las variaciones introducidas sobre el citado procedimiento general.

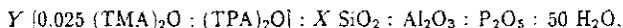
Los parámetros de síntesis estudiados han sido:

1. composición química del gel (contenido en Si y relación templates/ Al_2O_3).
2. tiempo y temperatura de envejecimiento del gel.
3. agitación,

4. tiempo de cristalización del sistema.

La influencia de cada uno de estos parámetros sobre algunas de las propiedades más relevantes de los cristales de SAPO-37 obtenidos se irán discutiendo a lo largo del presente Capítulo con la ayuda de diversas técnicas de caracterización fisicoquímicas.

En las cinéticas de cristalización realizadas se han empleado sistemas de cristalización tanto en régimen estático como dinámico. Las composiciones de los geles empleados han sido las siguientes:



siendo $X = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ para $Y = 1.0$, e $Y = 1.5, 1.75, 2.0$ para $X = 1.0$.

4.2.1 Influencia del contenido de Si en el gel

El diagrama de difracción de rayos-X de la muestra más cristalina obtenida, S37-2d, está representado en la Figura 4.1, donde se indican los índices de Miller de las reflexiones.⁴² Esta muestra será empleada como referencia para el cálculo de cristalinidades, asignándosele una cristalinidad arbitraria del 100%.

En la Tabla 4.1 se resumen la cristalinidad y la naturaleza de las fases obtenidas en función del tiempo de cristalización para los distintos contenidos de Si en el gel ($Y \approx 1.0$).

En la cristalización del gel de menor contenido en Si ($X = 0.25$) se observa que en primer lugar cristaliza un material con estructura análoga a la zeolita sodalita (tipo estructural SOD). Para tiempos de cristalización mayores, las reflexiones correspondientes a esa estructura van disminuyendo de intensidad, mientras que el tipo estructural FAU cristaliza progresivamente. En la Tabla 4.1 está descrito este proceso cuantitativamente. Estudios de microscopía electrónica de barrido en el material obtenido inicialmente muestran la presencia de cristales con dos morfologías

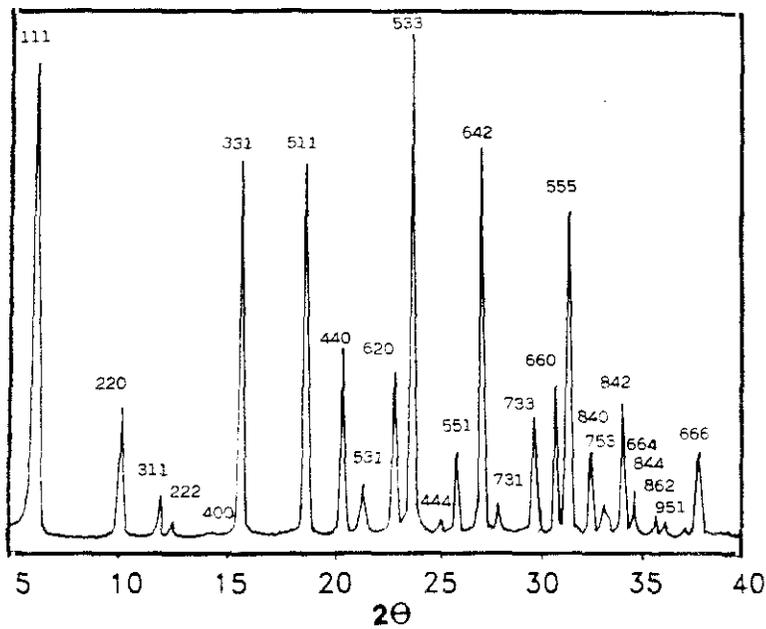


FIGURA 4.1

Diagrama de difracción de rayos-X de polvo del zeotipo SAPO-37 tomado como referencia para el cálculo de cristalinidad en este trabajo.

TABLA 4.1
Fases cristalinas, cristalinidad, y rendimientos (g zeolito/100 g de gel) de los productos finales en función de la relación $X = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de partida y del tiempo de cristalización t_c .

Muestra	X	t_c (h)	Cristalinidad (%)		Rendimiento
			SAPO-37	SAPO-20	
<i>Régimen estático</i>					
S37-1	a	0.25	10	0	100
	b	0.25	14	5	8
	c	0.25	17	15	55
	d	0.25	18	90	13
	e	0.25	19	80	6
	f	0.25	20	70	13
S37-2	a	0.50	11	55	1.57
	b	0.50	15	55	-
	c	0.50	17	75	1.75
	d	0.50	18	100	3.55
	e	0.50	19	95	2.50
	f	0.50	20	90	3.03
S37-3	a	1.00	6	10	0.05
	b	1.00	7	35	0.22
	c	1.00	8	70	0.78
	d	1.00	9	70	0.78
	e	1.00	11	80	1.70
	f	1.00	13	90	3.29
S37-4	a	1.50	11	50	1.27
	b	1.50	15	65	1.68
	c	1.50	17	45	1.47
	d	1.50	18	75	3.14
	e	1.50	19	65	2.31
	f	1.50	20	70	2.53
S37-5	a	2.00	10	30	1.00
	b	2.00	14	60	1.60
	c	2.00	17	60	2.35
	d	2.00	18	65	3.14
	e	2.00	19	70	3.10
	f	2.00	20	75	3.55
<i>Régimen dinámico</i>					
S37-6	a	0.50	6	5	0.01
	b	0.50	7	20	0.04
	c	0.50	8	75	0.50
	d	0.50	9	85	1.10
	e	0.50	11	90	1.97
S37-7	a	1.00	6	10	0.05
	b	1.00	7	30	0.16
	c	1.00	8	60	0.68
	d	1.00	9	80	1.57
	e	1.00	11	85	2.16

diferentes. Una minoría de ellos poseen una morfología de octaedros intercrecidos, mientras que la gran mayoría poseen claramente un hábito de crecimiento cristalino diferente. El análisis de estos cristales mediante energía dispersiva de rayos-X indica que los primeros poseen como composición media $(\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.40})\text{O}_2$ mientras que los últimos son compuestos estequiométricos de P y Al, $(\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.50})\text{O}_2$. Es decir, en el primer caso se trata de cristales de SAPO-20 y en el segundo de AlPO_4 -20, ambos pertenecientes al tipo estructural SOD.

Este estudio nos permite explicar el proceso de cristalización. El gel posee una concentración relativa de Si bastante baja. Esto dificulta notablemente la cristalización de la fase SAPO-37, la cual, como se discutirá más adelante, requiere una concentración mínima de Si en su estructura.^{21,17} Sin embargo, en estas condiciones sí es posible la cristalización de fases tipo AlPO_4 -20 o SAPO-20. Debido a que el TMA^+ es un template de alta especificidad para el tipo estructural SOD, en una primera etapa del proceso, el Si y fundamentalmente el TMA^+ se incorporan en el tipo estructural SOD. En este sistema las fases de tipo estructural SOD parecen ser menos estables que la fase de tipo estructural FAU. Este hecho, según la ley de Ostwald,⁴³ posibilita la cristalización del SAPO-37 a expensas de los primeros, llegando a ser el producto mayoritario al final del proceso como se expresa en la Tabla 4.1.

Para relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.25$ en el gel de síntesis, la única fase detectada mediante difracción de rayos-X es el SAPO-37.

La curva de cristalización para el gel de composición $X = 1.0$ e $Y = 1.0$ está representada en la Figura 4.2. Como puede observarse, la cristalización del material está acompañada de un marcado aumento del rendimiento en los sólidos. Por lo tanto la cinética de cristalización se representará como el rendimiento en zeotipo en función del tiempo de cristalización, definiendo como rendimiento en zeotipo el producto del

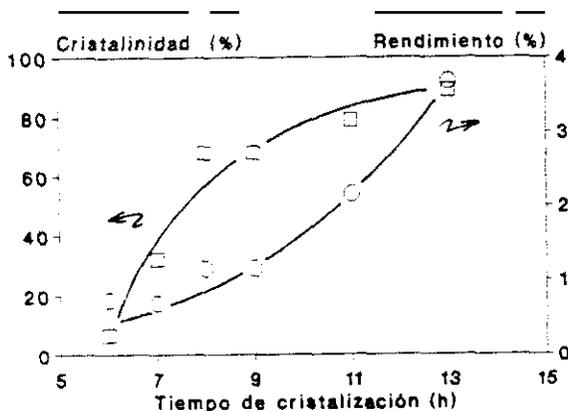


FIGURA 4.2

Cinética de cristalización y curva de rendimiento en sólidos de la muestra S37-3.

rendimiento en sólidos (gramos de sólido obtenido por cada 100 gramos de gel) por la cristalinidad del material obtenido, es decir, gramos de zeotipo obtenido por cada 100 gramos de gel.

Las cantidades de pseudoboehmita y sílice presentes en el gel son un 6.45% y un 3.8% en peso, respectivamente. Sin embargo, el rendimiento en los sólidos al comienzo de la cristalización es menor del 1%, lo cual indica que la mayor parte de la sílice y la pseudoboehmita se solubilizan antes de que el SAPO-37 comience a cristalizar. El Si permanece en disolución probablemente mediante la formación de algún tipo de especies de silicoaluminato, ya que la solubilidad de la sílice es muy baja al pH de síntesis (~7.5). Así, durante la cristalización, Si, P y Al se incorporan a la fase sólida principalmente desde la disolución, es decir, a través de un mecanismo de transporte en fase líquida. De esta manera, podría esperarse que

la velocidad de cristalización estuviese influida por el contenido de Si en el gel.

Respecto al mecanismo de cristalización del SAPO-37, Dumont y colaboradores⁴⁴ defienden el mecanismo de reestructuración del gel. Esta hipótesis la realizan basados en estudios de RMN de ^{129}Xe , mediante los cuales detectan ya en el gel cavidades de $\sim 25 \text{ \AA}$ sin orden regular, dando lugar a una estructura porosa con cierta capacidad de adsorción. No obstante, estos autores no realizan estudios cinéticos con los que apoyar su hipótesis.

En la Figura 4.3 están representados los rendimientos en SAPO-37 en función del tiempo de cristalización para distintos contenidos de Si en el gel de síntesis, siendo en todos los casos $Y = 1.0$.

El periodo de cristalización más corto corresponde al gel con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$ (muestra S37-3, Figura 4.3 b). Mediante el análisis por energía dispersiva de rayos-X se ha observado que la fracción molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ encontrada en los cristales de SAPO-37 obtenidos en esta experiencia es la más próxima a la del gel de síntesis: estos resultados se resumen en la Tabla 4.2.

Este hecho sugiere que la cristalización de SAPO-37 se ve favorecida por unas concentraciones adecuadas de Si, Al y P en la disolución, indicando de nuevo la presencia de un mecanismo de transporte en fase líquida para la formación del zeotipo. A partir de valores obtenidos por extrapolación en las distintas cinéticas de cristalización, se ha representado en la Figura 4.4 el rendimiento en zeotipo para una cristalinidad del 50%. Como puede observarse, éste aumenta en función del contenido de Si en el gel, mientras que, mediante extrapolación a contenidos nulos en Si, se predice un rendimiento nulo. Esto está de acuerdo con los fallidos intentos de preparar AlPO-37.^{17,21} En cambio, a mayor contenido de Si en el gel, aumenta la concentración de Si en disolución aproximándose más a la composición "ideal del sólido" favoreciéndose de este modo la cristalización de SAPO-37. Sin embargo,

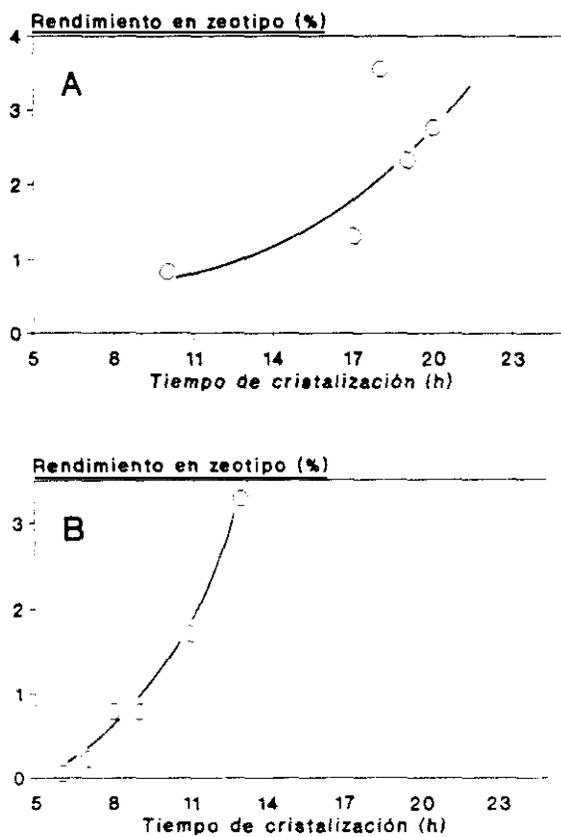


FIGURA 4.3

Curvas de rendimiento en SAPO-37 de las muestras: (a) S37-2; (b) S37-3; (c) S37-4 y (d) S37-5.

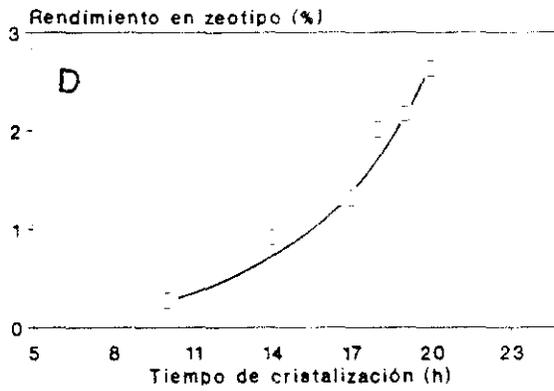
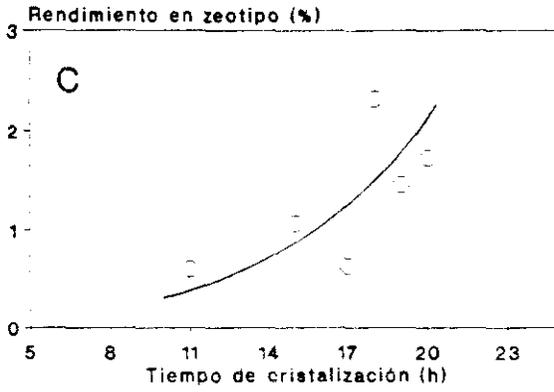


FIGURA 4.3 (Continuación)

TABLA 4.2
 Fracción molar Si/(Si+Al+P) en los cristales de SAPO-37 para las diferentes composiciones de gel utilizadas. Datos obtenidos mediante EDX.

Muestra	SAPO-37	Gel
	Si/(Si+Al+P)	Si/(Si+Al+P)
S37-1	0.12	0.06
S37-2	0.15	0.11
S37-3	0.17	0.20
S37-4	0.20	0.27
S37-5	0.17	0.33
S37-6	0.14	0.11
S37-7	0.17	0.20

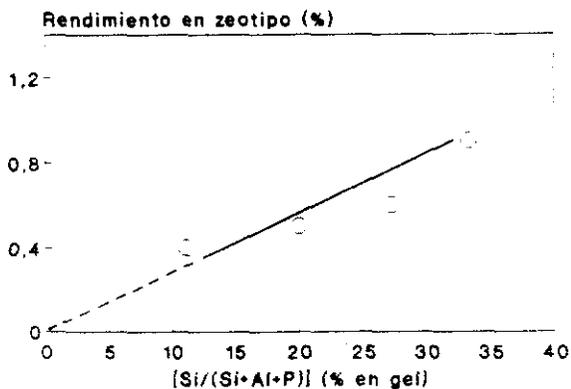


FIGURA 4.4

Rendimiento en zeotipo obtenido para una cristalinidad del 50% en función del contenido de Si en el gel. Cristalización en condiciones estáticas.

cuando la concentración de Si en el gel de síntesis excede apreciablemente a los valores límites encontrados en la incorporación de Si en los cristales de SAPO-37 (véase Tabla 4.2), la velocidad de cristalización disminuye de nuevo obteniéndose además menores rendimientos en zeotipo para tiempos de cristalización comparables.

No obstante, también hay que considerar que otro factor que podría influir en la velocidad de cristalización es la alta viscosidad de los geles, que aumenta con el contenido en Si de los mismos. El aumento de viscosidad podría disminuir la velocidad de transporte de especies de la disolución a los cristales, disminuyendo de este modo la velocidad de cristalización.

Con la finalidad de verificar esta hipótesis, se ha favorecido la difusión de las especies en la fase líquida agitando los autoclaves durante el proceso de cristalización. Así, se han realizado cinéticas análogas a las experiencias realizadas en la obtención de los zeotipos S37-2 y S37-3 (véase Tabla 4.1) pero utilizando en este caso, para la cristalización, autoclaves agitados a 60 rpm.

Como se observa en la Figura 4.5, tanto el periodo de inducción como el tiempo global de cristalización se reducen respecto al sistema anterior en régimen estático (véase Figura 4.3). Por otra parte, la velocidad de cristalización para la relación $X = 1.0$ continua siendo mayor que para $X = 0.5$, comportamiento idéntico al caso de síntesis en régimen estático.

En la Tabla 4.1, están resumidos los rendimientos obtenidos en SAPO-37 en función del tiempo de cristalización. Como se aprecia, el rendimiento en sólidos obtenido a tiempos cortos de cristalización en régimen dinámico, es inferior a los obtenidos en el caso de la cristalización en régimen estático. Esto indicaría que la agitación favorece la velocidad de disolución de la sílice y la alúmina, lo que podría contribuir a disminuir el periodo de inducción, además de favorecer la transferencia de P, Al y Si desde la disolución a la fase sólida. Por otra parte, la agitación no mo-

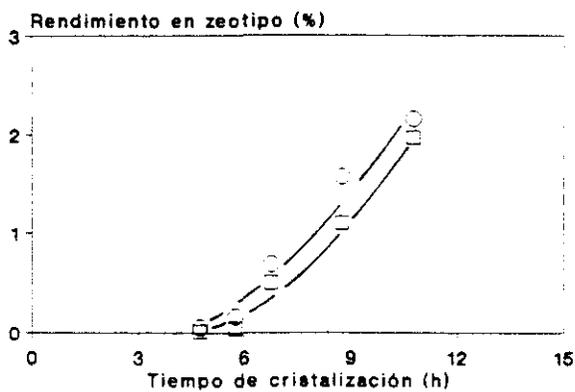


FIGURA 4.5

Curva de rendimiento en SAPO-37 utilizando un sistema de cristalización dinámico. Muestra S37-6 (□) y muestra S37-7 (○).

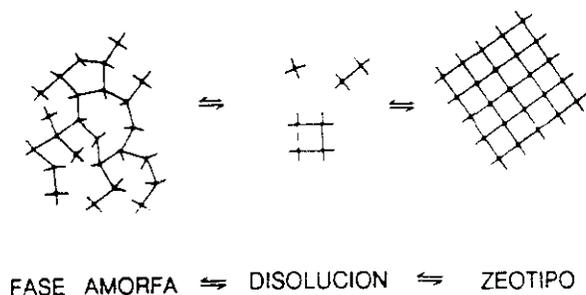


FIGURA 4.6

Mecanismo de cristalización del zeotipo SAPO-37 propuesto en este trabajo.

difica el modelo global de cristalización descrito anteriormente, es decir, que inicialmente la mayor parte de sílice y alúmina se disuelven, y posteriormente las especies de P, Al y Si son transportadas desde la disolución hacia los cristales de SAPO-37 en vías de formación. Este mecanismo se representa de manera esquemática en la Figura 4.6.

Los análisis elementales de carbono realizados sobre las diversas muestras obtenidas a lo largo de la cristalización en régimen dinámico muestran, como se observa en la Figura 4.7, una relación lineal entre el contenido en carbono de los sólidos y la cristalinidad de los mismos. Esto indica que los cationes orgánicos TMA⁺ y TPA⁺ se incorporan a los cristales desde la disolución progresiva y homogéneamente. Si se extrapolan en la Figura 4.7 los valores de contenido en carbono para una cristalinidad nula, la ordenada en el origen es mayor que cero, lo cual indica que probablemente en la fase amorfa existe algo de orgánico.

Puesto que el mecanismo de cristalización es un mecanismo de transporte en fase

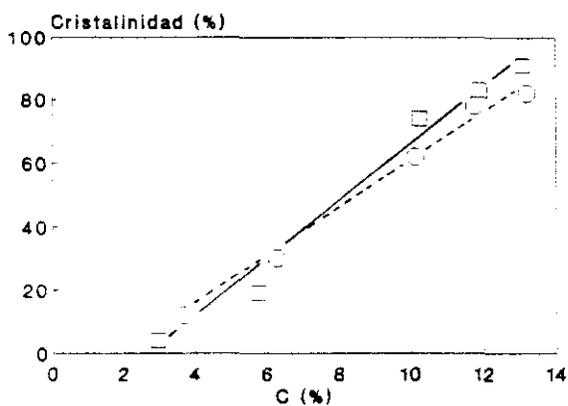


FIGURA 4.7

Contenido en C de los sólidos finales en función de su cristalinidad. Muestra S37-6 (□) y muestra S37-7 (○).

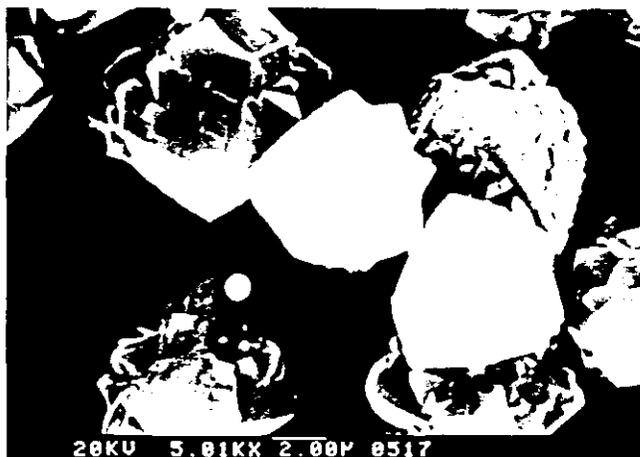


FIGURA 4.8
Microfotografía obtenida por SEM de los cristales de SAPO-37.

líquida, se sugiere que un método de síntesis con sembrado optimizaría notablemente el proceso ya que aumentaría notablemente la velocidad de cristalización.

4.2.1.1 Morfología y tamaño de cristal

Las muestras cristalinas de SAPO-37 presentan una morfología de octaedros intercrecidos como se muestra en la Figura 4.8, muy similar a la descrita en la bibliografía para este material.^{16,22,25} El tamaño medio de cristal es de aproximadamente 4–4.5 μm para los cristales obtenidos con geles cuya relación $X \leq 1.0$, y aumenta hasta aproximadamente 7.0 μm para geles con mayores contenidos en Si (véase Tabla 4.3), siendo en general relativamente homogéneo.

Como se observa en la Tabla 4.3, el régimen de cristalización, en nuestro caso,

TABLA 4.3
Tamaño medio de cristal.

Muestra	Tamaño de cristal (μm) ^a
S37-1	4.7
S37-2	4.2
S37-3	3.7
S37-4	6.9
S37-5	6.2
S37-6	4.1
S37-7	4.2

^a El valor del tamaño medio de cristal corresponde a la muestra más cristalina obtenida en cada cinética

no produce ningún efecto destacable sobre el tamaño de cristal, a diferencia del efecto descrito por Maistriau y colaboradores.¹⁶ Estos autores sugieren que la homogeneidad adicional del gel debida al sistema de cristalización dinámico favorece la nucleación observando, menor tamaño de cristal. Tampoco se ha observado ninguna diferencia morfológica apreciable en las microfotografías de los cristales de SAPO-37 obtenidos a partir de los distintos geles. Este hecho respalda la hipótesis planteada anteriormente sobre el efecto de la agitación en la disminución del periodo de inducción y del tiempo de cristalización.

4.2.1.2 Composición química

La composición química, tanto de los cristales individuales de SAPO-37 como de la fase amorfa, ha sido determinada mediante análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX).

La fase amorfa se distingue en el microscopio en forma de partículas irregulares.

TABLA 4.4
Composición $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)_2\text{O}_7$ de la muestra más cristalina de cada cinética, determinada mediante microsonda de electrones (EDX).

Muestra	x	y	z	Si/c.u.
S37-1	0.12	0.48	0.40	23
S37-2	0.15	0.47	0.38	29
S37-3	0.17	0.47	0.36	33
S37-4	0.20	0.44	0.36	38
S37-5	0.17	0.47	0.36	33
S37-6	0.14	0.47	0.39	27
S37-7	0.17	0.46	0.37	33

En las muestras S37-1d y S37-2d (Tabla 4.1), las partículas amorfas están constituidas fundamentalmente por P y Al, mientras que al aumentar el contenido en Si en el gel de síntesis ($1.0 \leq X \leq 2.0$), la fase amorfa se va enriqueciendo también en Si.

La composición de los cristales de SAPO-37 es bastante homogénea en cada muestra. En la Tabla 4.4 se ha resumido la composición química de las muestras más cristalinas de cada cinética de cristalización. El número de átomos de Si por celdilla unidad aumenta desde 23 hasta 38 (conviene recordar que cada celdilla unidad está constituida por 192 tetraedros). Como puede observarse en la Figura 4.9, este valor permanece constante para mayores contenidos de Si en el gel (relaciones Si/Al \geq 1.5 en el gel). En estos casos, la mayor parte del Si adicionado en el gel no se incorpora en los cristales de SAPO-37, existiendo una minoría en la fase amorfa, y permaneciendo mayoritariamente en disolución al finalizar la cristalización, como se muestra claramente en la Figura 4.10.

En la Figura 4.11 se han representado los datos obtenidos en este trabajo y los

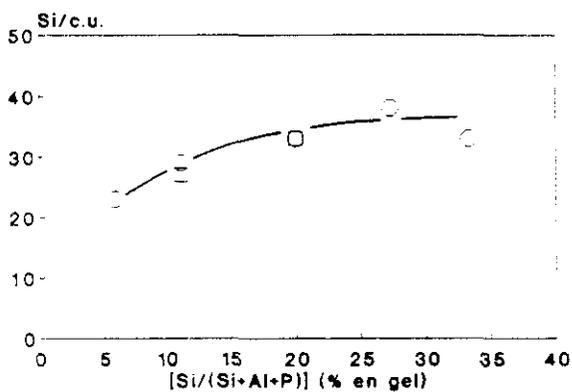


FIGURA 4.9

Número de átomos de Si por celdilla unidad del SAPO-37 en función del contenido de Si en el gel de síntesis. Condiciones de cristalización estáticas (○) y dinámicas (□).

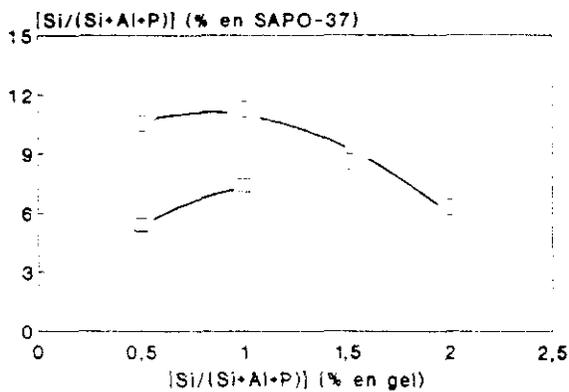


FIGURA 4.10

Fracción molar de Si incorporada en los cristales de SAPO-37 en función del contenido de Si en el gel. Condiciones de cristalización estáticas (c) y dinámicas (□).

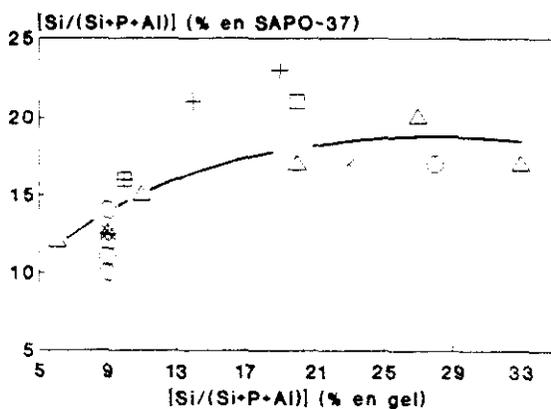


FIGURA 4.11

Fracción molar de Si incorporada en los cristales de SAPO-37 en función del contenido de Si en el gel. Datos extraídos de: (Δ) la Figura 4.9, ($*$) Referencia 21, (\circ) Referencia 15, (\square) Referencia 22, (\diamond) Referencia 2, (\times) Referencia 14 y ($+$) Referencia 28.

datos publicados en la literatura respecto a la incorporación de Si en el sólido en función del contenido de Si en el gel de síntesis. Para fracciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) > 0.15$ en el gel, parece existir un valor límite de 41 ± 3 átomos de Si por celdilla unidad en el sólido obtenido. La baja incorporación de Si en el sólido obtenida por diversos autores para la fracción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) \simeq 0.09$ podría ser debida bien a una relación $\text{Al}/\text{P} > 1.0$ en el gel de síntesis,¹⁶ o bien a un prolongado tiempo de envejecimiento previo del gel a temperatura ambiente,^{21,22} el cual, por otro lado, parece mejorar ligeramente el rendimiento del SAPO-37.²¹

Respecto a los límites de incorporación de Si en la estructura de SAPO-37, es interesante resaltar que éstos podrían estar relacionados con el número de cargas negativas en la estructura.

Por un lado, en el caso de un contenido nulo en Si, el cual correspondería a un hipotético AlPO_4 -37 la red no tendría carga y, como ya se ha visto anteriormente, esta estructura no parece factible. Este caso es análogo a lo que ocurre con la zeolita Y. Se observa empíricamente, que la estructura de estos materiales tipo FAU parece requerir un mínimo número de cargas, es decir, no se conocen sus estructuras electrostáticamente neutras. Así, la zeolita Y no se ha logrado sintetizar sin Al en la red, observándose que la velocidad de cristalización disminuye exponencialmente con la relación Si/Al.

Por otro lado, en el caso del SAPO-37, el límite superior de incorporación de Si podría estar relacionado con el número de los cationes orgánicos que compensan la carga negativa de la red que pueden ser alojados en el interior de las cavidades intracristalinas. Estos, al ser muy voluminosos, limitarían el número de cargas existentes en la estructuras. La única alternativa para la incorporación de Si en cantidades elevadas, en este caso, sería su incorporación mediante el mecanismo MS3 en forma de grandes islas de Si en el cristal, lo cual podría dar lugar a su vez a

TABLA 4.5
Composición química de los cristales de SAPO-37.

Muestra	Si/c.u.	% en peso			TMA ⁺	TPA ⁺	Cargas/c.u.	Γ [*]
		C	H	N				
S37-1	23	13.96	3.15	1.75	7	12	15	19
S37-2	29	14.52	3.28	1.89	8	13	17	21
S37-3	33	14.95	3.11	1.76	7	13	21	20
S37-4	38	14.17	3.15	1.66	5	14	15	19
S37-5	33	14.24	3.10	1.76	6	13	21	19
S37-6	27	13.68	3.18	1.71	7	12	15	19
S37-7	33	13.20	3.17	1.63	6	12	17	18

$$* \Gamma = (TPA^{+} + TMA^{+})/c.u.$$

tensiones en el cristal debidas a variaciones sustanciales en los ángulos y distancias de enlace.

A continuación se describe cómo están distribuidos los cationes orgánicos en la estructura de SAPO-37. Para ello, conviene recordar que, como ya se vio en el Apartado 1.3.2, la estructura tipo EAU posee 8 unidades sodalita y 8 supercavidades por celdilla unidad. Los resultados de los análisis químicos de C, H y N realizados sobre cada una de las muestras más cristalinas correspondientes a las diferentes cinéticas están recogidos en la Tabla 4.5. A través de estos datos y del contenido en H₂O de estos materiales, conocido a través de análisis térmico, se ha calculado el número de moléculas de orgánico por celdilla unidad en las distintas muestras. Estos resultados se resumen en la misma Tabla.

De estos datos se obtienen, como puede verse en la Tabla 4.5, 7-8 cationes TMA⁺ y 12-13 cationes TPA⁺ por celdilla unidad. Teniendo en cuenta que los cationes TMA⁺ tienden a ocupar preferentemente las unidades sodalita y los cationes TPA⁺

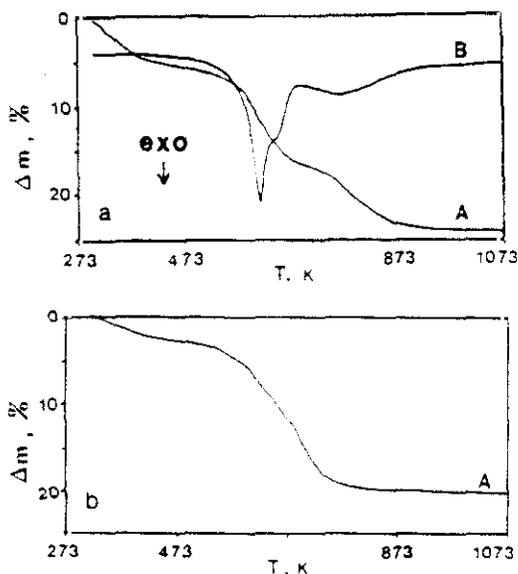


FIGURA 4.12

Análisis térmico de la muestra S37-3. (A) ATG, (B) ATD. (a) en aire y (b) en atmósfera de N_2 .

más voluminosos sólo pueden alojarse en las supercavidades de la estructura. esto significa que los cationes orgánicos están distribuidos a razón de 1 catión TMA^+ por β -cavidad ó unidad sodalita y aproximadamente 1.5 cationes TPA^+ por supercavidad.

Es de destacar que la relación C/N obtenida mediante análisis químico elemental está en fuerte discrepancia con la obtenida mediante análisis térmico. El análisis termogravimétrico de la muestra S37-3f está representado en la Figura 4.12. mostrando una pérdida total de peso del 23.7% en tres pasos bien diferenciados. El primer paso

TABLA 4.6
Relación C/N en SAPO-37 cristalizado por
diferentes autores.

Fuente	ATG*	Análisis químico
Saldarriga ²¹	6.3	9.9
Martens ²²	-	9.9
Maistriau ¹⁶	6.2	-
Man ²⁵	-	9
Ojo ⁴⁶	6.1	-
Este trabajo	6.9	9.2

* Valores calculados suponiendo pérdida de TPA⁺ desde 473-683 K y TMA⁺ desde 683-973 K.

(373-473 K) puede atribuirse a la desorción del H₂O presente en el material, el segundo paso (473-688 K) a la descomposición térmica del TPA⁺ alojado en las supercavidades y finalmente el tercero (688-973 K) a la salida del TMA⁺ ocluido en las β-cavidades. Si la tercera pérdida de peso se asocia exclusivamente a la eliminación de TMA⁺ de las β-cavidades,^{16,21,45} se obtiene una relación C/N ≈ 6.9, la cual es mucho menor que la obtenida mediante análisis químico elemental (C/N ≈ 9.2). Esta discrepancia de valores también se deduce de los datos presentados por otros autores, aunque no lo mencionan explícitamente (véase Tabla 4.6). La discrepancia entre ambos conjuntos de valores indica que mediante el análisis térmico, se está sobrevalorando la cantidad de TMA⁺. De hecho, cuando el análisis térmico se realiza bajo flujo de N₂ en lugar de aire, la pérdida de peso asociada al paso final disminuye apreciablemente conservándose constante la pérdida global de materia orgánica. De esta forma, la última pérdida de peso en el caso del SAPO-37 podría corresponder a la descomposición simultánea de TMA⁺ y parte del TPA⁺ presentes en el material.

La cantidad de H₂O en el tamiz molecular SAPO-37 determinada mediante análisis térmico es de 35-40 moléculas de H₂O por celdilla unidad. Si se considera que el volumen vacío disponible en las cajas sodalita es prácticamente nulo, por estar ocupado por los cationes TMA⁺, el H₂O debería estar alojada en las supercavidades a razón de 4-5 moléculas de H₂O por supercavidad. Si se supone simetría esférica a los cationes TMA⁺ y TPA⁺, teniendo en cuenta los diámetros dados en la Referencia 47, se obtiene una ocupación casi total del volumen libre de la estructura.

En la Tabla 4.5 se ha resumido el número total de cationes orgánicos y de cargas por celdilla unidad para las distintas muestras estudiadas. Este último valor se ha calculado a partir de los valores de análisis químico por EDX, es decir, de la fracción molar *x*, *y* y *z* (Tabla 4.4).

Así, teniendo en cuenta los mecanismos de incorporación de Si explicados en el Apartado 1.3.3, puesto que no todo el Si incorporado en la red tiene por qué dar lugar a una carga negativa en la estructura, el número de cargas efectivas en la misma, será equivalente al número de Si incorporados en posiciones teóricas de P menos el número de Si incorporados en posiciones de teóricas de Al. Por lo tanto, la fracción de Si incorporada en la red dando lugar a cargas negativas (M2-E) vendrá dada por:

$$M2-E = (M2-M3)/N$$

siendo M2 el número de Si incorporados en posiciones teóricas de P, M3 el número de Si incorporados en posiciones teóricas de Al, y $N = M2 + M3$. Por lo tanto, el número de cargas negativas en red por celdilla unidad vendrá dado simplemente por el producto de M2-E por el número de Si por celdilla unidad.

El hecho de que la fracción atómica de Al sea menor de 0.50 (Tabla 4.4) y el número total de cargas sea inferior al número de Si por celdilla unidad (Tabla 4.5) indica que, paralelamente a la incorporación de Si vía mecanismo MS2 (1 Si por 1 P),

se está produciendo además en alguna proporción la incorporación vía mecanismo MS3 (2 Si por 1 P y 1 Al).

Como se observa en la Tabla 4.5, el contenido total de cationes orgánicos es aproximadamente de 20 por celdilla unidad. Este valor es cercano al número de cargas por celdilla unidad tan sólo en algunas muestras. En el resto, el valor de las cargas por celdilla unidad es aproximadamente un 20% menor que el número total de cationes orgánicos determinados por análisis químico. En estos casos no debería excluirse la presencia de especies TAAOH y/o cationes TAA⁺ compensando defectos estructurales de la red.

La información relacionada el tipo de distribución de Si, P y Al en la estructura, se estudia en el Apartado 4.4 mediante datos de RMN de ²⁹Si, ²⁷Al y ³¹P.

4.2.2 Efecto de la relación *template*/Al₂O₃ en el gel

La síntesis del zeotipo SAPO-37 conlleva dos problemas no resueltos hasta ahora. Por un lado, como puede observarse en las Figuras 4.2 y 4.3, el rendimiento en la síntesis de SAPO-37 es bastante bajo en todos los casos ensayados. Esto supone un problema económico adicional en la síntesis de cualquier material zeolítico, y en especial en el caso concreto del tamiz molecular SAPO-37. En el caso más favorable, de las condiciones de síntesis ensayadas en el Apartado 4.2.1, el rendimiento en zeotipo no alcanza el 4%. Puesto que la incorporación de TPA⁺ en el sólido cristalino es tan sólo de aproximadamente un 2% del presente en el gel, esto conlleva la necesidad de utilizar en torno a 20 ml de disolución de TPAOH al 40% por cada gramo de SAPO-37 obtenido, junto con unos 0.17 g de TMAOH.5H₂O. El precio de estos dos reactivos, especialmente el TPAOH, impide hoy por hoy la aplicación de estos materiales a escala industrial. El proceso de obtención de disoluciones concentradas de TPAOH exentas de otros cationes encarece notablemente este reactivo.⁴⁶

Sólo este hecho, explicaría que en la actualidad aún no pueda ser comercial este tamiz molecular.

Por otra parte, un segundo problema adicional en la síntesis de este material reside como se ha descrito en el Apartado 4.1. en el estrecho margen de composición que impone el gel de síntesis para la obtención de este material puro y de elevada cristalinidad. Este hecho dificulta efectuar variaciones tanto en la composición química como en el tamaño de cristal del material final.

Estudiando la incorporación de los distintos elementos y especies químicas en el sólido cristalino, se observó que, en contraste con el caso del Si, P, Al ó TPA⁺, los cuales se incorporan en los cristales obtenidos al final del proceso en menos de un 20% de la cantidad inicial, calculado a partir de los rendimientos y composiciones químicas, en el caso del TMA⁺ se incorpora en el cristal final en torno a un 70% del contenido inicial en el gel. Esto nos llevó a suponer que el rendimiento final del SAPO-37 podría estar controlado por la concentración del TMA⁺ en disolución.

Para comprobar esta hipótesis se llevaron a cabo varias experiencias de síntesis con relaciones $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1.0$, conservando en todo momento la relación $(\text{TPA})_2\text{O}/(\text{TMA})_2\text{O}$ constante e igual a 40, con la finalidad de evitar competencias de fases no deseadas. El exceso de template en cada caso se adicionó en forma de bromuros para evitar variaciones en el pH final del gel. La incorporación de estas sales se realizó en la preparación de la disolución B previamente a la adición de la fuente de Si, es decir, en la disolución básica conteniendo los hidroxidos de TMA⁺ y TPA⁺.

En la Tabla 4.7 se han resumido los rendimientos teóricos y experimentales del sólido final para las distintas composiciones químicas del gel en función de la relación $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo X constante e igual a 1.0. El rendimiento máximo teórico se ha calculado asumiendo una incorporación completa del TMA⁺ presente en el gel

TABLA 4.7
 Rendimientos teórico en zeotipo y experimental en sólido en función de la relación $Y=(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($X = 1.0$).

Muestra	Y	t_c (h)	Rendimiento (%)		Cristalinidad (%)
			teórico ^a	experimental	
S37-3	1.00	13	5.9	3.65	90
S37-8	1.50	18	7.9	8.19	100
S37-9	1.75	18	8.6	8.22	— ^b
S37-10	2.00	18	9.5	8.50	— ^b

^a Suponiendo incorporación total del TMA^+ presente en el gel inicial en las β -cavidades del SAPO-37.

^b Se obtuvo una mezcla de SAPO-37, SAPO-5 y SAPO-20.

sólo en las cajas tipo sodalita del SAPO-37, suponiendo todas ellas llenas. Asimismo, se han recogido las características de los sólidos obtenidos. Como se observa en la Tabla 4.7, el rendimiento del sólido en la síntesis se duplica al incrementar el valor de Y desde 1.0 a 1.5. Esto significa que prácticamente todo el TMA^+ presente en el gel inicial es incorporado en los cristales de SAPO-37.

Estudios de microscopía electrónica de barrido muestran una disminución en el tamaño de cristal de $3.7 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$ al aumentar Y de 1.0 a 1.5. Además, a diferencia de la muestra S37-3, donde se encontraba un tamaño de cristal bastante homogéneo, en el caso de la muestra S37-8 se produce como se muestra en la Figura 4.13 una distribución de tamaños de cristal muy ancha. Cuando se aumenta la relación $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de síntesis hacia valores superiores a 1.5, se observa que en todos los casos la fase SAPO-37 cristaliza junto con otras fases no deseadas, como SAPO-5 y SAPO-20 (Tabla 4.7).

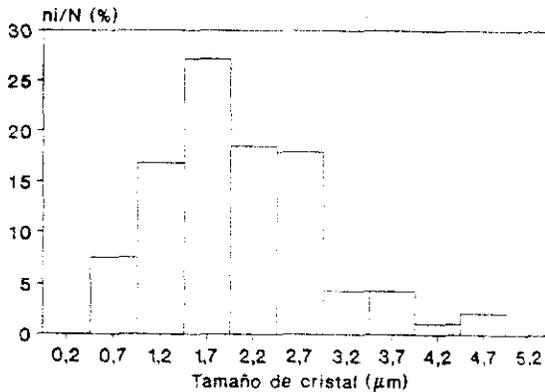


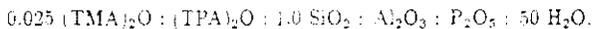
FIGURA 4.13
Distribución de tamaño de cristal en la muestra S37-8.

4.2.3 Tratamientos de envejecimiento

Con la finalidad de optimizar las condiciones de síntesis, modificar las propiedades del material obtenido y conocer algo más acerca del mecanismo de formación del SAPO-37, se han realizado estudios de envejecimiento, tanto del gel final de síntesis, como de la disolución precursora de P y Al.

4.2.3.1 Gel de síntesis

Las condiciones que se han mantenido constantes en los distintos tratamientos de envejecimiento han sido la composición química del gel.



el régimen estático de cristalización (estático) y la temperatura de síntesis a 473 K. La preparación del gel ha sido la descrita en el procedimiento general de síntesis del

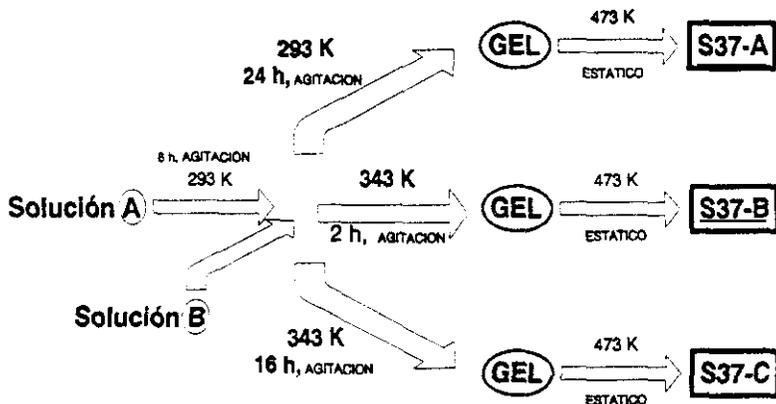


FIGURA 4.14

Esquemas del método de síntesis empleado para la cristalización de las muestras S37-A, S37-B y S37-C.

tamiz molecular SAPO-37 en el Apartado 2.1 4.

Sobre el gel se realizaron tres tipos de envejecimiento, uno durante 24 horas a 293 K, y otros dos a 343 K durante 2 y 16 horas respectivamente. El material resultante en cada cinética lo denominaremos respectivamente como S37-A, S37-B y S37-C. En la Figura 4.14 se describe un esquema del procedimiento de síntesis para cada caso.

Los resultados obtenidos en las tres cinéticas de cristalización en estudio se resumen en la Tabla 4.8. El envejecimiento previo del gel a 343 K durante tan sólo 2 horas no mejora el rendimiento con respecto a 24 horas a 293 K. En contraste, si se aumenta el tiempo de envejecimiento del gel a 343 K hasta 16 horas, se duplica el rendimiento final respecto a las experiencias anteriores hasta llegar a alcanzar el rendimiento máximo teórico, asumiendo que todo el TMA⁺ presente en el gel se

TABLA 4.8
 Condiciones de cristalización, cristalinidad y rendimiento (g zeotipo/100 g gel) de las muestras S37-A, S37-B y S37-C.

Muestra	t_c (h)	T_c (K)	t_c (h)	Cristalinidad (%)	Rendimiento (%)
S37-A1	24	293	6	6.5	0.05
S37-A2	24	293	7	30	0.22
S37-A3	24	293	5	70	0.78
S37-A4	24	293	9	70	0.78
S37-A5	24	293	11	80	1.70
S37-A6	24	293	13	90	3.28
S37-B1	2	343	14	95	2.35
S37-B2	2	343	18	90	2.40
S37-B3	2	343	22	90	2.61
S37-C1	16	343	14	95	5.89
S37-C2	16	343	18	97	5.92
S37-C3	16	343	20	100	6.32

TABLA 4.9

Tamaño medio de cristal, volumen medio de cristal, y número de cristales de SAPO-37 obtenidos para distintos tiempos de cristalización.

Muestra	Tamaño de cristal (μm)	Volumen de cristal (cm^3)	Cristales/100 g gel
S37-A2	1.8	6.1×10^{-12}	2.1×10^{10}
S37-A4	2.6	18.9×10^{-12}	2.4×10^{10}
S37-A5	3.5	45.0×10^{-12}	2.2×10^{10}
S37-A6	3.9	63.0×10^{-12}	3.1×10^{10}
S37-B1	4.4	92.6×10^{-12}	1.5×10^{10}
S37-B3	5.0	145.4×10^{-12}	1.1×10^{10}
S37-C1	4.6	118.8×10^{-12}	2.9×10^{10}
S37-C3	4.9	135.1×10^{-12}	2.8×10^{10}

incorpora al SAPO-37.

En la Tabla 4.9 se recoge el tamaño medio de los cristales y el número de cristales por cada 100 gramos de gel para distintos tiempos de cristalización. Este se ha calculado como media de los volúmenes individuales de cada cristal, asumiendo una simetría cúbica en los cristales de SAPO-37 y estimando una densidad media de $\sim 1.7 \text{ g/cm}^3$. Como se observa, el aumento del tiempo de envejecimiento previo del gel de 2 a 16 horas a 343 K incrementa sustancialmente el proceso de nucleación, con el consiguiente aumento del rendimiento de la reacción para tiempos de cristalización comparables (Tabla 4.8).

Cabe destacar que el mayor tamaño de cristal alcanzado en S37-C3 frente a S37-C1, a pesar de haberse consumido todo el TMA⁺ presente en el gel a las 14 horas de cristalización podría, ser debido al efecto de maduración de Ostwald (Oswald-

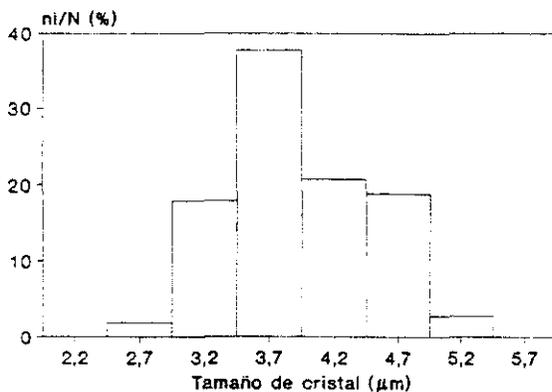


FIGURA 4.15
Distribución de tamaño de cristal de las partículas de la muestra S37-3f.

ripening) según el cual los cristales mayores más estables continúan creciendo a expensas de los más pequeños.

Siguiendo el método de análisis de Zhdanov y Samulevich⁴⁹ sobre nucleación y crecimiento del cristal, descrito en el Apartado 1.4.2, a partir de los valores de tamaño de cristal de las partículas mayores en función del tiempo, y de la distribución de tamaño de cristal para la muestra final (véase Figura 4.15) se ha obtenido la velocidad de nucleación para el SAPO-37 representada en la Figura 4.16. La velocidad de crecimiento es de $0.56 \mu\text{m}/\text{h}$. Como se observa, existe un periodo real de inducción de aproximadamente 4 horas en el cual no llega a producirse ningún germen viable. El periodo de nucleación tiene lugar entre las 4 y las 8.5 horas de cristalización, produciéndose la nucleación máxima en torno a las 6.3 horas de cristalización.

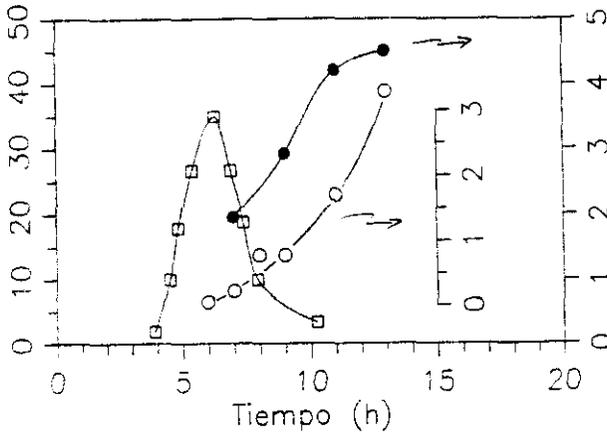


FIGURA 4.16

Velocidad de nucleación n_i, N (%) de S37-3 en función del tiempo de cristalización (\square). Velocidad de crecimiento lineal de cristal de la muestra S37-3 (\triangle), en $\mu\text{m/h}$. Rendimiento en SAPO-37 para la muestra S37-3 (\circ), en g zeolito/100 g gel.

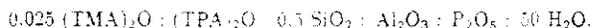
TABLA 4.10
Composición $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ y cargas por celdilla
unidad determinada mediante EDX.

Muestra	x	y	z	Si/c.u.	Cargas/c.u.
S37-A6	17	47	36	33	21
S37-B3	18	46	36	35	19
S37-C3	19	47	34	36	25

Con la finalidad de estudiar el tipo de mecanismo de incorporación de Si que tiene lugar en cada caso, se han realizado análisis químicos mediante EDX sobre los cristales de SAPO-37 obtenidos. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.10. Como se observa, el envejecimiento previo del gel a 343 K favorece la incorporación de Si en la red, aumentando probablemente la fracción que se incorpora vía mecanismo MS2 para el tiempo de envejecimiento más prolongado, haciendo que el número de cargas por celdilla unidad aumente apreciablemente.

4.2.3.2 Solución precursora de P y Al

La composición química del sistema de cristalización utilizado en el estudio del envejecimiento de la solución precursora de P y Al (solución A) ha sido:



En una primera experiencia, descrita esquemáticamente en la Figura 4.17, se ha envejecido el gel final de síntesis a la misma temperatura que las muestras S37-B y S37-C durante 5.5 horas, pero habiendo sometido previamente la solución A a un envejecimiento durante 4.5 horas a 343 K. Esta experiencia será referida como S37-D.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.11. Si se comparan estos



FIGURA 4.17

Esquema del método de síntesis empleado en la cristalización de la muestra S37-D.

TABLA 4.11

Cinética de cristalización de la muestra S37-D. Condiciones de síntesis: pH inicial = 7.49; $t_c = 4.5$ horas; $T_c = 343$ K.

Muestra	t_c (h)	Cristalinidad (%)	Rendimiento (%)	
			RS ^a	RZ ^b
S37-Da	4.75	0	1.9	0.0
S37-Db	5.75	0	1.3	0.0
S37-Dc	8.25	0	2.8	0.0
S37-Dd	11.25	23	2.4	0.55
S37-De	14.25	20	4.9	0.98

^a Gramos de sólido por 100 g de gel.

^b Gramos de zeotipo por 100 g de gel.

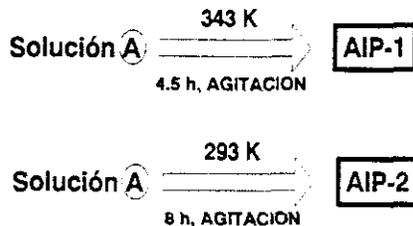


FIGURA 4.18

Esquema del método de preparación de las muestras AIP-1 y AIP-2.

datos con los de la Tabla 4.1, tanto el periodo de inducción como el tiempo global de cristalización aumentan considerablemente al aumentar la temperatura de envejecimiento de la solución que contiene Al y P de 293 K a 343 K. Parece existir una competencia entre la velocidad de formación del amorfo y del tamiz molecular. En el caso de la experiencia S37-D, el SAPO-37 continua creciendo, aunque a menor velocidad que el amorfo, en el intervalo de cristalización entre 11 y 14 horas.

A la vista de estos resultados y comparando con las experiencias S37-B y S37-C descritas en el Apartado anterior, en las que resulta favorable un envejecimiento previo del gel de síntesis a una temperatura de 343 K, parece evidente la necesidad de estudiar específicamente el proceso de envejecimiento de la solución que contiene los elementos precursores de P y Al. De este modo se han realizado dos ensayos en los que se ha sometido la solución A a un envejecimiento durante un periodo de 4.5 horas a 343 K, y de 8 horas a 293 K (véase Figura 4.18). Los productos obtenidos en este caso se denominaron como AIP-1 y AIP-2, respectivamente.

El rendimiento teórico de estas experiencias, suponiendo una solubilidad nula de la alúmina y que no hay precipitación de otros compuestos, debería ser próximo al 17.5%. Sin embargo, este rendimiento sólo se obtuvo en el caso del envejecimiento a

393 K. En el primer caso, en el producto AIP-1, se obtuvo un rendimiento superior al teórico (~26%). El diagrama de difracción de rayos-X es idéntico cualitativamente en ambas muestras, detectándose sólo las reflexiones correspondientes a la pseudoboehmita de partida, cuyas intensidades son muy similares en la muestra AIP-2 a las de la pseudoboehmita, y disminuyen apreciablemente en la muestra AIP-1. Esto indicaría la formación en una proporción notable de algún compuesto amorfo conteniendo P en su formulación en este último caso.

La solución A consiste en una mezcla estequiométrica de Al_2O_3 y H_3PO_4 . En la literatura se ha descrito que cuando se disuelven aproximadamente 1.0-1.5 mol de Al_2O_3 por mol de P_2O_5 en ácido ortofosfórico, el resultado es un fluido extremadamente viscoso el cual cuando se seca da lugar a un sólido amorfo.⁵⁰ Este comportamiento es análogo al de la experiencia AIP-1. Se postula que estas soluciones consisten en una agregación de polímeros en los cuales las interacciones entre los iones aluminio e iones ortofosfato dan lugar a redes tridimensionales como la mostrada en la Figura 4.19.⁵¹

Por otra parte, también está descrito que las reacciones de condensación/polimerización de los fosfatos están favorecidas en altas concentraciones, bajos valores de pH y temperaturas elevadas. La estabilidad y el grado de polimerización de esta agregación de polímeros de iones fosfato y aluminio dependen fundamentalmente del pH del medio. Son estables en medios muy ácidos pero precipitan al alcalinizar el medio. Este tipo de sistema ha sido descrito para su empleo en la obtención de materiales en forma de películas elásticas.^{52,53} Dadas las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, esa agregación de polímeros de iones fosfato y aluminio podría estar presente en el caso de la solución precursora AIP-1. En su preparación, a diferencia del caso de AIP-2, se observa la rápida formación de un gel blanco muy viscoso el cual forma una especie de película elástica en torno a la varilla agitadora.

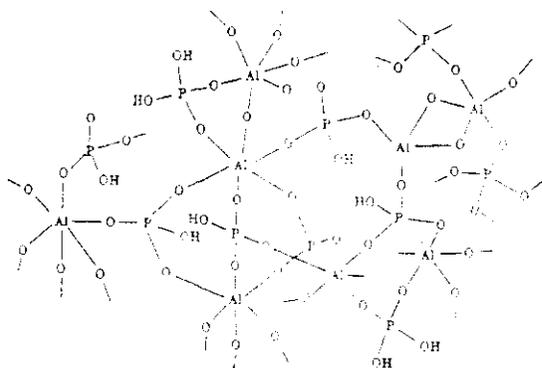


FIGURA 4.19

Agregación de polímeros dando lugar a una red tridimensional según Referencia 51.

Para determinar la naturaleza de los sólidos obtenidos se han llevado a cabo estudios de espectroscopia IR. En la Figura 4.20 se han representado los espectros IR en la zona de 400-1400 cm^{-1} correspondientes a la pseudoboehmita de partida y a los sólidos AlP-1 y AlP-2.

La existencia de P en el sólido AlP-1 se confirma mediante la aparición en el espectro de dos bandas características de compuestos de P. La primera de ellas aparece a 529 cm^{-1} y está asignada a modos de flexión -O-P-O-, la segunda aparece a 945 cm^{-1} y corresponde a la flexión de enlace POH. Estas bandas están descritas en la bibliografía en el intervalo de 465-580 cm^{-1} y 859-1050 cm^{-1} respectivamente.⁵⁴

Por otra parte, respecto a la zona del espectro en torno a 1000-1100 cm^{-1} , en el caso de la Al₂O₃, aparece una banda a 1072 cm^{-1} con un hombro a 1155 cm^{-1} característicos de la pseudoboehmita. El espectro del AlP-2 es análogo al de esta última. Sin embargo, en el caso del espectro correspondiente a AlP-1, surge en esta

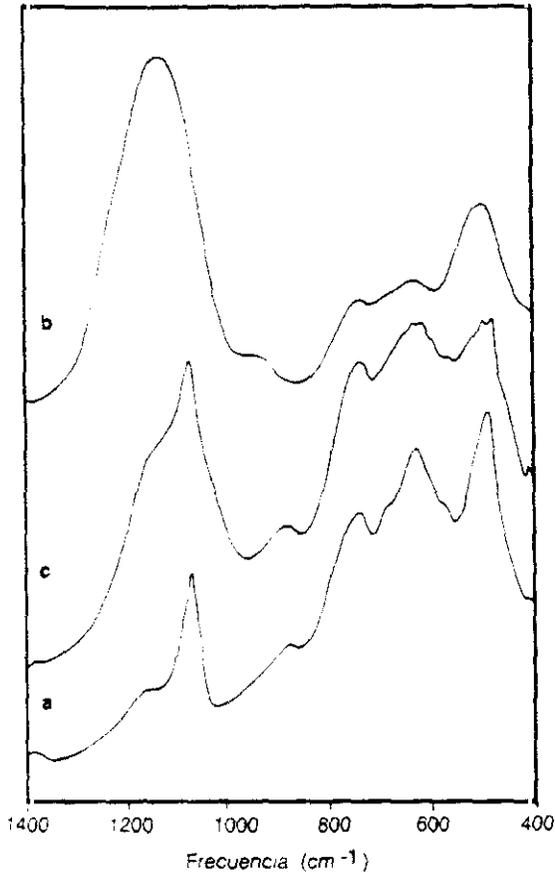


FIGURA 4.20
Espectros IR en la zona de 400–1400 cm⁻¹. (a) pseudoboehmita de partida; (b) muestra AIP-1 y (c) muestra AIP-2.

TABLA 4.12
Intensidad (en unidades arbitrarias) de la banda
de tensión OH y superficie BET.

Muestra	Intensidad	S_{BET} (m^2/g)
Al_2O_3	13.0	271
AIP1	0.6	11
AIP2	1.4	171

zona como peculiaridad una banda principal única ancha centrada hacia 1122 cm^{-1} . Esta banda podría ser en principio la envolvente de la banda y el hombro citados anteriormente correspondientes a los restos de pseudoboehmita sin reaccionar, y la banda característica de la tensión de enlace $-T-O^-$ en aluminofosfatos,⁵⁵ lo cual sugiere la formación de algún tipo de aluminofosfato amorfo al envejecer a 343 K la solución precursora de P y Al, como ya se ha propuesto anteriormente.

Respecto a la zona de tensión OH, en la Figura 4.21 se observa, en el caso de la pseudoboehmita, una banda ancha principal hacia 3675 cm^{-1} característica de este oxihidróxido.⁵⁶ En el caso de los productos AIP-1 y AIP-2 se observa una única banda centrada a 3677 cm^{-1} correspondiente probablemente a grupos POH, mucho más intensa en la segunda. Cabe destacar que, en el espectro correspondiente a la muestra AIP-2, aparece una banda adicional a 3791 cm^{-1} característica de grupos AlOH terminales.

En la Tabla 4.12, están recogidas las intensidades de las bandas de tensión OH de estos materiales y su superficie específica BET. La superficie BET de AIP-1 es mucho menor que la del AIP-2 y tan sólo un 4% de la superficie de la Al_2O_3 de partida. Por otra parte, como se observa, el número de grupos OH en el caso de AIP-2 es más del doble que en AIP-1. Sin embargo, la concentración de grupos OH

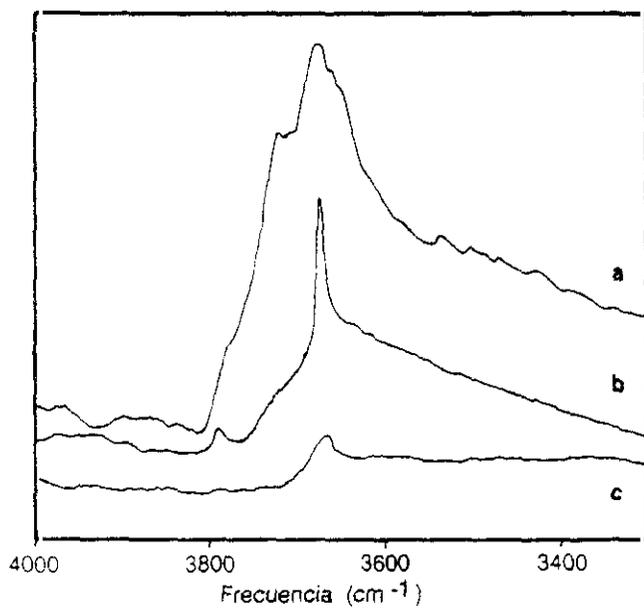


FIGURA 4.21

Espectros IR en la zona de tensión OH. (a) pseudo-boehmita de partida; (b) muestra AIP-1 y (c) muestra AIP-2.

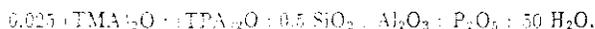
por unidad de superficie es mucho mayor en AIP-1 que en AIP-2, como correspondería a un fosfato de aluminio. La menor área BET del AIP-1 y la formación del aluminofosfato permitiría explicar la baja reactividad del gel obtenido en la experiencia S37-D, debido probablemente a una muy baja velocidad de disolución de este aluminofosfato, lo que se confirma por el elevado rendimiento de producto amorfo obtenido inicialmente (véase Tabla 4.11).

4.3 Estabilidad térmica e hidrotérmica

Como ya se ha indicado en el Apartado 4.1, la forma ácida del SAPO-37 es muy estable térmica e hidrotérmicamente a temperaturas superiores a 345 ± 15 K, perdiendo progresivamente su cristalinidad cuando se le expone a humedad atmosférica por debajo de esta temperatura.²⁴

En el presente trabajo se ha realizado un estudio mediante espectroscopía IR del proceso de activación térmica del SAPO-37, con el fin de determinar cuáles son los parámetros que condicionan su estabilidad hidrotérmica.

La muestra estudiada se obtuvo a partir de un gel de composición



según el procedimiento general descrito en el Apartado 2.1.4.

4.3.1 Activación térmica. Descomposición del template

En la Figura 4.22 se recogen los espectros IR de SAPO-37 registrados tras tratamientos a temperaturas comprendidas entre 373 y 573 K y un vacío de $1,33 \times 10^{-2}$ Pa. Las asignaciones de las bandas de deformación de los grupos CH_x que utilizaremos en este trabajo son las propuestas por Bellamy,²⁷ según se muestra en la Tabla 4.13.

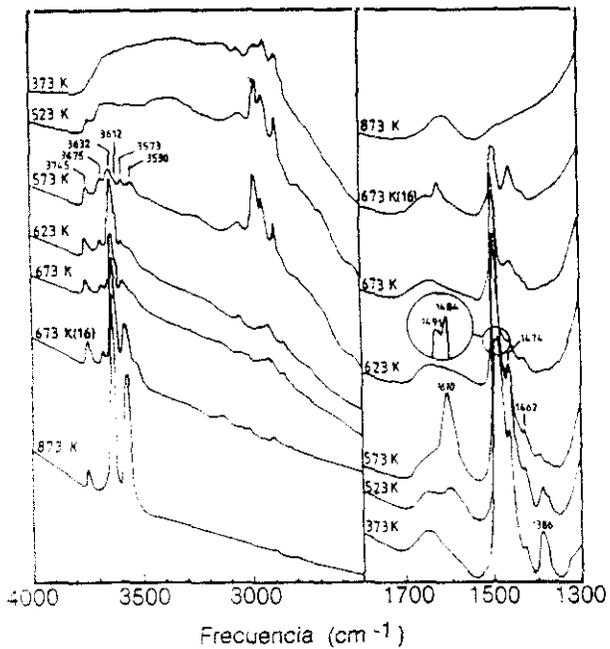


FIGURA 4.22

Espectro IR de SAPO-37 calcinado a vacío a diferentes temperaturas.

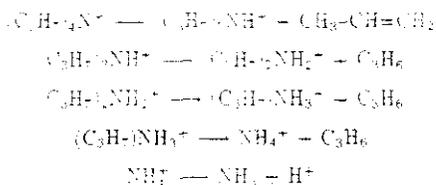
TABLA 4.13
Asignaciones de las bandas de deformación de los grupos CH_n utilizadas en este trabajo, según Bellamy.³⁷

Frecuencia (cm^{-1})	Grupo	Asignación
1377, 1386	$-\text{CH}_2$	TMA ⁺ , TPA ⁺
1462, 1474	$-\text{CH}_2-$	TPA ⁺
1484	$-\text{CH}_3$	TPA ⁺
1491	$-\text{CH}_3$	TMA ⁺

Los efectos observados al calcinar la muestra en vacío a temperatura variable durante una hora (Figura 4.22) son los siguientes²³:

523 K. La banda a 1484 cm^{-1} correspondiente a la tensión de los grupos $-\text{CH}_3$ del TPA⁺ disminuye notablemente respecto a la muestra calcinada a 473K mientras que aparece una nueva banda en torno a 1010 cm^{-1} asignable a la tensión de un grupo RNH_3^+ , es decir, a una amina protonada.

Esto indica que el primer orgánico que se descompone es el TPA⁺ y que además el proceso tiene lugar a través de un mecanismo igual al propuesto para la descomposición del TPA⁺ en la zeolita tipo AFI, en el cual van apareciendo progresivamente las formas tri-, di- y mono-propilammonio de acuerdo con el siguiente esquema^{38,39}:



El protón formado neutralizaría la carga negativa del zeotipo dando lugar de este modo a la forma ácida del material.

573 K A esta temperatura ya se empiezan a distinguir las bandas correspondientes a la tensión OH de los diferentes grupos OH existentes en este tamiz molecular descritos y asignados anteriormente en la Tabla 2.2: 3745 cm^{-1} (grupos SiOH terminales); 3675 cm^{-1} (grupos POH terminales); 3632 cm^{-1} (grupos OH HF) y 3573 cm^{-1} (grupos OH LF), así como las bandas a 3530 cm^{-1} y 3612 cm^{-1} asociadas con las dos últimas, respectivamente, y desplazadas por la interacción con compuestos orgánicos.

623 K A esta temperatura las bandas de vibración características del TPA^+ a 1454 , 1462 y 1386 cm^{-1} prácticamente han desaparecido, comenzando a disminuir muy ligeramente la banda característica del TMA^+ a 1491 cm^{-1} . Es decir, a esta temperatura, la descomposición del TPA^+ está prácticamente finalizada comenzando la descomposición del TMA^+ . Por otra parte, la población de grupos OH ha aumentado apreciablemente. Cabe destacar, la alta relación de intensidades de las bandas HF/LF.

673 K A esta temperatura de calcinación comienza a disminuir la intensidad de la banda a 1491 cm^{-1} característica del TMA^+ , aumentado tan sólo ligeramente la población de OH. Sin embargo, cuando esta calcinación se prolonga durante 16 horas, la intensidad de las bandas HF y LF aumenta apreciablemente. Por otra parte, disminuye la relación de intensidades entre las bandas HF/LF observada a 623 K. Esta experiencia indica que la descomposición del TMA^+ de las β -cavidades está probablemente controlada por difusión.

873 K Tras estas condiciones de calcinación no se detectan bandas correspondientes a materia orgánica, es decir, las moléculas de template TPA^+ y TMA^+ han

sido eliminadas completamente. Por otra parte, se observa un fuerte aumento de la intensidad de las bandas *HF* y *LF*.

Existen dos hechos destacables en este espectro. Por un lado, la disminución de intensidad de las bandas a 3745 y 3678 cm^{-1} características de grupos SiOH y POH terminales respectivamente, y por otro lado, la desaparición de las bandas a 3612 y 3530 cm^{-1} . La disminución del número de grupos SiOH y POH terminales podría explicarse suponiendo un mecanismo de condensación de estos grupos para dar lugar a enlaces Si-O-Si y P-O-P respectivamente.

La desaparición de las bandas de tensión OH a 3612 y 3530 cm^{-1} , confirma la asignación realizada de estas bandas a grupos *HF* y *LF* respectivamente, desplazados hacia menores frecuencias debido a su interacción con los cationes TMA^+ presentes en la estructura. Al desaparecer estos cationes, las bandas asociadas con su interacción también desaparecen.

4.3.2 Estabilidad hidrotérmica

En la Figura 4.23 se representa la pérdida de cristalinidad de la forma ácida del SAPO-37 respecto a la cristalinidad del material de partida para diferentes temperaturas de activación en flujo de N_2 . Después de cada tratamiento el material se expuso a temperatura y humedad ambiente. Un tratamiento a vacío es más o menos equivalente a un tratamiento en atmósfera de N_2 a una temperatura unos 100 K superior.

Como se observa en la Figura 4.23, para temperaturas inferiores a 750 K , la pérdida de cristalinidad es prácticamente nula. Puesto que en el material activado a 873 K y vacío se elimina totalmente el TMA^+ presente en las β -cavidades de la estructura, en principio la pérdida de cristalinidad con la humedad atmosférica a temperatura ambiente parece estar relacionada de alguna manera con la eliminación

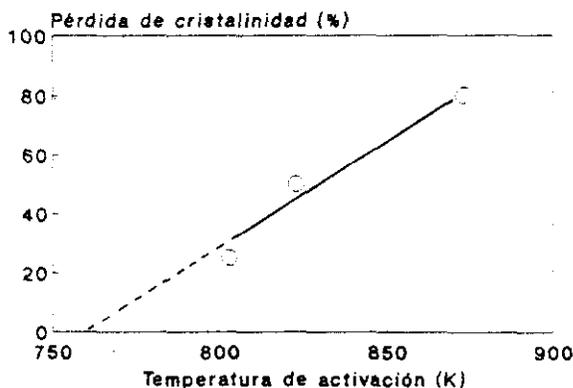


FIGURA 4.23

Variación de la cristalinidad con la temperatura de activación en atmósfera de N_2 .

completa del TMA^+ de las cavidades tipo sodalita. El efecto estabilizador del TMA^+ frente al H_2O se confirma también mediante espectroscopía IR. En la Figura 4.24 están representados los espectros del SAPO-37 en la región de $1300-4000\text{ cm}^{-1}$ de la muestra activada a vacío a 673 K, de la misma muestra expuesta posteriormente durante 2 horas a humedad atmosférica a temperatura ambiente y, finalmente, de ésta última calcinada de nuevo a 673 K.

Tras la exposición de la muestra calcinada a humedad atmosférica, el espectro muestra la presencia de una banda intensa a 1640 cm^{-1} característica de H_2O adsorbida. Es de notar la presencia de una banda a 2500 cm^{-1} , la cual ha sido anteriormente observada en zeolitas HY y asignada⁶⁰ a la presencia de especies $[H_3O_2]^+$. Tras la deshidratación posterior de esta muestra, se observa que el espectro IR coincide exactamente con el de la muestra antes de hidratarse. Esto indica claramente

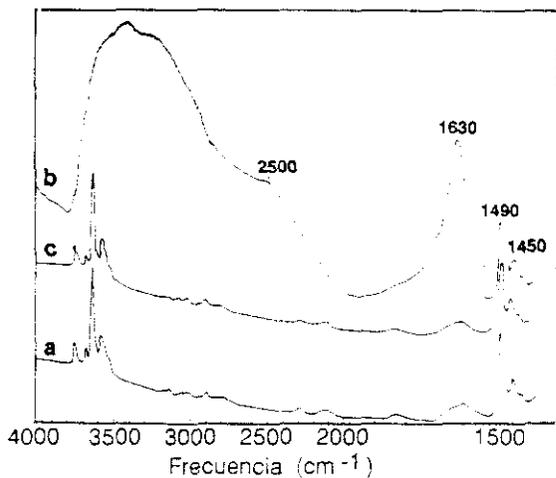


FIGURA 4.24

Espectro IR del zeolito SAPO-37 calcinado en distintas condiciones. (a) a 673 K y vacío; (b) tras posterior exposición a humedad atmosférica y temperatura ambiente y (c) muestra (b) calcinada de nuevo a 673 K.

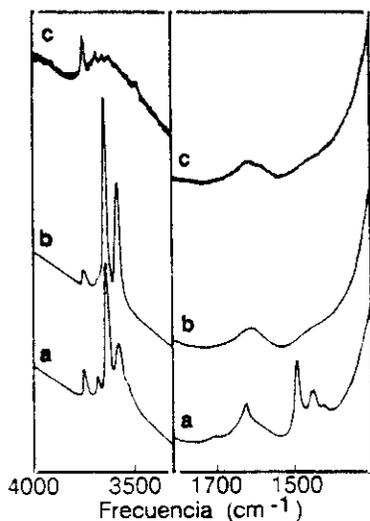


FIGURA 4.25

Espectro IR del zeolito SAPO-37 calcinado en distintas condiciones. (a) a 673 K y vacío; (b) a 873 K y vacío y (c) tras posterior exposición de la muestra (b) a humedad atmosférica y temperatura ambiente y calcinada de nuevo en vacío a 673 K.

que la estructura se ha mantenido intacta. Sin embargo, cuando la misma experiencia se repite a 873 K, es decir, a la temperatura de calcinación en la que todo el TMA^+ ha sido eliminado, la exposición a humedad atmosférica a temperatura ambiente conlleva la desaparición de los grupos OH característicos del material (véase Figura 4.25). Este efecto podría estar relacionado bien con una modificación de los ángulos y distancias de enlace en la estructura²⁴ o con la formación de enlaces P-O-P fácilmente hidrolizables.⁶¹

De este estudio se puede plantear la siguiente hipótesis para explicar la estabi-

lidad de la forma ácida del SAPO-37.²³ La eliminación del TMA⁺ de las unidades sodalita, seguida de la salida de los productos de descomposición a través de los anillos de 6 tetraedros de la β -cavidad podría provocar la ruptura parcial de enlaces T-O-T y la formación de grupos T-OH. Cuando la temperatura es suficientemente elevada, estos grupos T-OH pueden condensar dando lugar a la formación de enlaces Si-O-Si y/o P-O-P. La facilidad de hidrólisis del enlace P-O-P en presencia de H₂O líquida con la consecuente formación de especies P(OH)_n fuertemente ácidas provocaría el ataque ácido de los enlaces Si-O-Al y por lo tanto, la pérdida de los grupos OH puente. Este efecto podría ser por supuesto aún mayor para temperaturas de calcinación más elevadas que las utilizadas en este estudio.

Si esta hipótesis es correcta, parece evidente que la formación de los enlaces P-O-P debería ocurrir como consecuencia del mecanismo de activación, ya que en los materiales originales, mediante RMN de ³¹P sólo se detecta un único entorno de P correspondiente a P coordinado tetraédricamente con 4 Al.^{21,22,31,62}

La formación de enlaces P-O-P durante la activación requeriría una desaluminización parcial, rupturas parciales de la estructura o bien migración de los elementos T a través de la estructura hacia posiciones T vacantes. Estudios de la activación térmica del SAPO-37 en una cámara Guinier-Lenner²⁴ indican una ligera disminución de la celdilla unidad desde 2.469 a 2.465 Å, que sugiere una desaluminización parcial de la estructura. Por otra parte, estudios mediante RMN de ¹²⁹Xe del material activado a 523K detectan la formación de macroporos los cuales parecen estar relacionados con la formación de especies de Al extrarred.⁴⁴

4.4 Mecanismos de sustitución estudiados por RMN

Con la finalidad de estudiar los mecanismos de sustitución que intervienen en la incorporación de Si en las muestras de SAPO-37 sintetizadas en este trabajo se han realizado estudios de RMN de ^{27}Al , ^{31}P y ^{29}Si .

4.4.1 RMN de ^{27}Al

Los espectros RMN-MAS de ^{27}Al de las muestras S37-2, S37-3 y S37-4 están representados en la Figura 4.26. La línea principal aparece centrada hacia 38 ppm. Este valor, en el SAPO-37, es característico de átomos de Al en entorno tetraédrico $\text{Al}(\text{1Si3P})$.^{16,21,22} En todos los espectros aparece una línea adicional centrada hacia 9 ppm característica de entornos octaédricos de Al. Este desplazamiento químico es muy próximo al observado en la pseudoboehmita,^{22,45} por lo que se asigna a la presencia de alúmina amorfa residual. Cabe destacar que la intensidad relativa de ésta línea respecto a la principal aumenta al aumentar el contenido en Si en el gel de síntesis.

4.4.2 RMN de ^{31}P

Los espectros RMN-MAS de las muestras S37-2, S37-3, S37-4, S37-5 y S37-7 son muy similares entre sí. En estos espectros se observa una única línea simétrica centrada hacia -26 ppm correspondiente en el SAPO-37 al entorno tetraédrico $\text{P}(4\text{Al})$.^{16,21,22} Estos resultados están de acuerdo con la ausencia de enlaces P-O-P y P-O-Si en este tipo de materiales.

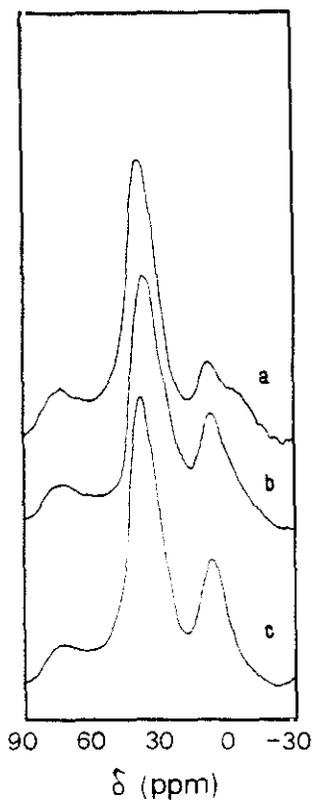


FIGURA 4.26

Espectros RMN-MAS de ^{27}Al de las muestras: (a) S37-2d; (b) S37-3f y (c) S37-4f.

4.4.3 RMN de ^{29}Si

Los espectros RMN-MAS de ^{29}Si de las muestras S37-2d, S37-3f, S37-4f y S37-7e están representados en la Figura 4.27. La línea principal a -89 ppm se ha asignado en el SAPO-37 al entorno $\text{Si}(4\text{Al})$.^{21,22,25} En el intervalo de -94 ppm a -111 ppm aparecen 5 líneas adicionales de menor intensidad. La línea a -111 ppm es característica de la sílice amorfa.²¹ Asimismo, se puede distinguir un séptima línea de poca intensidad a $+85$ ppm.

El registro de los espectros de RMN-MAS utilizando la técnica de polarización cruzada, CP, permite resolver notablemente las líneas del espectro, especialmente en el intervalo de -92 a -107 ppm, como se muestra en la Figura 4.28. Esto indica la proximidad de los correspondientes átomos de ^{29}Si a ^1H pertenecientes bien a grupos OH del material o bien a las moléculas de template ocluidas en el mismo. Por otra parte, la gran disminución de la intensidad de la línea característica de sílice amorfa (-111 ppm) permite diferenciar claramente 4 líneas bien definidas a -94 , -98 , -102 y -106 ppm.

Martens y colaboradores^{22,28} asignan las líneas a -86 , -94 , -98 , -102 y -106 ppm a entornos $\text{Si}(4\text{Al})$, $\text{Si}(3\text{Al})$, $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ y $\text{Si}(0\text{Al})$ respectivamente, presentes en un *dominio zeolítico*, dentro del SAPO. Sin embargo, posteriormente, Man y colaboradores,²⁵ basándose en un modelo topológico de incorporación sucesiva de Si en una hipotética red de $\text{AlPO}_4\text{-37}$, el cual concuerda tanto con la proporción relativa de entornos obtenida mediante RMN, como con los análisis de EDX, acidez y medidas de craqueo catalítico del material, juzgan improbable la presencia de estos dominios. Simultánea e independientemente, Melo⁶⁴ ha desarrollado un modelo topológico análogo pero más completo a través del cual es posible explicar tanto el mecanismo de sustitución de Si como las propiedades de los materiales sintetizados en este trabajo.⁴⁰ A través de este modelo se demuestra que la sustitución isomórfica

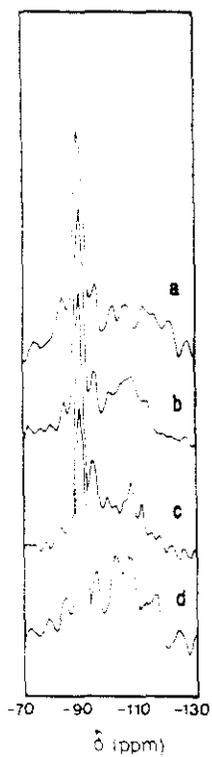


FIGURA 4.27

Espectros RMN-MAS de ^{29}Si de las muestras: (a) S37-2d; (b) S37-3f; (c) S37-4f y (d) S37-7e.

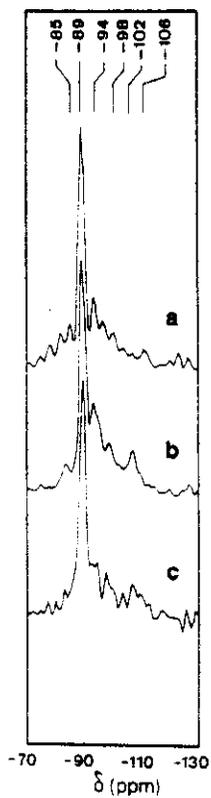


FIGURA 4.28

Espectros RMN-MAS, técnica CP, de ^{29}Si de las muestras: (a) S37-2d; (b) S37-4f y (c) S37-7e.

progresiva de Si en el SAPO-37 no conlleva necesariamente la formación de dominios zeolíticos.

Siguiendo la asignación propuesta por Man y colaboradores,²⁵ la línea a -89 ppm se debería al Si incorporado vía mecanismo MS2, es decir, a un entorno Si(4Al). Este correspondería al único entorno existente en el primer espectro de RMN descrito por Saldarriaga y colaboradores,²¹ el cual corresponde a un SAPO-37 con un contenido mínimo de Si (12,5%) y una distribución totalmente homogénea (24 Si/c.u. con 3 Si en cada unidad sodalita). Al proseguir la incorporación de Si en la estructura se producen las islas de Si con la consiguiente formación de nuevos entornos de Si. De este modo, de acuerdo con Martens y colaboradores²² y Man y colaboradores,²⁵ las líneas a -94 , -98 , -102 y -106 se asignan a entornos Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) y Si(0Al), respectivamente, que implican ya la incorporación de Si vía mecanismo MS3. Los tres primeros correspondería a la frontera de las islas de Si dentro de la estructura SAPO y el último al interior de la isla de Si.

La diferencia de los desplazamientos químicos de estas líneas con respecto a las características de la zeolita Y son debidas a la presencia del P en la segunda esfera de coordinación. De esta manera, la línea a -85 ppm podría atribuirse a un entorno Si(4Al) con mayor proporción de Si en la segunda esfera de coordinación que la línea a -89 ppm.

Con la finalidad de estimar la población relativa de los diferentes entornos de Si en estos materiales se han deconvolucionado los espectros de RMN de ^{29}Si ; éstos se muestran en la Figura 4.29. En la Tabla 4.14 se han resumido las intensidades relativas de los diferentes entornos. Como se observa, la intensidad relativa de la línea a -85 ppm es muy pequeña con respecto a la línea de -89 ppm.

Al aumentar el contenido de Si en el material, la fracción de Si incorporado vía mecanismo MS2 disminuye (obsérvese la disminución de la intensidad relativa del

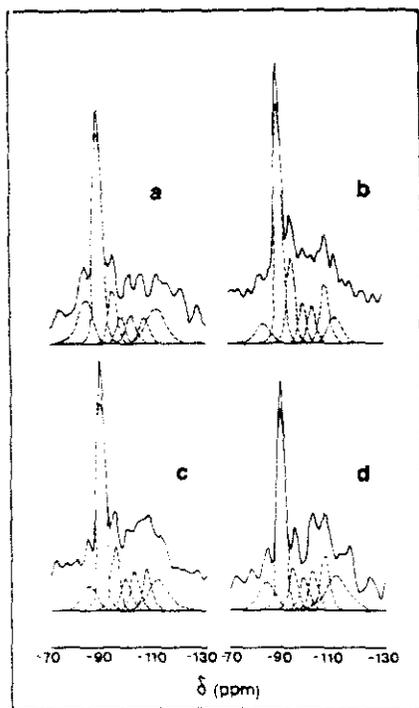


FIGURA 4.29

Espectros RMN-MAS de ^{29}Si deconvolucionados de las muestras: (a) S37-2d; (b) S37-3f; (c) S37-4f y (d) S37-7e.

TABLA 4.14

Intensidades relativas de las líneas del espectro de RMN de ^{29}Si para los distintos entornos de Si (intensidades normalizadas a 100 para cada muestra).

Muestra	Si(4Al) -85 ppm	Si(4Al) -89 ppm	Si(3Al) -94 ppm	Si(2Al) -98 ppm	Si(1Al) -102 ppm	Si(0Al) -106 ppm
S37-2	10	55	14	7	7	7
S37-3	6	52	15	7	10	10
S37-4	4	46	20	9	8	13
S37-7	7	51	10	8	10	14

entorno Si(4Al) a -89 ppm), aumentando las islas de Si —nótese el aumento de las intensidades relativas de los entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(0Al)—. Por otra parte, este hecho está de acuerdo con los datos obtenidos a través de EDX, sobre la relación entre el número de cargas y el número de Si por celdilla unidad, alcanzándose el valor mínimo para la muestra con mayor contenido en Si (véase Tabla 4.5).

Finalmente, respecto al sistema de cristalización dinámico (muestra S37-7), éste no parece influir en la fracción total de Si incorporada (Tabla 4.2), pero sí en el mecanismo de incorporación, estando favorecido el mecanismo MS3 frente al MS2 y la formación de islas de Si de mayor tamaño.

4.5 Acidez

La acidez de los materiales obtenidos se ha caracterizado mediante adsorción de piridina y mediante microcalorimetría de adsorción de NH_3 .

4.5.1 Efecto de la temperatura de activación

Se han realizado estudios de acidez de las muestras sintetizadas en el presente trabajo mediante medidas de adsorción de piridina tras la activación previa del material a distintas temperaturas.

En la Figura 4.30 están representados los espectros IR de la muestra S37-5 en la zona de frecuencias correspondiente a la tensión OH. Como se observa, tras la activación a 673 K y vacío aún queda TMA⁺ en la muestra, mientras que después de calcinar la muestra a 723 K apenas quedan restos.

Tras la activación de la muestra a 673 K y vacío, aparece una banda HF principal a 3630 cm⁻¹, como consecuencia de la eliminación de TPA⁺. El hombro que presenta esta banda a 3612 cm⁻¹ se debe a la interacción de los grupos OH con las moléculas orgánicas. Respecto a la banda LF, ésta aparece escasamente definida a 3573 cm⁻¹, puesto que algo de TMA⁺ ha quedado sin descomponer. El hombro de esta banda a 3528 cm⁻¹ tiene el mismo origen que el de la banda HF anterior. Todos los centros ácidos interaccionan totalmente con piridina a 523 K (véase Figura 4.30). Cuando la muestra se somete a una activación previa a 723 K con la consiguiente eliminación casi total de las moléculas de TMA⁺ la intensidad de la banda LF aumenta notablemente y la HF apenas se modifica. Ambas bandas se desplazan hacia mayores frecuencias, lo cual demuestra que los grupos OH formados en este caso presentan menor carácter ácido que en el tratamiento anterior. La escasa interacción de estos grupos con piridina a 523 K confirma este hecho (véase Figura 4.30, espectro inferior).

En la Tabla 4.15 está resumida la intensidad de la banda Brønsted (1545 cm⁻¹) a distintas temperaturas de desorción para las dos temperaturas de activación, donde se observa la mayor fortaleza de los centros ácidos de la muestra activada a 673 K. El número total de centros ácidos, del SAPO-37 calcinado a 673 K, sería similar.

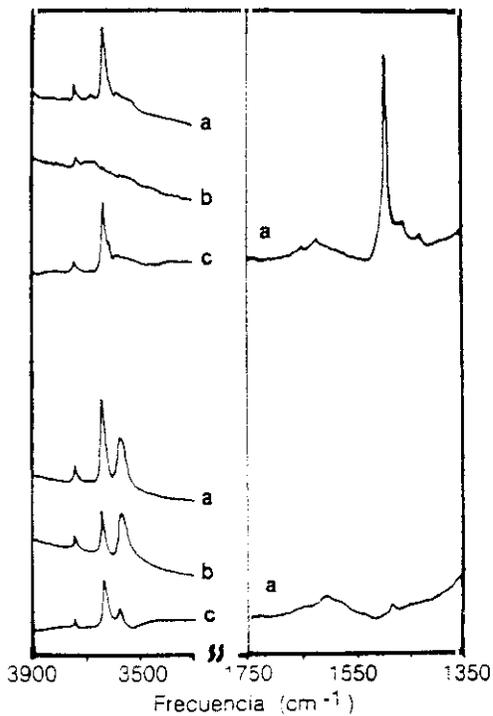


FIGURA 4.30

Espectro IR de tensión OH de la muestra S37-5. Temperatura de activación 673 K (espectro superior) y 723 K (espectro inferior). (a) antes de adsorber piridina. (b) después de adsorber piridina y desorber a 523 K (c) espectro diferencia (a)-(b).

TABLA 4.15
Intensidad (en unidades arbitrarias) de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1} de la muestra S37-5, corregida teniendo en cuenta la cristalinidad de la muestra.

Temperatura de activación (K)	Temperatura de desorción (K)		
	523	623	673
673	6.13	3.07	1.07
723	3.20	0.27	0.13

o incluso superior, al de una zeolita USY con un número de Al por celdilla unidad equivalente al número de Si por celdilla unidad del SAPO-37, estando centrada la banda HF en ambos casos hacia 3630 cm^{-1} . Sin embargo, la zeolita USY posee centros de mayor fortaleza ácida.⁴⁰ La mayor acidez del SAPO-37 cuando éste contiene algo de TMA⁺ ocluido en las β -cavidades podría probablemente explicarse en función de variaciones en los ángulos TOT de la red.

Como conclusión, una menor temperatura de calcinación parece desplazar el espectro de fortaleza ácida del SAPO-37 hacia mayores fortalezas.

4.5.2 Efecto del contenido en Si

Con la finalidad de estudiar cómo varía la acidez de las muestras con el contenido en Si de las mismas se han realizado estudios de adsorción/desorción de piridina seguidos mediante espectroscopía IR, y estudios de microcalorimetría de adsorción de NH_3 . En ambos casos, el tratamiento de activación de las muestras se realizó a 673 K y vacío.

En la Tabla 4.16 se resume la intensidad de la banda Brønsted de las muestras

TABLA 4.16
Intensidad (en unidades arbitrarias) de la banda Brönsted a 1545 cm^{-1} , corregida teniendo en cuenta la cristalinidad de las muestras, para una temperatura de activación de 673 K.

Muestra	Si/(Si+Al+P)		Temperatura de desorción (K)		
	en gel	Si/c.u.	523	623	673
S37-2	0.11	29	6.89	2.94	0.56
S37-4	0.27	38	7.53	3.76	0.88
S37-5	0.33	33	6.13	3.07	1.07

S37-2, S37-4 y S37-5 a diferentes temperaturas de desorción de piridina. Como se observa, se alcanza un máximo en el número total de centros ácidos para la muestra S37-4 siendo esta muestra la que posee mayor número de Si por celdilla unidad. Respecto a la fortaleza ácida, ésta aumentaría con el contenido en Si en el gel. En el caso de las muestras S37-2 y S37-4, el aumento progresivo de la fortaleza ácida concuerda con el aumento progresivo de las poblaciones relativas de entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al) obtenidas mediante RMN de ^{29}Si (véase Tabla 4.14), al aumentar el contenido de Si en el sólido. En el caso de la muestra S37-5, actualmente no se tienen medidas de RMN de ^{29}Si , no obstante, es necesario destacar, que en el caso de la activación a 673 K queda algo de TMA^+ sin descomponer que podría afectar en distinta medida a la fortaleza ácida de las muestras.

Las medidas de adsorción de NH_3 han permitido cuantificar el número y distribución de fortaleza de los centros ácidos en los catalizadores activados a 673 K, para las muestras S37-2, S37-4, S37-5 y S37-7. En la Tabla 4.17 se ha recogido la cantidad de NH_3 adsorbida sobre el número total de centros ácidos y sobre los más fuertes, considerando como tales aquéllos que no desorben NH_3 a 423 K y vacío ($Q \geq 80\text{ kJ/mol}$); el número de estos centros fuertes se ha obtenido por diferen-

TABLA 4.17

Cantidad de NH_3 adsorbido (en $\mu\text{mol/g}$ zeotipo) sobre centros ácidos fuertes (F) y sobre el total de centros ácidos (Total); temperatura de activación 673 K; temperatura de adsorción 423 K.

Muestra	F	Total
S37-2	503	1000
S37-4	582	1153
S37-5	519	1033
S37-7	567	1070

cia entre el volumen adsorbido en la isoterma de adsorción y el adsorbido tras una desorción a 423 K y vacío. El número total de centros ácidos se ha calculado a partir de la isoterma de adsorción, tomando el volumen adsorbido a una presión de equilibrio de 0.5 Torr, ya que este valor da una medida muy aproximada del número total de centros ácidos fuertes y medios.⁶⁵ Como se observa, en todos los casos el número de centros ácidos fuertes es el 50% del número total de centros ácidos. Los calores diferenciales de adsorción se han representado en la Figura 4.31. Para valores pequeños de recubrimiento, la fortaleza ácida es muy similar.

A partir de la composición química se puede calcular el número de moles de Si que da lugar a carga negativa en la red (entre 1000 y 1100 μmol por gramo de zeotipo), siendo estos valores bastante aproximados al número total de centros ácidos obtenido mediante adsorción de NH_3 (véase Tabla 4.17). Es de destacar que las medidas del número total de centros ácidos obtenidas mediante adsorción de piridina a 523 K y de NH_3 a 423 K son consistentes entre sí.

Puesto que como ya se ha visto la fortaleza ácida de estos materiales es muy

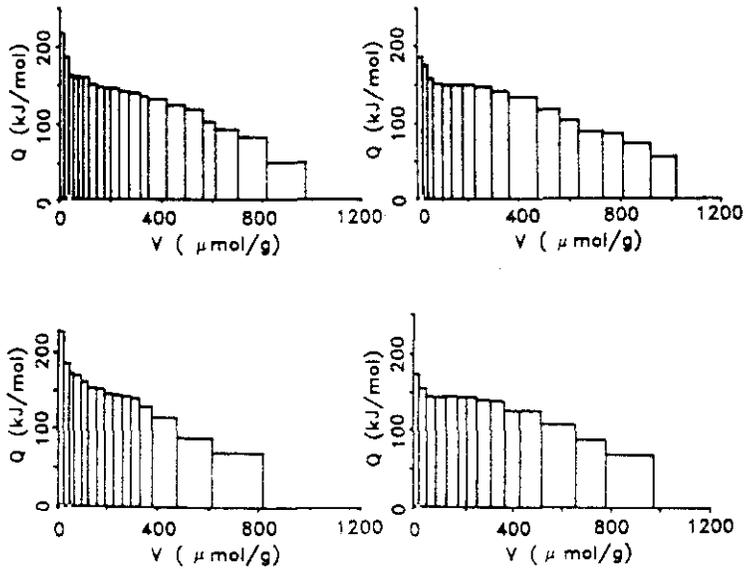


FIGURA 4.31

Calores diferenciales de adsorción de NH_3 de las muestras S37-2; S37-4; S37-5 y S37-7.

TABLA 4.18
 Intensidad (en unidades arbitrarias) de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1} , corregida teniendo en cuenta la cristalinidad de las muestras, para una temperatura de activación de 723 K.

Muestra	Si/c.u.	Temperatura de desorción (K)		
		523	623	723
S37-2	29	2.0	0.22	0.11
S37-4	38	2.56	0.47	0.18
S37-5	33	3.20	0.27	0.13

sensible a la temperatura de activación, con la finalidad de estudiar la acidez de estos catalizadores sin interferencias producidas por el TMA^+ ocluido en las β -cavidades, se han realizado estudios de adsorción de piridina activando previamente el catalizador a 723 K. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.18. Como se ve, en estas condiciones de activación, la muestra que posee la mayor fortaleza ácida es la muestra S37-4 (véase Tabla 4.18). Este hecho estaría ligado a la mayor población relativa de entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al) presentes en este material. Este tipo de entornos son más similares a los característicos de zeolitas. Estos entornos más ricos en Si son más electronegativos, por lo que la deficiencia de carga positiva creada por la sustitución de un Si por P está más deslocalizada, y como consecuencia el centro ácido asociado es más fuerte.

Todo esto está de acuerdo con los resultados de actividad catalítica realizados sobre los catalizadores sintetizados en este trabajo para diversas reacciones que requieren una fortaleza ácida creciente (deshidratación de *i*-propanol, isomerización de xilenos, alquilación de tolueno y craqueo de *n*-heptano).⁴⁰

Como conclusión, se debe destacar que la acidez del SAPO-37 es muy sensible a la

TABLA 4.19
 Intensidad (en unidades arbitrarias) de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1} , corregida teniendo en cuenta la cristalinidad de las muestras, para una temperatura de activación de 753 K, y condiciones de síntesis.

Muestra	t_c (h)	T_c (K)	Temperatura de desorción (K)		
			423	523	623
S37-3	24	293	6.9	5.3	1.7
S37-B3	2	343	9.5	5.9	0.8
S37-C3	16	343	9.5	6.8	1.9
S37-7 ^a	24	293	9.2	6.1	0.5

^aMuestra cristalizada en régimen dinámico.

presencia de TMA⁺ ocluido en su estructura y por consiguiente a la temperatura de activación del catalizador, existiendo un efecto que no está claro entre la temperatura de activación del catalizador y su acidez.

4.5.3 Influencia de las condiciones de síntesis

En la Tabla 4.19 se ha resumido la intensidad de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1} para las muestras S37-3, S37-B, S37-C y S37-7. En todos los casos las medidas se han realizado con las muestras más cristalinas de cada serie.

El número total de centros ácidos en las muestras de SAPO-37 sintetizadas sometiendo previamente el gel a tratamientos de envejecimiento a 343 K es superior al de la muestra envejecida a temperatura ambiente. Sin embargo, la fortaleza ácida decrece al aumentar la temperatura de envejecimiento, aunque aumenta con el tiempo de envejecimiento. Los análisis de EDX indican que al aumentar el tiempo de envejecimiento se favorece ligeramente la incorporación de Si (véase Tabla 4.10); por lo

tanto, la fracción adicional respecto a la muestra S37-3 se debe incorporar preferentemente vía mecanismo MS2 aumentando de este modo el número total de centros ácidos del material final. Esto explica también la disminución de fortaleza ácida ya que los entornos del tipo Si(4Al) dan lugar a los centros ácidos más débiles.

Respecto al sistema dinámico de cristalización, mediante RMN de ^{29}Si y EDX, como ya se ha visto anteriormente, éste no parece favorecer el contenido total de Si sino el mecanismo de sustitución MS2 frente al MS3; por lo que el número total de centros ácidos es mayor y la fortaleza ácida menor (muestra S37-3 frente a S37-7).

Referencias

- ¹W.M. Meier y D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths. Londres (1987).
- ²B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen. Patente EE.UU. 4 440 871 (1984).
- ³B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen. *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 6092 (1984).
- ⁴B.W. Wojciechowski y A. Corma. *Catalytic Cracking: Catalysts Chemistry and Kinetics*, Marcel Dekker, Nueva York. (1986).
- ⁵L.A. Pine, P.J. Maher y W.A. Wachter, *J. Catal.* **85**, 466 (1984).
- ⁶J. Dwyer, D. Millward, P.J. O'Malley, A. Araya, A. Corma, V. Fornés y A. Martínez, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 1001 (1990).
- ⁷G.C. Edwards, J.P. Gilson y C.V. McDaniel. Patente Europea. 0 209 793 (1987).
- ⁸J.A. Herbst, F.G. Dwyer y A. Huss. Patente Europea. 0 208 409 (1987).
- ⁹R.J. Pellet, P.K. Coughlin, M.T. Staniulis, G.N. Long, J.A. Rabo. Patente EE.UU. 4 734 185 (1988).
- ¹⁰R.J. Pellet, P.K. Coughlin, M.T. Staniulis, G.N. Long y J.A. Rabo. Patente EE.UU. 4 791 083 (1988).
- ¹¹J.M. Maselli, J.P. Gilson y G.C. Edwards. Patente Europea 0 230 005 (1987).
- ¹²G.C. Edwards, J.P. Gilson y C.V. McDaniel. Patente EE.UU. 4 764 269 (1988).

- ¹³R.J. Pellet, P.K. Coughlin, M.T. Stanilius, G.N. Long y J.A. Rabo, Patente EE.UU. 4 842 714 (1989).
- ¹⁴G.C. Edwards, J.P. Gilson y C.V. McDaniel, Patente EE.UU. 4 681 864 (1987).
- ¹⁵L. Maistriau, N. Dumont, J. B.Nagy, Z. Gabelica y E.G. Derouane, en *Recent Advances in Zeolite Science*, ed. por J. Klinowsky y J. Barrie, Stud. Surf. Sci. Catal. **52**, 209 (1989).
- ¹⁶L. Maistriau, N. Dumont, J. B.Nagy, Z. Gabelica y E.G. Derouane, *Zeolites* **10**, 243 (1990).
- ¹⁷H. Weida y H. Lechert, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Conference on Zeolites. (Amsterdam)*, ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen, Stud. Surf. Sci. Catal. **49A**, 169 (1989).
- ¹⁸G.C. Edwards, J.P. Gilson y C.V. McDaniel, Patente Europea. 0 209 793
- ¹⁹T.Ito, N. Dumont, J. B.Nagy, Z. Gabelica y E.G. Derouane, en *Chemistry of Microporous Crystals*, Proceedings of International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals, Tokyo, Junio (1990).
- ²⁰N. Dumont, T. Ito, J. B.Nagy, Z. Gabelica, E.D. Derouane, en *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, ed. por G. Öhlmann, H. Pfeifer y R. Fricke, Stud. Surf. Sci. Catal. **65**, 591 (1991).
- ²¹L.S. Saldarriaga, C. Saldarriaga y M.E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **109**, 2686 (1987).
- ²²J.A. Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer y P.A. Jacobs, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Conference on Ze-*

- olites. (Amsterdam), ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen. Stud. Surf. Sci. Catal. **49A**, 215 (1989).
- ²³A. Corma, V. Fornés, M.J. Franco, F.A. Mocholí y J. Pérez-Pariente. en *Fluid Catalytic Cracking II. Concepts in Catalyst Design*, ed. por M.L. Occelli. ACS Symp. Series **452**, 79 (1991).
- ²⁴M. Briend, A. Shikholeslami, M.J. Petre, D. Delafosse y D. Barthomeuf. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1361 (1989).
- ²⁵P.P. Man, M. Briend, M.J. Peltre, A. Lamy, P. Beaunier y D. Barthomeuf. Zeolites **11**, 563 (1991).
- ²⁶M.J. Peltre, M. Briend, A. Lamy y D. Barthomeuf, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 3823 (1990).
- ²⁷B.L. Su, A. Lamy, S. Dzwigaj, M. Briend y D. Barthomeuf, Appl. Catal. **75**, 311 (1991).
- ²⁸J.A. Martens, P.J. Grobet y P.A. Jacobs. J. Catal. **126**, 299 (1990).
- ²⁹J. Dwyer, K. Karim y A.F. Ojo. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**, 783 (1991).
- ³⁰R.J. Pellet, P.K. Coughlin y J.A. Rabo, Patente Europea 0 293 932 (1988).
- ³¹M.J. Franco, J. Pérez-Pariente, A. Midsuf, T. Blasco y J. Sanz. Zeolites. en prensa.
- ³²J.A. Martens, M. Mertens, P.J. Grobet y P.A. Jacobs, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff. Stud. Surf. Sci. Catal. **37**, 97 (1988).
- ³³I.P. Appleyard, R.K. Harris y F.R. Fifch. Chem. Lett. 1474 (1985).

- ³⁴D. Freude, H. Ernst, M. Hunger y H. Pfeifer, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 477 (1988).
- ³⁵X. Wang, C.F. Lin, Y.S. Ho, L.J. Ley y K.J. Chao, *Appl. Catal.* **72**, 39 (1991).
- ³⁶X. Wang, X. Liu, T. Song, J. Hu y J. Qiu, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 87 (1989).
- ³⁷K.J. Chao, L.J. Leu, en *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, ed. por H.G. Karge y J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **46**, 19 (1989).
- ³⁸M. Mertens, J.A. Martens, J.P. Grobet y P.A. Jacobs en *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, ed. por D. Barthomeuf, E.G. Derouane y W. Hölderich, *NATO ASI Series B* **221**, 1 (1990).
- ³⁹E.G. Derouane y R. Von Vallmoos, Patente Europea 0 185 525 (1985).
- ⁴⁰A. Corma, V. Fornés, M.J. Franco, F.V. Melo, J. Pérez-Pariente y E. Sastre, en *Proceedings of the 9th International Congress on Zeolites. (Montreal)* (1992), en prensa.
- ⁴¹T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, M.J. Franco, F.V. Melo, J. Pérez-Pariente y E. Sastre, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, El Escorial (1992).
- ⁴²R. von Ballmoos, *Collection of Simulated X-Ray Diffraction Powder Patterns for Zeolites*. Butterworth, Londres (1984).
- ⁴³D.W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves*, Wiley, Nueva York (1974).
- ⁴⁴N. Dumont, L. Maistriau, T. Ito, J. B.Nagy, Z. Gabelica y E. Derouane, en *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, ed. por E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache y F.R. Ribeiro, *NATO ASI Series C* **352** (1992).
- ⁴⁵A. Ojo, J. Dwyer, J. Dewing y K. Karim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2679 (1991).

- ⁴⁶A. Ojo, *Tesis Doctoral*, UMIST, Manchester (1988).
- ⁴⁷B.M. Lok, T.R. Cannan y C.A. Messina. *Zeolites* **3**, 282 (1983).
- ⁴⁸P.A. Jacobs y J.A. Martens. *Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites*, Stud. Surf. Sci. Catal. **33**, 55 (1989).
- ⁴⁹S.P. Zhdanov y Samulevich, en *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites. (Naples)*, ed. por L.V.C. Rees, Heyden, Londres (1980), pag. 75.
- ⁵⁰H.H. Greger, Patente EE.UU. 2 460 344 (1949).
- ⁵¹J.R. van Wazer, *Phosphorous and its compounds*, Interscience Publishers, Nueva York (1986), Vol. 1, pag. 558.
- ⁵²R.K. Iler, *J. Phys. Chem.* **56**, 1086 (1952).
- ⁵³J.H. Morris, P.G. Perkins, A.E.A. Rose y W.E. Smith. *Chem. Soc. Rev.* **6**, 173 (1977).
- ⁵⁴D.E.C. Corbridge. *J. Appl. Chem.* **6**, 456 (1956).
- ⁵⁵D.E.C. Corbridge y E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.* 493 (1954).
- ⁵⁶R.D. Shannon, K.H. Gardner, R.H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot y A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **89**, 4778 (1985).
- ⁵⁷L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, Londres (1975).
- ⁵⁸L.M. Parker, D.M. Bibby y J.E. Patterson. *Zeolites* **4**, 168 (1984).
- ⁵⁹M. Soulard, S. Bilger, H. Kessler y J.L. Guth. *Zeolites* **7**, 463 (1987).

- ⁶⁰A. Corma, A. López-Agudo y V. Fornés, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 942 (1983).
- ⁶¹R.K. Osterheld, *Top. Phosphorous Chem.* 103 (1972).
- ⁶²M. Goepper, F. Guth, L. Delmotte, J.L. Guth y H. Kessler, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Conference on Zeolites. (Amsterdam)*, ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49B**, 857 (1989).
- ⁶³C.S. Blackwell y R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* **92**, 3965 (1988).
- ⁶⁴F.V. Melo, comunicación personal.
- ⁶⁵A. Auroux, comunicación personal.

Capítulo 5

Zeotipo SAPO-5

5.1 Introducción

El tamiz molecular SAPO-5 pertenece, como ya se indicó en el Apartado 1.3.4, al tipo estructural AFI. Este material fue obtenido por primera vez por Wilson y colaboradores¹ en 1982. Su estructura, no existente en la familia de las zeolitas, su tamaño de poro grande, y sus propiedades catalíticas, lo convierten en un material de gran interés.

Las configuraciones TO_2 generadas en el cristal mediante los diferentes mecanismos de sustitución, como ya se ha visto en Capítulos anteriores, pueden ser muy variadas y dependen fundamentalmente de las condiciones de síntesis. En el caso concreto del SAPO-5 se ha mostrado que la eficiencia en la incorporación de Si es muy sensible a las condiciones de síntesis.²⁻¹³

Aunque se conocen los dos representantes extremos, AlPO_4 -5 y SSZ-24, hasta la fecha no ha sido posible incorporar Si en el tipo estructural AFI para fracciones molares de Si en el sólido comprendidas en el intervalo 0.42-1.00. Tampoco han sido completamente estudiados los parámetros de síntesis que controlan tanto la fracción

de Si incorporada como el mecanismo de sustitución.

El objetivo del trabajo que se describe en el presente Capítulo ha consistido en el diseño de nuevos métodos de síntesis que permitan controlar tanto el mecanismo de incorporación de Si como las poblaciones relativas de los diferentes entornos químicos para cada elemento T en el tamiz molecular SAPO-5, y por consiguiente las propiedades finales del catalizador obtenido.

Puesto que la incorporación de Si vía mecanismo MS2 es probable que ocurra mediante monómeros de silicato, cabe esperar que el grado de polimerización de la sílice en el gel de síntesis sea el factor determinante del tipo de sustitución, y de la existencia o no de islas de Si o de aluminosilicato dentro del cristal. Por lo tanto, un posible método para controlar el mecanismo de incorporación de Si puede consistir en regular la velocidad del suministro de Si al medio de reacción. Cabe esperar que de este modo se puedan controlar y optimizar las propiedades ácidas del material resultante.

En el presente trabajo se han desarrollado métodos de síntesis originales utilizando sistemas de cristalización bifásicos H_2O/n -hexanol. En este sistema, la fase acuosa contiene las fuentes de P y Al, y la fase orgánica la fuente de Si en forma de TEOS. De esta forma, el Si se suministra progresivamente durante la síntesis al medio de reacción mediante la hidrólisis del TEOS en la interfase. El template actúa en este caso con una doble función: por un lado su función específica habitual de regulador del pH, director, estabilizador y compensador de cargas de la estructura y por otro de surfactante.¹⁴⁻¹⁷ emulsionando o ayudando a la dispersión de las fases orgánica y acuosa, es decir, optimizando la interfase.

Debido a que Si, Al y P deben estar disponibles simultáneamente para dar lugar a la nucleación y cristalización del zeotipo, la velocidad de "suministro" de los tres elementos ha de ser comparable. Esto implica que la velocidad de neutralización

entre H_3PO_4 y Al_2O_3 y la hidrólisis del TEOS han de estar concertadas. De aquí la importancia en este caso de la predigestión de la solución precursora de P y Al. La velocidad de hidrólisis con que se suministra el Si viene determinada por la superficie de la interfase, de manera que el suministro de Si se favorece al aumentar la superficie de contacto entre las dos fases.

La dispersión de las fases orgánica y acuosa puede modificarse bien mediante agitación del sistema o bien mediante el empleo adicional de surfactantes. Este tipo de aditivos pueden convertir al sistema de reacción en una auténtica microemulsión de la fase orgánica y acuosa aumentando al máximo la interfase entre ellas. Esta técnica ha sido hasta ahora escasamente utilizada en la preparación de este tipo de materiales.

Los surfactantes son moléculas constituidas por un grupo de cabeza, polar o iónico, y una cadena apolar, lineal o ramificada. En un entorno acuoso la cadena apolar interacciona sólo débilmente con las moléculas de H_2O . Las interacciones fuertes (dipolo-dipolo o ión-dipolo) se producen entre el grupo cabeza hidrofílico y las moléculas de H_2O del entorno, tendiendo a orientar lejos de la fase acuosa la cadena hidrofóbica.¹⁸ Existen distintos tipos de surfactantes: aniónicos (generalmente sulfatos o carbonatos), catiónicos (generalmente sales de amonio cuaternario), neutros (generalmente polioxietileno) y zwitteriónicos (como por ejemplo triglicéridos).¹⁸

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido estudiar el efecto de la presencia de surfactantes en la síntesis del zeotipo SAPO-5 y en las propiedades finales del material obtenido. En la bibliografía se han dedicado numerosos trabajos a optimizar las propiedades físico-químicas y catalíticas del tamiz molecular SAPO-5 aumentando el contenido de Si en los cristales finales,^{3-6,19-22} control de la morfología del material obtenido^{23,24} o mejora del rendimiento de la síntesis.⁵ En estos trabajos se emplear

diversos métodos, pero en ningún caso se ha descrito el uso adicional de surfactantes. Existen escasos estudios en la literatura²⁵⁻²⁷ sobre el empleo de surfactantes en la síntesis de zeolitas, no existiendo, hasta la fecha, ningún estudio en el caso de la síntesis de zeotipos.

Igualmente se ha estudiado el efecto de diversos alcoholes, en la estabilidad de los cristales de SAPO-5, tanto en el medio de síntesis como en su adición a las aguas madres finalizado el tiempo de cristalización.

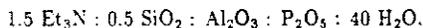
El amplio estudio de síntesis del zeotipo SAPO-5 expuesto en el Apartado 5.2 ha permitido optimizar las condiciones de síntesis más adecuadas para llevar a cabo la cristalización de este tamiz molecular en microgravedad con las limitaciones técnicas impuestas por la propia experiencia (Apartado 5.4).

5.2 Síntesis en gravedad

El procedimiento general de síntesis se ha descrito en el Apartado 2.1.4. A lo largo del presente Capítulo y en cada una de las diferentes alternativas ensayadas únicamente se especificarán las variaciones introducidas sobre el citado procedimiento general.

5.2.1 Sistema “clásico” de cristalización

Como material referencia en este trabajo se ha sintetizado el zeotipo SAPO-5 según el “método clásico” descrito usualmente en la literatura, en el cual se utiliza un sistema monofásico acuoso.^{2-12,28} El método de síntesis es análogo al procedimiento general de síntesis descrito en el Apartado 2.1.4 pero sin la adición final de la fase orgánica (*n*-hexanol) y empleando como fuente de Si, en este caso, aerosil. La composición del gel de síntesis utilizada ha sido:



Este material, cuyo diagrama de difracción de rayos-X de polvo se muestra en la Figura 5.1 junto con los índices de Miller de las reflexiones,³⁸ se denominará como S5-R, y siendo el más cristalino obtenido se le asigna una cristalinidad arbitraria del 100%.

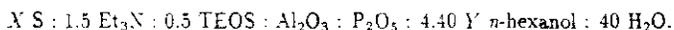
5.2.2 Sistema bifásico

En el presente Apartado se ha realizado un estudio de cristalización del tamiz molecular SAPO-5 en el que se utiliza un sistema de cristalización bifásico $\text{H}_2\text{O}/n$ -hexanol.

5.2.2.1 Sistemas de cristalización

En el presente estudio se han utilizado tres tipos distintos de surfactantes: *catiónicos*, *aniónicos* y *neutros*. Los surfactantes *catiónicos* empleados han sido dos sales de amonio cuaternarias con distinta longitud de su cadena carbonada, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) y el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTABr). Como surfactante neutro se ha utilizado el octilfenol-óxido de etileno (NP-40) y como surfactante aniónico el dodecilsulfato sódico (SDS). Todos ellos se resumen en la Tabla 5.1.

La composición de los geles empleados ha sido:



donde S representa el surfactante.

El método de síntesis utilizado en todos los casos es análogo al procedimiento general de síntesis descrito en el Apartado 2.1.4. En el caso del empleo adicional de surfactante, éste se adiciona sobre la disolución conteniendo la fase orgánica y la

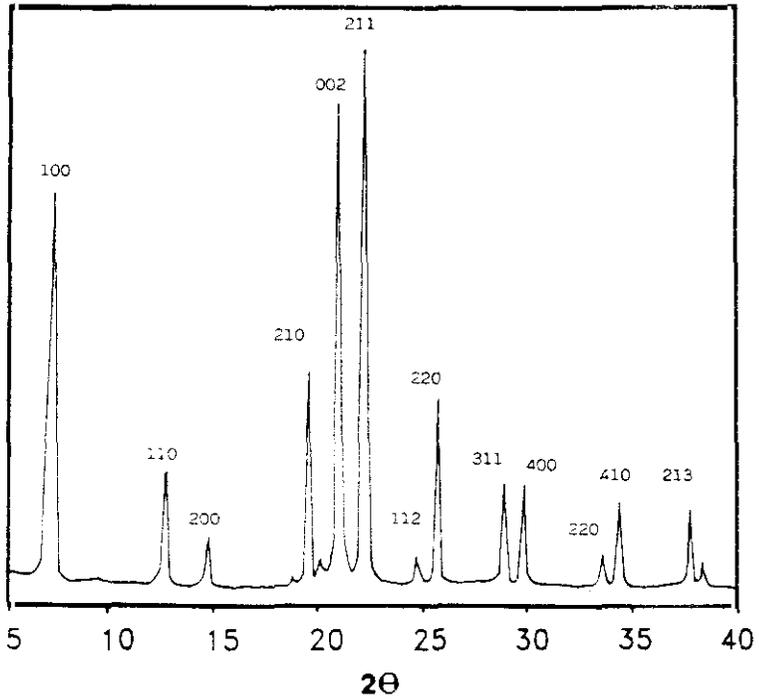


FIGURA 5.1
Diagrama de difracción de rayos-X de polvo de la muestra 55-R.

TABLA 5.1
Surfactantes empleados en este trabajo.

Nombre completo	Acrónimo	Fórmula	Tipo	Longitud cadena
Bromuro de hexadecil-trimetilamonio	CTABr	$C_{19}H_{42}NBr$	catiónico	C16
Bromuro de dodecil-trimetilamonio	DTABr	$C_{15}H_{34}NBr$	catiónico	C12
Octilfenol-óxido de etileno	NP-40	$\sim C_{32}H_{58}O_{10}$	neutro	
Dodecil-sulfato sódico	SDS	$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	aniónico	C12

fuelle de Si. En todos los casos la temperatura de cristalización ha sido de 443 K y el tiempo de cristalización de 48 horas. Las variaciones introducidas sobre el citado procedimiento general en cada una de las diferentes alternativas se resumen en la Tabla 5.2.

5.2.2.2 Fases cristalinas y cristalinidad

La única fase detectada mediante difracción de rayos-X en todas las muestras preparadas ha sido el SAPO-5. En la Tabla 5.2 se recoge la cristalinidad de los materiales obtenidos y el rendimiento en zeotipo por 100 gramos de gel.

La cristalinidad menor del SAPO-5 se obtiene al cristalizar en presencia del surfactante aniónico (SDS). Esto podría estar relacionado con el hecho de que los cristales formados en este caso fuesen menos estables en el medio de síntesis, ya que cuando el tiempo de cristalización se reduce a 24 horas la cristalinidad del material *aumenta notablemente (85%) así como el rendimiento en zeotipo (18,5%)*.

Asimismo se observa que, para cristalinidades comparables, el rendimiento en

TABLA 5.2

Sistemas de cristalización, cristalinidad (C, %) y rendimiento (R, en g zeotipo/100 g gel) de SAPO-5. $T_c = 443$ K. $t_c = 48$ h.

Muestra	Surfactante	X	Y	Fuente de Si	Régimen	C	R
<i>Medio bifásico</i>							
S5-1	—	—	1	TEOS	estático	80	16.6
S5-2	—	—	2	TEOS	estático	62	9.3
S5-3	—	—	1	TEOS	dinámico	75	15.0
S5-4	—	—	1	aerosil	estático	100	17.0
S5-5	CTABr	7.2×10^{-2}	1	TEOS	estático	65	10.8
S5-6	CTABr	7.2×10^{-4}	1	TEOS	estático	82	12.4
S5-7	CTABr	7.2×10^{-5}	1	TEOS	estático	75	16.1
S5-8	CTABr	7.2×10^{-2}	1	TEOS	dinámico	65	8.3
S5-9	DTABr	7.2×10^{-2}	1	TEOS	estático	70	15.2
S5-10	NP-40	7.2×10^{-2}	1	TEOS	estático	73	15.6
S5-11	SDS	3.4×10^{-3}	1	TEOS	estático	50	7.4
<i>Medio acuoso</i>							
S5-R	—	—	0	aerosil	estático	100	12.3
S5-12	CTABr	7.2×10^{-4}	0	aerosil	estático	100	10.9
S5-13	CTABr	7.2×10^{-4}	0	TEOS	estático	92	5.8
S5-14	—	—	0	TEOS	estático	80	11.5

zeotipo es mayor en el caso del empleo de *n*-hexanol, lo que podría ser debido a que la menor polaridad del medio de síntesis disminuye la solubilidad de los cristales, *aumentando de este modo la estabilidad de los mismos.*

5.2.2.3 Tamaño de cristal y morfología

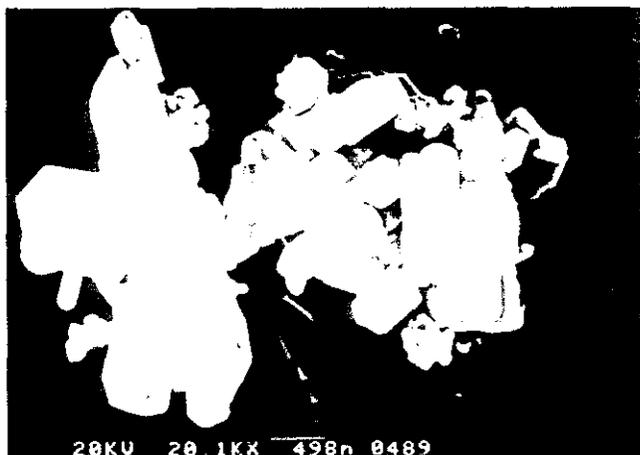
El estudio del tamaño y morfología del cristal se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla 5.3 y en la Figura 5.2. Como se observa en la Tabla 5.3, existe gran variedad en la morfología de los materiales obtenidos. El tamaño de partícula es muy similar para morfologías análogas.

La morfología típica de placas hexagonales, característica del SAPO-5 sintetizado según el método "clásico" (muestra S5-R), se obtiene tanto en ausencia de surfactantes y en condiciones de cristalización estáticas, como mediante el empleo de surfactantes neutros, aniónicos, ó catiónicos en concentraciones muy pequeñas, $X \leq 7.2 \times 10^{-5}$ (véase Figura 5.2a). Es de destacar que, para el caso de la zeolita A sintetizada en presencia de alfaolefinsulfato sódico,²⁶ ya se ha descrito el efecto nulo del surfactante aniónico sobre la morfología final del cristal.

El efecto de los surfactantes catiónicos parece estar vinculado tanto a su concentración en el medio de síntesis como a la longitud de su cadena carbonada. Así, en el caso del CTABr, el efecto sobre la morfología sólo se observa para $X \geq 7.2 \times 10^{-4}$, y no varía significativamente al aumentar ésta hasta $X = 7.2 \times 10^{-2}$. Para $X \approx 7.2 \times 10^{-4}$, el material final consiste en agregados de microcristales hexagonales arrollados en forma elipsoidal (véase Figura 5.2b). Cuando se utilizan concentraciones muy elevadas de surfactantes ($X = 7.2 \times 10^{-2}$), se obtienen agregados elipsoides de superficies rugosas, no distinguiéndose morfología adicional alguna sobre su superficie (véase Figura 5.2c).

TABLA 5.3
Morfología de los cristales de SAPO-5.

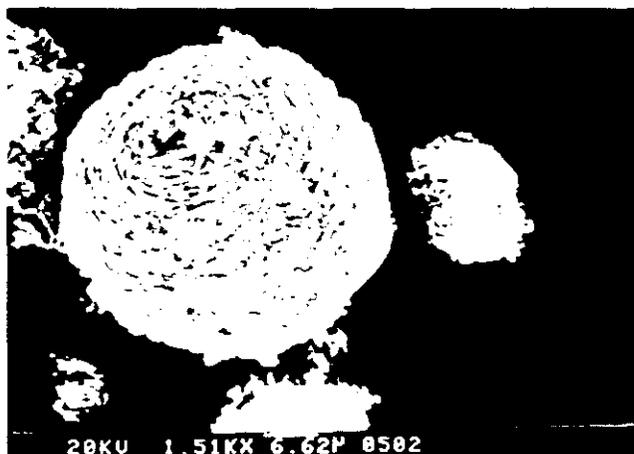
Muestra	Tamaño de partícula (μm)	Morfología
<i>Medio bifásico</i>		
S5-1	3.5	placas hexagonales
S5-2	1.8	placas hexagonales
S5-3	16	agregados elipsoidales
S5-4	3.0	placas hexagonales
S5-5	26	agregados elipsoidales
S5-6	23	agregados elipsoidales
S5-7	1.8	placas hexagonales
S5-8	26	agregados elipsoidales
S5-9	21	agregados elipsoidales o esféricos
S5-10	< 2	placas y prismas hexagonales
S5-11	~ 3	placas y prismas hexagonales
<i>Medio acuoso</i>		
S5-R	1.9	placas hexagonales
S5-12	2.6	placas hexagonales
	(11 × 8)	agregados microcristales rectangulares
S5-13	3.6	placas
	(8 × 4)	agregados microcristales elipsoidales



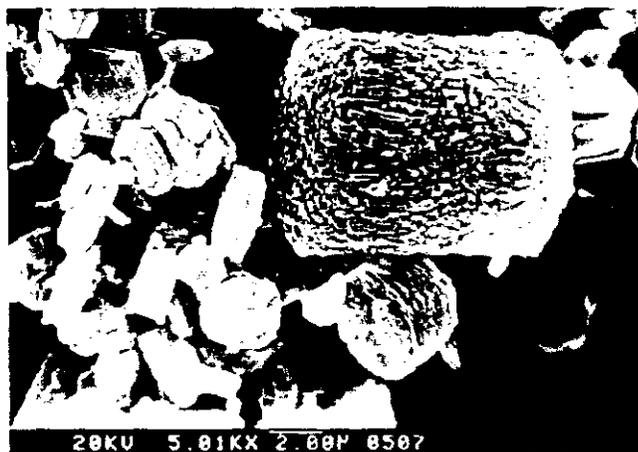
b

FIGURA 5.2

Microfotografías obtenidas mediante SEM en las muestras: (a) S5-7; (b) S5-6; (c) S5-5 y (d) S5-4.



c



d

FIGURA 5.2 (Continuación)

En el caso del empleo del surfactante DTABr, con menor longitud de su cadena carbonada (12 átomos de carbono frente a 16 del CTABr), el efecto sobre la morfología del material obtenido para una concentración $X = 7.2 \times 10^{-2}$ es similar al obtenido con CTABr.

El efecto de los surfactantes catiónicos sólo se manifiesta en medio bifásico H₂O/hexanol (compárense muestras S5-6 y S5-13), lo que probablemente indica la importancia de la formación de la microemulsión inicial en la morfología del material final. En medio acuoso, la naturaleza de la fuente de Si, TEOS o aerosil, tampoco tiene influencia muy notable sobre la morfología final (compárense muestras S5-12 y S5-13), como se muestra en la Figura 5.2d.

El mismo efecto que produce el surfactante sobre la morfología final puede obtenerse mediante agitación del sistema (compárense muestras S5-3 y S5-5), aunque en ese caso disminuye el tamaño promedio de partícula desde 26 a 16 μm , como se muestra en la Tabla 5.3.

Los fenómenos descritos anteriormente parecen indicar que la velocidad de hidrólisis del TEOS determina la morfología y tamaño de partícula del material final. Puesto que los agregados de microcristales están constituidos por numerosos microcristales individuales, ésto parece indicar que la presencia de surfactante aumenta notablemente la velocidad de nucleación.

5.2.3 Análisis químico

La composición química de los cristales individuales se ha determinado mediante microsonda de electrones y se resume en la Tabla 5.4. El contenido en Si no parece estar muy influido por el método de síntesis.

La composición química de las especies que ocupan el volumen libre de la estructura se ha determinado mediante análisis químico elemental de C, H y N y análisis

TABLA 5.4
Composición $(Si_xAl_yP_z)O_2$ de las muestras de SAPO-5 determinada mediante microsonda de electrones (EDX).

Muestra	x	y	z	Si/c.u.
S5-1	0.08	0.48	0.44	1.86
S5-5	0.08	0.47	0.45	2.00
S5-7	0.11	0.41	0.48	2.72
S5-R	0.09	0.47	0.43	2.27

termogravimétrico (ATG). En la Tabla 5.5 se resumen las pérdidas totales en masa de las sustancias volátiles, los contenidos en C, H y N, y la relación C/N para cada una de las muestras. Como puede observarse, el máximo valor de contenido en volátiles se alcanza para las muestras S5-5 y S5-9, en las que la concentración de surfactante es mayor.

A partir de los datos de análisis de C y N, teniendo en cuenta la cristalinidad de las muestras y el contenido en H_2O obtenido mediante ATG, se ha calculado la composición química por celdilla unidad para los distintos tamices moleculares, ésta se muestra en la Tabla 5.6. El mayor contenido de moléculas de surfactante por celdilla unidad se obtiene en las muestras S5-5 y S5-9, y para un mismo surfactante decrece a medida que lo hace la concentración de surfactante en el medio de reacción. El hecho de que una disminución de tres órdenes de magnitud en la concentración de surfactante en el gel de síntesis sólo disminuya a la décima parte el surfactante incorporado en los cristales demuestra que el SAPO-5 posee una gran afinidad por el surfactante. Puesto que el número máximo de moléculas de trietilamina empaquetadas que pueden alojarse en el volumen libre de la estructura de SAPO-5 es tan sólo de 1.2 moléculas por celdilla unidad,³⁷ el resto de las moléculas orgánicas han

TABLA 5.5
Pérdidas totales de masa (ATG) y contenido en C, H
y N de las muestras de SAPO-5.

Muestra	Pérdidas (%)	C	H	N	C/N
<i>Medio bifásico</i>					
S5-1	9.9				
S5-5	17.3	8.42	2.30	1.40	7.01
S5-6	11.3	5.81	1.74	1.29	5.25
S5-7	—	5.69	2.27	1.07	6.20
S5-9	15.3	11.81	2.79	1.94	7.10
S5-10	10.8				
S5-11	9.1				
<i>Medio acuoso</i>					
S5-12	—	5.27	1.49	1.12	5.49
S5-13	—	5.56	1.70	1.20	5.41
S5-R	9.4	5.39	1.52	1.14	5.52

TABLA 5.6
Composición química por celdilla unidad de los cristales de SAPO-5.

Muestra	Composición celdilla unidad
<i>Medio bifásico</i>	
S5-1	1.10 Et ₃ N · 24 TO ₂ · 4.88 H ₂ O
S5-5	2.79 Et ₃ N · 0.24 CTA · 24 TO ₂ · 8.72 H ₂ O
S5-6	1.86 Et ₃ N · 0.11 CTA · 24 TO ₂ · 4.29 H ₂ O
S5-7	1.77 Et ₃ N · 0.028 CTA · 24 TO ₂ · 5.22 H ₂ O
S5-9	3.75 Et ₃ N · 0.52 DTA · 24 TO ₂ · 9.23 H ₂ O
<i>Medio acuoso</i>	
S5-R	1.32 Et ₃ N · 24 TO ₂ · 1.8 H ₂ O
S5-12	1.17 Et ₃ N · 0.048 CTA · 24 TO ₂ · 4.25 H ₂ O
S5-13	1.55 Et ₃ N · 0.07 CTA · 24 TO ₂ · 5.29 H ₂ O

de estar alojadas fuera del volumen libre de la estructura. Esto parece indicar que en este caso existe una "estructura primaria" o estructura base constituida por los microcristales de SAPO-5 y, adicionalmente, una "estructura secundaria" formada por la unión de microcristales a través de moléculas de surfactante.

De este modo, la estructura secundaria daría lugar a una mesoporosidad adicional no observada hasta ahora en tamices moleculares. La existencia de esta mesoporosidad se ha confirmado mediante estudios de adsorción de N₂, como se describe en el Apartado 5.2.6.

A partir de los análisis de C y N de la muestra S5-5, tomando como valor de radio medio de TMA⁺ 2.85 Å³⁸ y conociendo su superficie de mesoporo a partir de medidas de adsorción de N₂ (~ 100 m²/g) se ha estimado que las cabezas del surfactante podrían estar recubriendo un 50% de la superficie de mesoporo. Estas moléculas podrían igualmente actuar como compensadores de carga de la estructura

junto con cationes Et_3NH^+ .

Según esto, podría existir un gradiente de composición de Si en las partículas de SAPO-5 constituidas por agregados microcristalinos, aumentando la concentración de Si en la superficie de los microcristales.

5.2.4 Mecanismos de sustitución estudiados mediante RMN de ^{29}Si

La distribución de Si en la estructura de SAPO-5 y, por consiguiente, la población relativa de los diferentes entornos químicos del Si, de los cuales dependen en último término las propiedades catalíticas del material obtenido, viene determinada por el mecanismo de incorporación. En la Tabla 5.7 se resumen los resultados descritos en la bibliografía por diferentes autores sobre las propiedades del SAPO-5 obtenido mediante diferentes métodos de síntesis.

El tipo estructural AFI parece particularmente adecuado para generar islas de Si en el cristal³⁹; así, como puede observarse en la Figura 5.3, una isla de Si puede estar unida a un dominio SAPO (donde el Si se ha incorporado exclusivamente mediante el mecanismo MS2) a través de una lámina de tetraedros de Si coordinados a 1 Al y 3 Si. La estructura SAPO-5 conteniendo sólo dominios SAPO se ha descrito únicamente para contenidos muy bajos en Si (< 10%). En el resto de los casos descritos en la literatura, como se muestra en la Tabla 5.8, al aumentar el contenido en Si, aumenta la proporción de islas de Si en el material.

Con la finalidad de conocer el tipo de mecanismo que actúa en cada uno de los métodos de síntesis ensayados en este trabajo, se han realizado estudios de RMN-MAS de ^{29}Si sobre algunos de los materiales cristalizados.

En la Figura 5.4 se han representado los espectros RMN-MAS de ^{29}Si correspondientes a las muestras S5-1, IIBG, S5-5, S5-6 y S5-R. La muestra IIBG, crista-

TABLA 5.7

Características de SAPO-5 cristalizado en diferentes sistemas. pB: pseudoboehmita. iPr: isopropóxido de Al. cHa: ciclohexilamina. x es el contenido en Si según la fórmula $(Si_xAl_yP_z)O_2$.

Fuente de		Template	x	C ^a	RMN de ²⁹ Si		MS	Ref.
Al	Si				δ (ppm)			
—	—	Pr ₃ N	0.05	—	—92	2	4	
pB	coloidal	Pr ₃ N	0.02	0.014	-92, -111	2+3	7	
			0.033	0.017	-92, -111	2+3		
pB	fumed	Et ₃ N	0.01	0.01		2	8 ^b	
			0.025	0.02		2+3		
			0.045	0.03		2+3		
			0.07	0.035		2+3		
—	—	Et ₃ N	0.021	0.017	-92, -111	2+3	9 ^c	
—	—	—	0.071		-92, -97, -102, -108	2+3	10 ^d	
			0.093		-98	2+3		
			0.043		-93	2		
—	fuzed	Et ₃ N	0.008		-82, -93	2	11 ^e	
			0.113		-82, -93, -110	2 (?)		
			0.361		-82, -92, -102, -110	2 (?)		
iPr	coloidal	cHa	0.01		-92	2	12 ^f	
			0.28		-92, -110	2+3		
			0.36		-92, -110	2+3		
iPr	coloidal	cHa	0.24			2+3	6 ^c	
			0.25			2+3		
			0.42			2+3		
—	—	—	0.14			2+3	3 ^f	
pB	coloidal	Pr ₄ NOH	0.90			3	2	
varias	varias	varias	0-0.42			2+3	5 ^g	

^a Centros ácidos Brönsted/elemento T.

^b Impurezas de SiO₂ para contenidos en Si mayores del 10%.

^c Islas de SiO₂.

^d Sólo asigna entornos Si(4Al) y Si(3Al).

^e Envejecimiento previo del gel 24 horas a 418 K.

^f $(Si+P)/(Si+Al+P) > 0.5$.

^g Gradientes de Si en el cristal, aumentando la concentración hacia la superficie del mismo, favoreciéndose el mecanismo MS3. Límite máximo en la incorporación de Si.

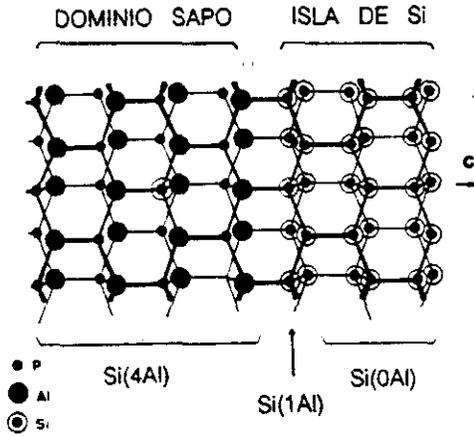


FIGURA 5.3

Transición entre un dominio SAPO y una isla de Si en el tipo estructural AFI.

TABLA 5.8

Porcentaje de dominios tipo AlPO_4 y de islas de Si en SAPO-5.

x	Dominio AlPO_4	Islas de Si	Referencia
0.05	100	—	4
0.36	69	31	12
0.90	10	90	21
1.00	—	100	13

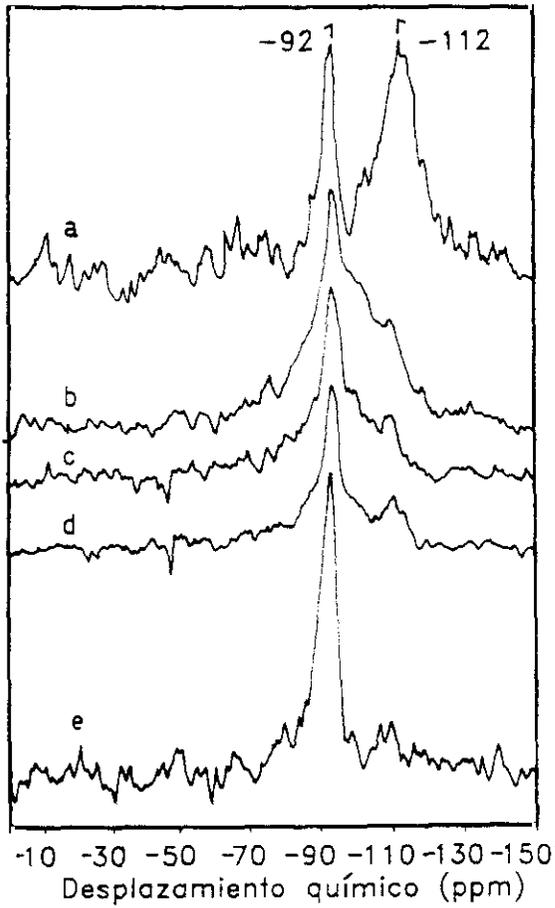


FIGURA 5.4

Espectros de RMN-MAS de ^{29}Si de las muestras: (a) S5-1; (b) IIbG; (c) S5-5; (d) S5-6 y (e) S5-R.

lizada con la misma composición de gel que la S5-5, corresponde a la experiencia de cristalización en microgravedad (Misión CASIMIR-1), descrita en el Apartado 5.4. Es necesario resaltar que esta muestra fue sometida a un pre-envejecimiento del gel de síntesis durante 11 días a temperatura ambiente, y a un posterior envejecimiento de los cristales durante 14 días a temperatura ambiente.

En el caso de la muestra S5-R se observa una única señal centrada a -92 ppm asignada en la bibliografía^{4,7,9-12} a un entorno Si(4A1), es decir, Si incorporado en la red vía mecanismo MS2. Sin embargo, en la muestra S5-1 aparecen dos líneas bien diferenciadas a -92 ppm y -112 ppm con una relación de intensidades 1:2. Esta última línea está asignada en la bibliografía^{7,9} a entornos Si(0A1). La existencia en el material de este tipo de entornos implica la incorporación de Si vía mecanismo MS3 dando lugar a grandes islas de Si en el cristal.⁴⁰

A diferencia de los dos espectros anteriores, en el correspondiente a la muestra IIbG, aparecen líneas de resonancia adicionales en el intervalo de -94 ppm a -107 ppm, relativamente intensas, aunque no totalmente resueltas. Estas líneas adicionales se observan igualmente en los espectros de SAPO-5 registrados por Blackwell y Patton,¹⁰ donde aparecen hacia -96 , -102 y -108 ppm. Estas líneas se podrían asignar a entornos Si(3A1), Si(2A1) y Si(1A1) respectivamente.

Los espectros correspondientes a las muestras S5-5 y S5-6 son similares al de la muestra IIbG pero la intensidad de las líneas intermedias es menor. Esto indica que el envejecimiento favorece una distribución más homogénea de Si en el cristal, dando lugar a islas más pequeñas y, por lo tanto, a una mayor población relativa de entornos Si(3A1), Si(2A1) y Si(1A1).

A la vista de estos resultados, y teniendo en cuenta que el contenido total de Si en todas las muestras es bastante similar, puede concluirse que el medio de síntesis acuoso da lugar exclusivamente a la incorporación de Si vía mecanismo MS2. El

método de síntesis en medio bifásico sin surfactantes (muestra S5-1) favorece la incorporación de Si vía mecanismo MS3 frente al MS2, dando lugar a grandes islas de Si en el cristal. La presencia de surfactante en el sistema bifásico favorece igualmente el mecanismo MS3, pero con la formación de islas más pequeñas, dando lugar por lo tanto a una mayor proporción de entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al), que es máxima cuando el gel que contiene el surfactante se somete a un envejecimiento (muestra HbG).

5.2.5 Acidez

La acidez de estos materiales se ha estudiado mediante espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. En la Figura 5.5 está representado el espectro IR del SAPO-5 referencia en este trabajo.

En la zona del espectro correspondiente a la tensión OH pueden observarse las bandas *HF* y *LF* a 3630 y 3520 cm^{-1} , respectivamente, así como las bandas características de grupos SiOH y POH terminales situadas respectivamente a 3747 y 3677 cm^{-1} ; éstas dos últimas son muy débiles y están asociadas tanto a grupos OH de borde de cristal como a defectos cristalinos.

Cuando se adsorbe piridina a temperatura ambiente, después de haber sometido la muestra a un proceso de desgasificación a 673 K y vacío, y se desorbe a 423 K y vacío, desaparecen totalmente las bandas situadas a 3520 y 3630 cm^{-1} características de los grupos OH de este zeotipo, es decir, la fortaleza ácida de los grupos *HF* y *LF* es suficiente como para interaccionar con piridina en estas condiciones.

En la Tabla 5.9 se han recogido las intensidades de la banda característica de los centros ácidos Brønsted situada a 1545 cm^{-1} para cada uno de los diferentes materiales cristalizados y para diferentes temperaturas de desorción. En todos los casos las medidas se han corregido teniendo en cuenta la cristalinidad de las muestras.

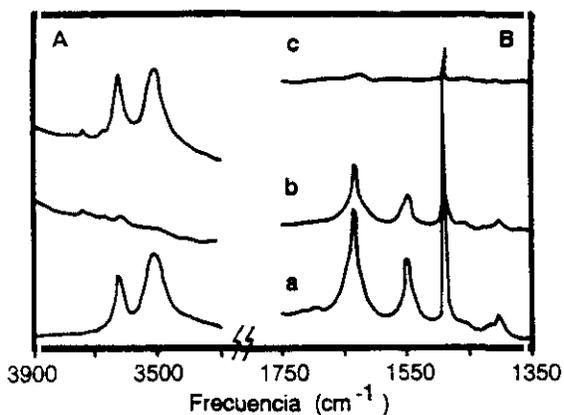


FIGURA 5.5

(A) Espectro IR de tensión OH de la muestra S5-R. (a) antes de adsorber piridina. (b) después de adsorber piridina y desorber a 423 K. (c) espectro diferencia (a)-(b).

(B) Espectro IR de la muestra S5-R después de adsorber piridina y desorber a: (a) 423 K, (b) 523 K, (c) 623 K.

TABLA 5.9
Intensidad de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1}
corregida teniendo en cuenta la cristalinidad de
las muestras. Temperatura de activación 673 K.

Muestra	Temperatura de desorción (K)		
	423	523	623
<i>Medio bifásico</i>			
S5-1	1.1	0.9	0.0
S5-2	1.6	0.6	0.0
S5-3	3.1	2.3	0.3
S5-4	1.9	0.8	0.0
S5-5	4.2	1.4	0.0
S5-6	3.9	1.1	0.1
S5-7	0.6	0.8	0.0
S5-8	2.8	2.4	0.6
S5-9	2.75	0.9	0.0
S5-10	0.6	0.4	0.0
S5-11	1.0	0.7	0.0
<i>Medio acuoso</i>			
S5-12	2.2	0.55	0.0
S5-13	2.2	2.1	0.25
S5-R	2.5	1.2	0.05
S5-14	0.9	0.2	0.0

El número total de centros ácidos es máximo en las muestras cristalizadas en sistema bifásico S5-5, S5-6, S5-8 y S5-9, en las que se forma una microemulsión, y la S5-3 en la que mediante agitación se favorece la dispersión de las fases. Por el contrario, la menor acidez para el sistema bifásico se obtiene en las muestras S5-1, S5-2 y S5-4 cristalizadas en ausencia de surfactante, la S5-10 y S5-11 cristalizadas con surfactantes neutro o aniónico, y la S5-7 obtenida con pequeña concentración de CTA⁺. Por lo tanto, todo esto parece indicar que la acidez viene determinada por la superficie de contacto entre las dos fases, lo que en último término controla la velocidad de hidrólisis del TEOS.

Con surfactantes catiónicos se consigue aumentar la acidez respecto al sistema "clásico" de cristalización, mientras que con surfactantes neutros o aniónicos disminuye la acidez.

En lo que se refiere a la naturaleza del surfactante, mediante comparación de las muestras S5-5 y S5-9 puede observarse que la acidez aumenta con la longitud de la cadena carbonada, siendo mucho más eficaz el CTA⁺ con una cadena lineal de 16 carbonos que el DTA⁺ que posee una cadena lineal de 12 carbonos.

En la Figura 5.6 se ha representado la intensidad de la banda Brønsted a 1545 cm^{-1} de estos zeotipos en función del número de cationes CTA⁺ por celdilla unidad. Como se observa, la acidez Brønsted de los materiales sintetizados aumenta marcadamente con la concentración de CTA⁺ en el zeotipo hasta un valor de la misma de 0.1 CTA⁺/c.u. y después permanece constante para el intervalo de concentraciones estudiado.

En medio de síntesis acuoso, el efecto del surfactante depende de la fuente de Si, aumentando la fortaleza ácida cuando se utiliza TEOS (muestras S5-13 y S5-14).

La mayor fortaleza ácida se encuentra en la muestra S5-8 cristalizada en el sistema H₂O/TEOS, en condiciones dinámicas, en presencia del surfactante catiónico

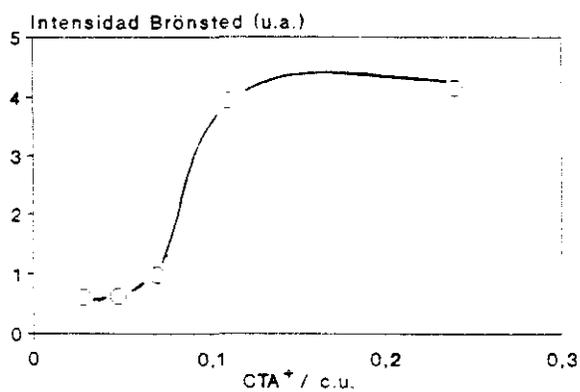


FIGURA 5.6

Acidez Brönsted en SAPO-5 en función del número de cationes CTA⁺ por celda unidad.

TABLA 5.10
Características texturales de las muestras de SAPO-5. H es el tipo de ciclo de histéresis.

Muestra	S_{micro}	S_{BET}	H	Radio medio de poro (Å)	Radio medio de mesoporo (Å)
<i>Medio bifásico</i>					
S5-1	194	307	H1	9.7	-
S5-2	157	154	H1	10.8	-
S5-3	234	283	H4	8.0	30-40
S5-5	158	258	H3	13.2	70, 40
S5-6	250	315	H4	3.3	(60), 40 ?
S5-7	237	273	H1	9.3	-, 40
S5-8	244	341	H3	10.4	45-100
S5-9	182	274	H3	11.2	45, 40
<i>Medio acuoso</i>					
S5-12	265	307	H1	8.3	
S5-13	243	303	H4	9.7	30, 70
S5-R	202	240	H1	13.9	

de mayor longitud de cadena carbonada (CTABr) y en la mayor concentración utilizada (7.2×10^{-2}). Este hecho debería de estar relacionado con la población relativa de los diferentes entornos químicos de Si creados en el material.

En definitiva, estas medidas de acidez corroboran las conclusiones obtenidas en el Apartado 5.2.4 a partir de los espectros de RMN de ^{29}Si acerca de la influencia de los parámetros de síntesis en el mecanismo de incorporación de Si en estos materiales.

5.2.6 Textura

La textura de estos materiales se ha estudiado mediante isotermas de adsorción de N_2 . En la Tabla 5.10 están resumidas algunas de las características texturales. y

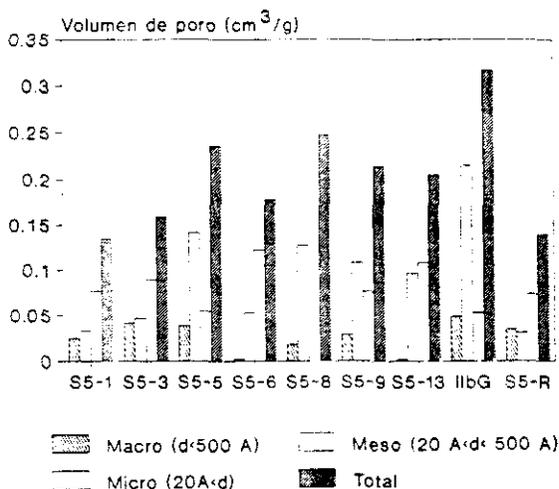


FIGURA 5.7

Distribución de volumen de poro las muestras de SAPO-5. d: diámetro de poro medio.

en la Figura 5.7 se representa la distribución de volumen de poro de las muestras más representativas. Como se observa, el empleo adicional de surfactantes catiónicos en la síntesis del SAPO-5 aumenta notablemente tanto la superficie de microporo como la superficie específica BET respecto al SAPO-5 sintetizado como referencia en este trabajo (muestra S5-R), especialmente cuando se agita el gel durante la cristalización (muestra S5-8). Es de destacar que la disminución de la superficie de contacto entre las fases orgánica y acuosa (muestras S5-1 y S5-2) disminuye apreciablemente la superficie de microporo.

El hecho más destacable es la creación de mesoporosidad con respecto al material obtenido por el método "clásico" (véase Figura 5.7). No existen en la literatura

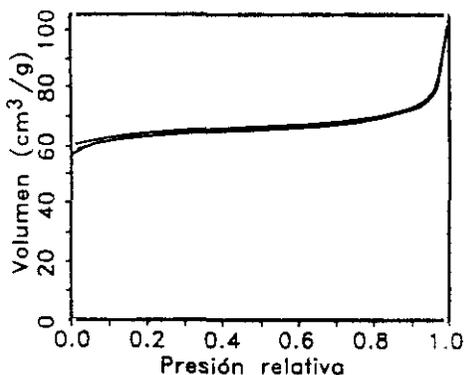


FIGURA 5.8
Ciclo de histéresis tipo H1 de la muestra S5-R.

trabajos que describan este tipo de porosidad adicional, de interés potencial en el uso de tamices moleculares como catalizadores en determinadas reacciones químicas.

La mesoporosidad se manifiesta únicamente en medio bifásico con presencia de surfactantes catiónicos y/o agitación, o bien en medio acuoso cuando se emplean surfactantes catiónicos y TEOS como fuente de Si. La distribución más ancha de mesoporo se obtiene cuando se emplean condiciones de cristalización dinámicas.

Las isotermas de adsorción de estos materiales presentan tres tipos diferentes de bucles de histéresis. La clasificación de estos bucles se ha realizado siguiendo la nueva clasificación de la IUPAC⁴¹ y está descrita en la Tabla 5.10. Algunas formas de ciclos de histéresis están asociados con estructuras específicas de poros. Así, los ciclos tipo H1 suelen ser característicos de aglomerados de partículas esféricas de tamaño bastante uniforme⁴¹; éste es el caso de las muestras S5-R y S5-7 (véase Figura 5.8), las cuales no presentan ningún tipo de mesoporosidad y su morfología es análoga a la del SAPO-5 de referencia en este trabajo. Dado el pequeño tamaño

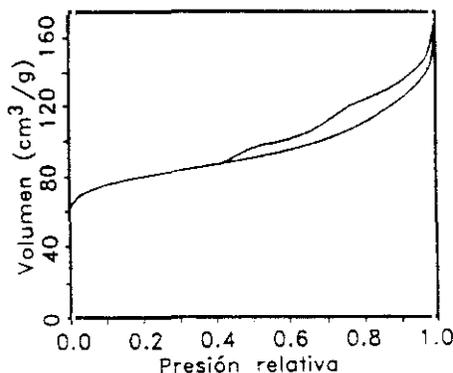


FIGURA 5.9
Ciclo de histéresis tipo H3 de la muestra S5-5.

de cristal (véase Tabla 5.3) las pequeñas placas hexagonales simularían “esferoides compactos”. Las muestras S5-5 y S5-9 sintetizadas con la mayor concentración de surfactante catiónico y de morfología muy similar presentan un ciclo de histéresis del tipo H3, como se muestra en la Figura 5.9, característico de adsorbentes con poros en forma de rendija.⁴¹ Finalmente, las muestras S5-6 y S5-13 presentan un ciclo de histéresis del tipo H4 como se muestra en la Figura 5.10 característico de partículas en forma de placas.⁴²

5.3 Envejecimiento

Se han estudiado distintos sistemas de cristalización para optimizar la estabilidad de los cristales durante el envejecimiento post-síntesis. En estos sistemas se ha variado tanto la naturaleza del medio (H_2O o $\text{H}_2\text{O}/n$ -hexanol), como la fuente de Si (TEOS o aerosil). Asimismo, con la finalidad de conocer los posibles parámetros

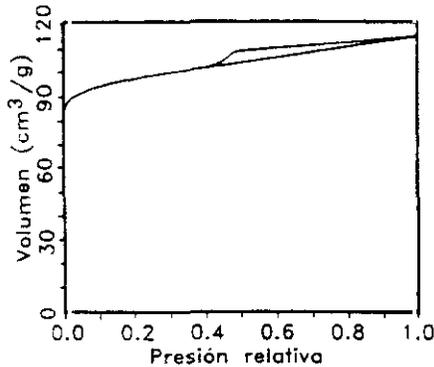


FIGURA 5.10
Ciclo de histéresis tipo H4 de la muestra S5-6.

que afectan a la estabilidad de los cristales en este envejecimiento, en los sistemas de cristalización que emplean aerosil como fuente de Si, se han adicionado alcoholes de diferente longitud de cadena carbonada (etanol, butanol y *n*-hexanol) inmediatamente finalizada la cristalización; la fracción molar de alcohol adicionada ha sido 4 veces la de Si. Finalmente, en un último experimento se ha reducido la temperatura de cristalización a 418 K.

Con la finalidad de optimizar las condiciones de síntesis para la experiencia CASIMIR-1, se ha estudiado el efecto de envejecimiento tanto del gel de síntesis como de los cristales obtenidos, en contacto con las aguas madres tras el proceso de cristalización, en distintos sistemas de síntesis.

Los sistemas de cristalización estudiados han sido el sistema acuoso de referencia en este trabajo (S5-R) y dos sistemas bifásicos H₂O/hexanol sin o con aditivos orgánicos, S5-1 y S5-5 respectivamente.

Las condiciones de pre-envejecimiento del gel han sido de 7 días a temperatura

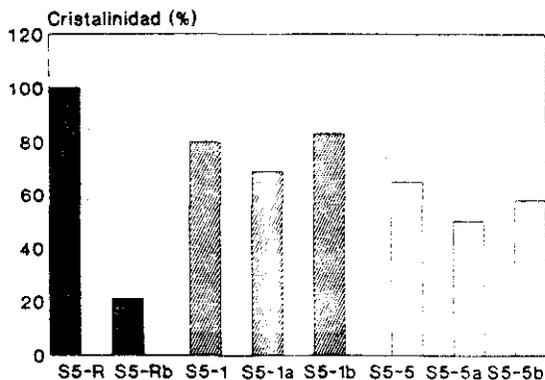


FIGURA 5.11

Cristalinidades obtenidas en diversas experiencias de envejecimiento. a: pre-envejecimiento; b: post-envejecimiento.

ambiente y en condiciones estáticas. El post-envejecimiento ha consistido en someter a los cristales al contacto con las aguas madres, en estático y a temperatura ambiente durante un periodo de 10 días.

En la Figura 5.11 se han representado las cristalinidades obtenidas para las diversas experiencias. Cabe destacar que la diferencia decisiva entre el sistema acuoso y bifásico se encuentra en la estabilidad post-síntesis de los cristales. Así, la cristalinidad del material sintetizado mediante el método clásico acuoso queda reducida a un 20% cuando se le somete durante un tiempo prolongado al contacto con las aguas madres respecto al material obtenido aislando los cristales inmediatamente después de su cristalización. En contraste con estos resultados, en el caso de las muestras cristalizadas en un sistema bifásico H_2O /hexanol y sometidas a un mismo tipo de tratamiento post-síntesis, su cristalinidad tan sólo disminuye un 10-15%,

TABLA 5.11
Grupos de investigación participantes en la Misión CASIMIR-1.

Investigador principal	Compañía o Institución	Localización	Material estudiado
Belussi	ENIRICHERCHE	Milán (Italia)	MFI (Ti, Al) Beta (Al, B)
Fajula	ENSC	Montpellier (Francia)	Analcirna, Beta
Guth	ENSC	Mulhouse (Francia)	MFI (silicalita 1)
Kiss	DEGUSSA	Hanau (Alemania)	ZSM-5
Pérez-Pariente	UPV/CSIC	Valencia (España)	SAPO-5
Sano	NCL	Tsukuba (Japón)	ZSM-5

siendo siempre superior al 50%.

Por otra parte, el pre-envejecimiento tampoco parece afectar notablemente la cristalinidad del material obtenido. Estos estudios han permitido llevar a cabo el Proyecto CASIMIR en las condiciones de síntesis impuestas por la propia experiencia.

5.4 Síntesis en microgravedad

La misión CASIMIR-1 ha sido un Proyecto Europeo de Síntesis de Materiales Zeolíticos en microgravedad organizado por la empresa alemana INTOSPACE y en cuyo marco han participado un total de 5 países: Francia, Italia, Alemania, España y Japón, con 6 grupos de investigación diferentes (véase Tabla 5.11). Esta misión ha sido la segunda serie de experimentos programados por INTOSPACE y se ha dedicado al estudio de crecimiento de cristales de materiales zeolíticos.

Puesto que experimentos de crecimiento de cristales realizados anteriormente en

microgravedad con otro tipo de materiales, como por ejemplo brusita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), monetita (PbHPO_4),⁴² ó insulina,⁴³ en general han dado lugar a cristales más perfectos y de mayor tamaño que los obtenidos en experiencias simuladas en tierra. se consideró de notable interés transferir estos resultados a la cristalización de materiales zeolíticos con la finalidad de obtener grandes monocristales exentos en lo posible de defectos cristalinos.

El interés potencial que tendría este tipo de cristales es muy variado⁴³:

- Determinación de estructuras cristalográficas, cuando se requieran técnicas de difracción de rayos-X de monocristal, para lo cual son precisos monocristales de tamaño adecuado y elevada perfección cristalina.
- Puesto que el transporte de masa durante la síntesis en microgravedad es diferente de los experimentos simulados en tierra, cabe esperar distintos gradientes de composición a lo largo del cristal en ambos casos. Esto daría lugar a diferentes propiedades catalíticas.⁴⁴
- Información general sobre el mecanismo de crecimiento de materiales zeolíticos. Este conocimiento es imprescindible para la síntesis de cristales con una distribución de tamaños de cristal específica.
- Indicación o determinación de los coeficientes de difusión, los cuales son importantes para las reacciones catalíticas o los procesos de intercambio y/o separación en los que pueden intervenir este tipo de materiales.
- En el estudio de calores de adsorción de adsorbatos sobre cristales de materiales zeolíticos, pues éstos deben de ser lo más perfectos y uniformes posible.
- En la separación de mezclas de gases mediante materiales zeolíticos es preferible trabajar con tamaños de cristal grandes ya que en este tipo de procesos

la relación superficie interna/superficie externa del cristal ha de ser lo mayor posible.

- En el caso de membranas microporosas, es preferible emplear materiales zeolíticos de gran tamaño de cristal. Los cristales perfectos son necesarios especialmente en el caso de sistemas de poro monodireccionales ya que la presencia de dislocaciones o desórdenes en la red del cristal puede dar lugar a bloqueo de los poros lo cual hace inservible esta parte del cristal para el transporte de moléculas.

La misión espacial se llevó a cabo a bordo de una cápsula Resource F que fue lanzada el 7 de Septiembre de 1990, y finalizó el 21 de Septiembre al aterrizar la cápsula en el desierto de Kasachstan (antigua Unión Soviética).

Las consecuencias más relevantes que pueden esperarse de los experimentos en el espacio son las derivadas de la ausencia de sedimentación y convección.

Respecto a la ausencia de sedimentación, ésta permite que los cristales puedan crecer en suspensión, es decir, sin contacto con las paredes. Durante la cristalización en gravedad, los cristales de diversos tamaños se sedimentan en el fondo del reactor. Esto impide o al menos reduce notablemente el acceso de los nutrientes desde la disolución a las caras del cristal en contacto con las paredes del reactor impidiendo que continúe el crecimiento sobre las mismas. Por otra parte, los cristales sedimentados en el fondo pueden crecer conjuntamente compartiendo caras o aristas lo cual da lugar como producto final a agregados de monocristales.

Por otro lado, las corrientes de convección generadas por la falta de homogeneidad en la densidad provocan gradientes de temperatura en el reactor en tierra dando lugar a supersaturaciones variables en torno a los cristales en crecimiento dando lugar por lo tanto a crecimientos irregulares. Las corrientes de convección además podrían dar lugar igualmente a polinucleación, ya que en la colisión de los cristales en

movimiento debido a las corrientes de convección se pueden desprender partículas de los cristales las cuales actuarían como semillas de nucleación. Este efecto daría lugar, por lo tanto, a un ensanchamiento en la distribución final del tamaño de partícula y a tamaños medios de cristal menores debido al mayor número de cristales. En consecuencia, en ausencia de corrientes de convección se deberían obtener cristales más perfectos ya que el crecimiento está sólo determinado por la difusión.

A pesar de que este Proyecto de síntesis de materiales zeolíticos en condiciones de microgravedad no es el primero llevado a cabo, la gran novedad es que en las experiencias anteriores, debido a limitaciones técnicas,⁴⁵ no había sido posible trabajar a temperaturas de cristalización superiores a 373 K.

Las principales limitaciones impuestas para la obtención de materiales zeolíticos en esta experiencia han sido:

- el gel debía ser estable antes de su cristalización en el espacio durante 11 días a 293 K.
- los cristales debían ser estables en contacto con las aguas madres durante 14 días a 293 K.
- los tiempos y temperaturas de cristalización disponibles en la experiencia eran los que se recogen en la Tabla 5.12.

El módulo asignado a nuestro grupo de investigación fue el MODULO II, en el cual participamos con 2 autoclaves.

Dado el amplio interés científico y tecnológico del zeotipo SAPO-37, se seleccionó en un principio como posible candidato para la experiencia. Sin embargo, las condiciones anteriores hacían impracticable esta síntesis, debido por un lado a la temperatura de cristalización, y por otro a la necesaria estabilidad del material en contacto con las aguas madres durante 14 días tras su cristalización.

TABLA 5.12
Temperaturas y tiempos de cristalización
disponibles en la experiencia CASIMIR-1.

Módulo	T_c (K)	t_c (h)
I	443	68
II	443	48
III	423	60
IV	423	4

La selección del zeotipo SAPO-5 para la experiencia CASIMIR-1 fue realizada en base a los siguientes criterios:

1. Suficiente interés científico y tecnológico.
2. Extenso conocimiento científico y experiencia en la síntesis y propiedades del material.
3. Condiciones de cristalización compatibles con las impuestas por las características técnicas de la misión.

5.4.1 Sistema de cristalización

El sistema de cristalización bifásico utilizando como medio orgánico un alcohol de cadena larga como el *n*-hexanol ha sido seleccionado para esta experiencia ya que, en este sistema, los cristales de SAPO-5 formados en la cristalización son bastante estables en las aguas madres durante un periodo de 14 días (véase Figura 5.11). Por otra parte, el pre-envejecimiento a 393 K durante 11 días tampoco parece afectar notablemente la cristalinidad del material obtenido.

Como ya se vio en el Apartado 5.1, el objetivo fundamental de este tipo de síntesis en medio bifásico es controlar la velocidad de suministro de Si como elemento nutriente de los cristales. De este modo, podría modificarse el mecanismo de sustitución y/o distribución de Si en la red del material final y por lo tanto las propiedades catalíticas del mismo. Puesto que la eficiencia de mezclado de ambas fases se mejora mediante la adición a este sistema de un surfactante, como ya se ha visto en el Apartado 5.2, dando lugar a una microemulsión, se ha seleccionado la adición del surfactante catiónico CTABr como aditivo orgánico para una de las experiencias de CASIMIR-1.

En principio la ausencia de gravedad debería modificar el sistema de cristalización. Dada su complejidad, no es fácil predecir la naturaleza de esta variación. Las moléculas de las diferentes fases se segregarán más rápidamente según su polaridad en los experimentos en tierra que en los realizados en microgravedad, en los cuales no existe la separación inducida por diferencias de densidad. Puesto que este hecho regula la velocidad de hidrólisis del alcóxido de Si, podrían observarse diferencias en la incorporación de este elemento T en el zeotipo.

Por otra parte, puesto que la presencia de fuerzas de gravedad haría imposible la permanencia de partículas de zeotipo dispersas en el interior de la micela a partir de un cierto tamaño, en principio son de esperar diferencias en los materiales cristalizados en el sistema bifásico con surfactantes cuando la cristalización tiene lugar en ausencia de gravedad.

Así, se han utilizado dos sistemas de cristalización diferentes, un primer sistema de cristalización bifásico H_2O/n -hexanol y un segundo sistema análogo al primero pero adicionando un agente surfactante, en este caso el CTABr. La composición de cada sistema ha sido la siguiente:

X CTABr : 1.5 Et_3N : 0.5 TEOS : Al_2O_3 : P_2O_5 : 4.40 n -hexanol : 40 H_2O

TABLA 5.13
Ensayos realizados en la experiencia CASIMIR-1.

Muestra	Gel	Tipo de autoclave	Volumen (cm ³)	Condiciones de cristalización
IIaF	a	CASIMIR	25	vuelo
IIaG	a	CASIMIR	25	tierra ^a
a1	a	CASIMIR	25	tierra ^b
a2	a	estándar	60	tierra ^b
IIbF	b	CASIMIR	25	vuelo
IIbG	b	CASIMIR	25	tierra ^a
b1	b	CASIMIR	25	tierra ^b
b2	b	estándar	60	tierra ^b

^a Simulación realizada por la empresa CARRAR.

^b Simulación realizada en nuestro laboratorio.

siendo $X = 0$ y 0.072 para los geles a y b, respectivamente. El método de preparación ha sido el descrito en el Apartado 5.2.2.

Cada uno de los geles preparados se dividió en 4 alícuotas. Con tres de ellas se llenaron los autoclaves diseñados específicamente para la Misión CASIMIR-1 y con una cuarta se llenó uno de los autoclaves estándar empleados en nuestro laboratorio. En la Tabla 5.13 se resumen los diferentes ensayos realizados con los geles a y b.

5.4.2 Fases cristalinas y cristalinidad

La única fase detectada mediante difracción de rayos-X en todas las muestras preparadas fue el SAPO-5. En la Tabla 5.14 se recogen las cristalinidades y rendimientos en zeotipo para los distintos sólidos obtenidos. Los principales aspectos a destacar son los siguientes:

TABLA 5.14
 Cristalinidades y rendimientos (g zeotipo por 100 g gel) de los ensayos realizados en la experiencia CASIMIR-1.

Muestra	Cristalinidad (%)	Rendimiento
IIaF	60	6.8
IIaG	50	3.9
a1	60	7.9
a2	80	7.5
IIbF	55	6.4
IIbG	50	6.4
b1	45	4.7
b2	60	8.1

1. La cristalinidad de los sólidos obtenidos en esta experiencia coincide con la estimada en los estudios preliminares.
2. Los sólidos obtenidos en condiciones de microgravedad son un 10-15% más cristalinos que los simulados en tierra. Este efecto podría ser debido al proceso de maduración de Ostwald en los cristales de SAPO-5, el cual es función de su tamaño.
3. La cristalinidad de los productos obtenidos en las simulaciones en tierra realizadas en nuestro laboratorio depende del tipo de autoclave utilizado para la cristalización, siendo un 15-20% menor para las obtenidas con los autoclaves diseñados por CARRAR.

TABLA 5.15
Morfología y tamaño de partícula de las muestras
obtenidas en los ensayos de la experiencia CASIMIR-1.

Muestra	Tamaño de partícula (μm)	Morfología
IIaF	2.5	placas hexagonales
IIaG	2.0	placas hexagonales
IIbF	18	agregados microcristalinos
IIbG	13	agregados microcristalinos

5.4.3 Tamaño de cristal y morfología

El estudio de morfología y tamaño de cristal en estos materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados se resumen en la Tabla 5.15.

Muestras IIaF y IIaG La morfología de estas partículas en ambos casos es de placas hexagonales, no observándose diferencias notables entre ambas. El tamaño medio de cristal aumenta un 20% en el caso de la cristalización en microgravedad respecto de la cristalización en tierra, lo cual indicaría, en principio, la formación de un menor número de núcleos, es decir, la nucleación en este sistema parece disminuir ligeramente en microgravedad.

Muestras IIbF y IIbG En este sistema los cristales de SAPO-5 cristalizan en forma de grandes agregados microcristalinos de caras no definidas y con simetrías y tamaños bastante heterogéneos tanto en microgravedad como en las experiencias simuladas en tierra. Como puede observarse en la Figura 5.12, la distribución de tamaño de cristal es ligeramente más estrecha en el caso de las muestras cristalizadas en microgravedad. El tamaño de cristal de las muestras

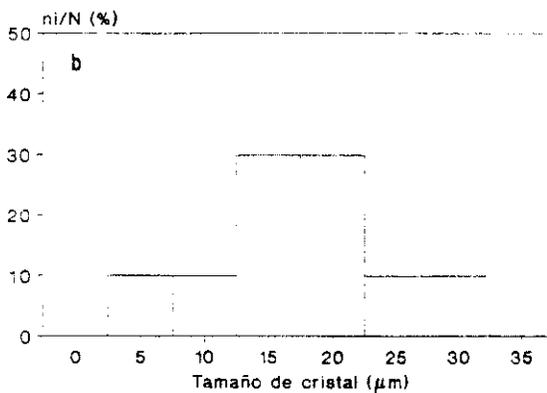
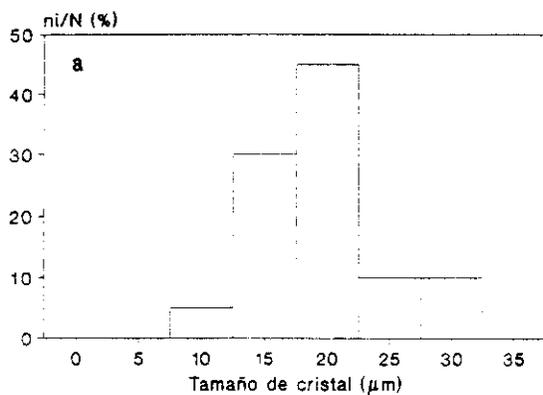


FIGURA 5.12
Distribución de tamaño de cristal de las muestras IIbF (a) y IIbG (b).

cristalizadas en vuelo es aproximadamente un 30% mayor que las obtenidas en tierra (véase Tabla 5.15).

Como conclusión, desde el punto de vista del tamaño de cristal, ambos sistemas de cristalización muestran la misma tendencia, es decir, en microgravedad se obtienen mayores tamaños de partícula. Esto podría explicar también la mayor cristalinidad de estas muestras, ya que las partículas de mayor tamaño se disolverían más lentamente en el periodo de post-envejecimiento que las partículas de menor tamaño (proceso de maduración de Ostwald).

El tamaño medio de cristal de las muestras preparadas en los autoclaves estándar de nuestro laboratorio a partir del gel b es de unas 35-40 μm , siendo de menor tamaño las partículas cristalizadas con el mismo gel en los autoclaves diseñados por CARRAR. Este efecto podría ser debido a la menor relación entre la superficie de las paredes internas del autoclave y el volumen del mismo en el primer caso: esta relación, en el caso de los autoclaves estándar utilizados en nuestro laboratorio, es tan sólo un 40% del valor de los autoclaves diseñados por CARRAR. El mayor tamaño de partícula obtenido con nuestros autoclaves explicaría también su mayor cristalinidad por las mismas razones argumentadas anteriormente.

5.4.4 Análisis químico

La composición química de los cristales individuales se ha determinado mediante análisis por microsonda de electrones. Los resultados se recogen en la Tabla 5.16: la composición de los cristales de una misma muestra es bastante homogénea. Cabe destacar que los cristales obtenidos en el sistema de cristalización que contiene surfactantes poseen algo más Si en su composición.

El estudio de la naturaleza y composición química de las especies que ocupan las cavidades intracristalinas de la estructura se ha realizado mediante análisis químico

TABLA 5.16
Composición química por celdilla unidad de los cristales de SAPO-5
obtenidos en la experiencia CASIMIR-1.

Muestra	Composición celdilla unidad
S5-R	1.32 Et ₃ N · 24 TO ₂ · 1.8 H ₂ O
IaF	1.14 Et ₃ N · (Si _{1.85} Al _{12.10} P _{10.05})O ₄₈ · 1.84 H ₂ O
IaG	1.17 Et ₃ N · (Si _{1.75} Al _{12.95} P _{10.30})O ₄₈ · 3.45 H ₂ O
IbF	0.66 CTA · 0.97 Et ₃ N · (Si _{3.02} Al _{12.29} P _{8.69})O ₄₈ · 5.05 H ₂ O
IbG	0.55 CTA · 1.11 Et ₃ N · (Si _{2.81} Al _{12.29} P _{8.86})O ₄₈ · 6.44 H ₂ O

elemental de C, H y N, análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD). En la Figura 5.13 se han representado los análisis térmicos (ATG y ATD) correspondientes a las muestras IaF, IaG, IbF y IbG y los de la muestra de referencia, S5-R. En la Tabla 5.17 están resumidas las pérdidas de peso de las diversas muestras. En la muestra S5-R, cristalizada en medio acuoso mediante el "método clásico" de síntesis, se pueden distinguir tres diferentes pérdidas de peso: (I) 298-583 K correspondiente a H₂O adsorbida (y/o alcoholes en el resto de las muestras) (Ia); y a Et₃N ocluida en los canales de la estructura (hombro hacia 573 K) (Ib). (II) 583-713 K y (III) 713-1073 K ambas pérdidas debidas a la presencia de Et₃N protonada. En las muestras IbF y IbG, puede observarse en el ATD una pérdida adicional hacia 608 K correspondiente a la pirólisis del CTA*. Esta pérdida esta referida en la Tabla 5.17 como intervalo Ib.

Los análisis térmicos ATG y ATD de las muestras IaF y IaG son diferentes. La gravedad sólo parece influir en el sistema correspondiente al gel preparado en ausencia de surfactante. En este caso, el ATD correspondiente a la muestra obtenida en vuelo (IaF) es más similar a la muestra de SAPO-5 tomada como referencia a lo largo de este trabajo, en cambio la muestra cristalizada en tierra incorpora una

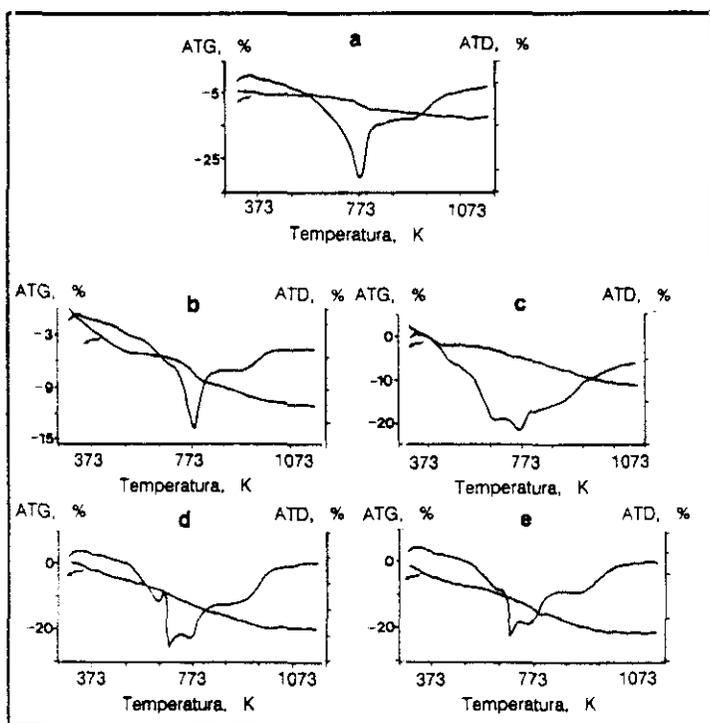


FIGURA 5.13

Análisis térmicos ATG y ATD de las muestras: (a) S5-R; (b) IIaF; (c) IIaG; (d) IIbF y (e) IIbG.

TABLA 5.17
Pérdidas por calcinación (ATG) de los sólidos
obtenidos en la experiencia CASIMIR-1.

Muestra	Pérdida de peso (%)						C+H+N
	Ia	Ib	IIa	IIb	III	total	
S5-R	2.0	—	4.7	—	2.7	9.4	8.0
IIaF	4.6	1.0	3.0	—	2.4	11.0	7.3
IIaG	3.8	2.5	1.2	—	5.7	13.2	8.6
IIbF	4.9	3.7	3.1	2.7	5.3	19.7	6.1
IIbG	6.3	2.8	3.3	2.5	5.0	19.9	15.2

mayor cantidad de Et_3N oculta (no protonada).

Con los datos que se conocen actualmente, no es posible explicar este efecto. No obstante, hay que tener en cuenta que el etanol procedente de la hidrólisis del alcóxido de Si podría ser incorporado igualmente en los cristales de SAPO-5. La repartición del etanol entre las fases orgánica y acuosa podría estar influida por la gravedad.

La composición por celdilla unidad de estos materiales obtenida a partir de los análisis de ATG y EDX se muestra en la Tabla 5.16.

5.4.5 RMN de ^{27}Al y ^{31}P

En la Figura 5.14 se muestran los espectros RMN-MAS de ^{27}Al de las muestras IIaF, IIaG, IIbF y IIbG. Todos ellos muestran una línea ancha a 38 ppm característica de Al coordinado tetraédricamente. Además las muestras IIbF y IIbG presentan una línea mucho más débil a 9 ppm, y la muestra IIaG otra línea débil a -3 ppm. La línea a 9 ppm podría deberse a algo de pseudoboehmita residual y la línea a -3 ppm a Al coordinado octaédricamente con el P y/o moléculas de H_2O .

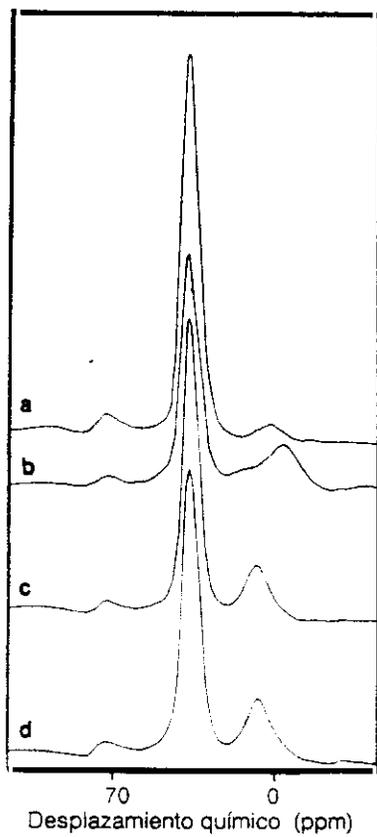


FIGURA 5.14

Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al de las muestras IIaF (a), IIaG (b), IIbF (c) y IIbG (d).

correspondiente a la fase amorfa.

El espectro RMN-MAS de ^{31}P de las muestras IIaF, IIaG, IIbF y IIbG se recoge en la Figura 5.15.

Estos espectros muestran una línea simétrica intensa a -30 ppm, característica⁴⁶ de P coordinado a 4 Al lo que está de acuerdo con la ausencia de enlaces P-O-P y P-O-Si en este tipo de materiales. En el caso de la muestra IIaG, se observa una segunda línea a -17 ppm debida probablemente a la presencia de grupos POH.¹² Esto se confirma en el espectro RMN de polarización cruzada. Estos grupos son más abundantes en la muestra menos cristalina (IIaG), lo cual sugiere que estos están asociados con la fase amorfa presente en el material junto a los cristales de SAPO-5.

5.4.6 Acidez

Se han realizado medidas de acidez de los materiales obtenidos en este Proyecto mediante medidas de adsorción de piridina seguidas por espectroscopía IR y mediante microcalorimetría de adsorción de NH_3 .

5.4.6.1 Adsorción de piridina

En la Figura 5.16 están representados los espectros IR de los SAPO-5 cristalizados en esta experiencia, y en la Tabla 5.18 está resumida la acidez Brønsted de las diversas muestras para distintas temperaturas de desgasificación.

Cuando se adsorbe piridina a temperatura ambiente y se desorbe a 423 K y vacío, se observa que en todos los casos, los grupos OH han desaparecido, es decir, tanto los grupos HF como los grupos LF son suficientemente ácidos como para interactuar con piridina a esta temperatura. En principio las muestras obtenidas en micro gravedad parecen tener mayor acidez que las cristalizadas en tierra, sin embargo, si se tienen en cuenta las correcciones de cristalinidad, no existen prácticamente

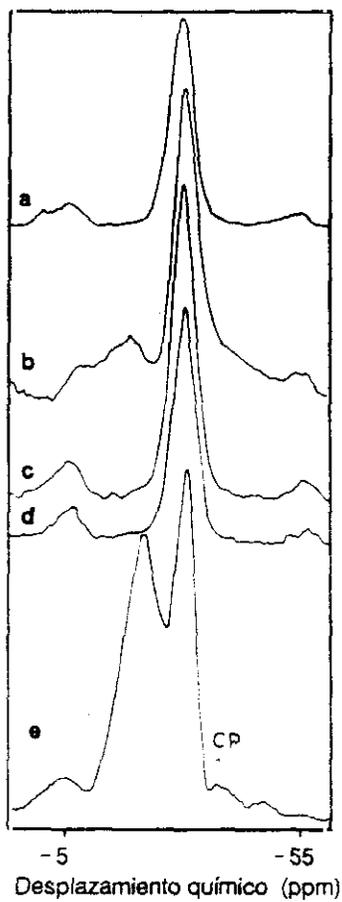


FIGURA 5.15

Espectros de RMN-MAS de ^{31}P de las muestras IIaF (a), IIaG (b), IIbF (c), IIbG (d) y IIaG (e).

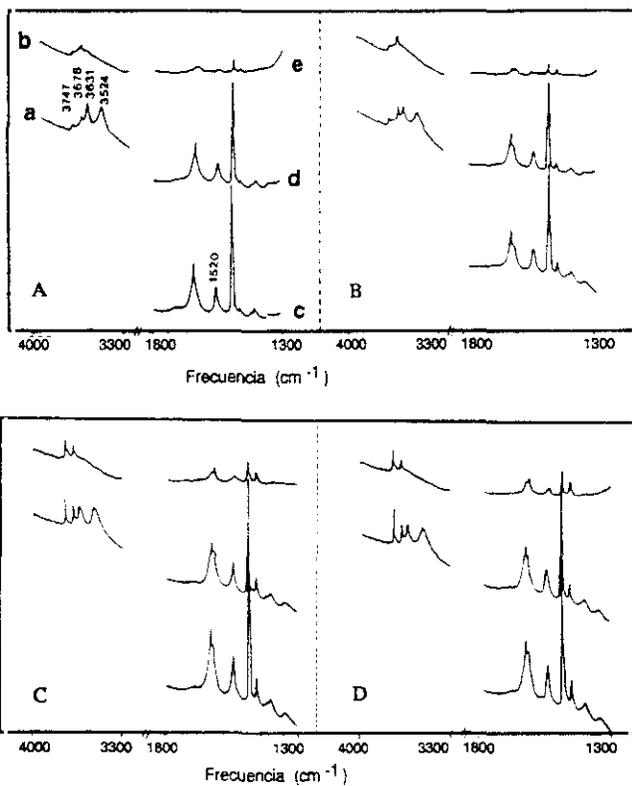


FIGURA 5.16

Espectro IR de las muestras 11aF (A), 11aG (B), 11bF (C) y 11bG (D). (a) antes de adsorber piridina. (b) después de adsorber piridina y desorber a 423 K. Después de adsorber piridina y desorber a 423 K (c), 523 K (d) y 523 K (e).

TABLA 5.18
 Intensidad de la banda Brönsted a 1545 cm^{-1} ,
 corregida teniendo en cuenta la cristalinidad,
 de las muestras obtenidas en la experiencia
 CASMIR-1. Temperatura de activación 673 K.

Muestra	Temperatura de desorción (K)		
	423	523	623
IIaF	35	26	3
IIaG	34	26	4
IIbF	56	38	8
IIbG	54	40	9

diferencias. Teniendo en cuenta que el contenido en Si es similar para las muestras cristalizadas en tierra y en vuelo, los resultados de la Tabla 5.18 indican que el tipo de sustitución de Si no se afecta notablemente por la gravedad. El mayor número de centros ácidos totales obtenidos en el caso de las muestras IIbF y IIbG está de acuerdo con el mayor contenido en Si de las mismas.

La mayor fortaleza ácida se obtiene en el caso de las muestras IIbF y IIbG ya que retienen mayor proporción de piridina a 623 K. Esto está de acuerdo con los diferentes entornos químicos del Si obtenidos en el sistema de cristalización bifásico con empleo adicional de surfactante, como ya se ha descrito en el Apartado 5.2.4.

La concentración de grupos SiOH y POH terminales, que dan lugar a bandas a 3747 y 3677 cm^{-1} respectivamente, disminuye cuando la cristalización se lleva a cabo en microgravedad. Teniendo en cuenta que estos grupos están localizados fundamentalmente en la superficie externa de los cristales, éste efecto podría ser debido al mayor tamaño de partícula obtenido en condiciones de microgravedad. Sin embargo, las muestras IIbF y IIbG poseen mayor concentración de grupos terminales

TABLA 5.19
 Cantidad de NH_3 adsorbido (en $\mu\text{mol/g}$ zeotipo) sobre centros ácidos fuertes (*F*) y sobre el total de centros ácidos (*Total*); temperatura de activación 673 K; temperatura de adsorción 423 K.

Muestra	<i>F</i>	Total
IIaF	327	917
IIaG	394	1030

que las muestras IIaF y IIaG a pesar del mayor tamaño de partícula de las primeras. Esta observación apoya notablemente la hipótesis realizada anteriormente acerca de que las partículas esféricas de las muestras IIb sean agregados policristalinos bien ordenados.

5.4.6.2 Adsorción de NH_3

En la Figura 5.17 se muestran las isoterms de adsorción de NH_3 obtenidas para las muestras IIaF y IIaG. El número total de centros ácidos en la muestra cristalizada en microgravedad es sólo ligeramente superior respecto al de la muestra cristalizada en tierra.

En la Tabla 5.19 se resume la cantidad total de NH_3 adsorbida sobre el total de centros ácidos (calculado como el volumen de NH_3 adsorbido para una presión de equilibrio de 0.5 Torr) y la cantidad adsorbida sobre los centros ácidos más fuertes, considerándose como tales aquellos que no desorben a 423 K y vacío ($Q \geq 50$ kJ/mol). Tanto el número total de centros ácidos como la fracción de centros de mayor fortaleza ácida son ligeramente superiores en el caso de la muestra cristalizada en tierra. Este hecho podría estar relacionado con una mayor población relativa de

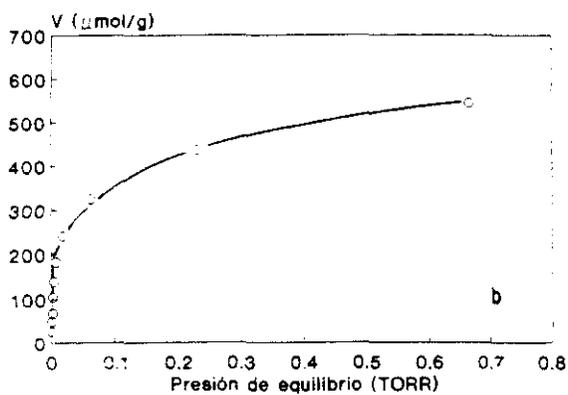
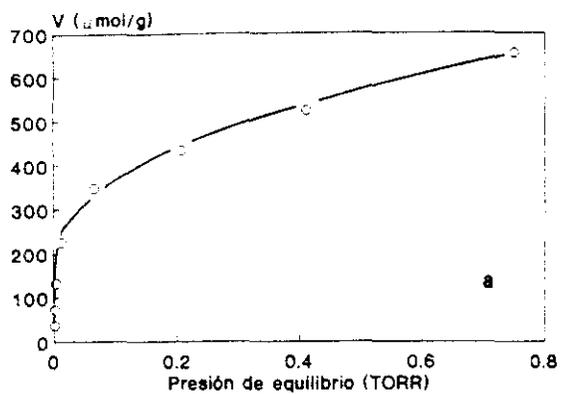


FIGURA 5.17

Isotermas de adsorción de NH_3 de las muestras IIaF (a) y IIaG (b).

entornos Si(1Al), Si(2Al) y Si(3Al), de mayor acidez que Si(4Al). Este hecho se confirma de nuevo mediante los valores de los calores diferenciales de adsorción para diferentes grados de recubrimiento, siendo algo más fuertes los centros ácidos de las muestras cristalizadas en tierra, como puede observarse en la Figura 5.18.

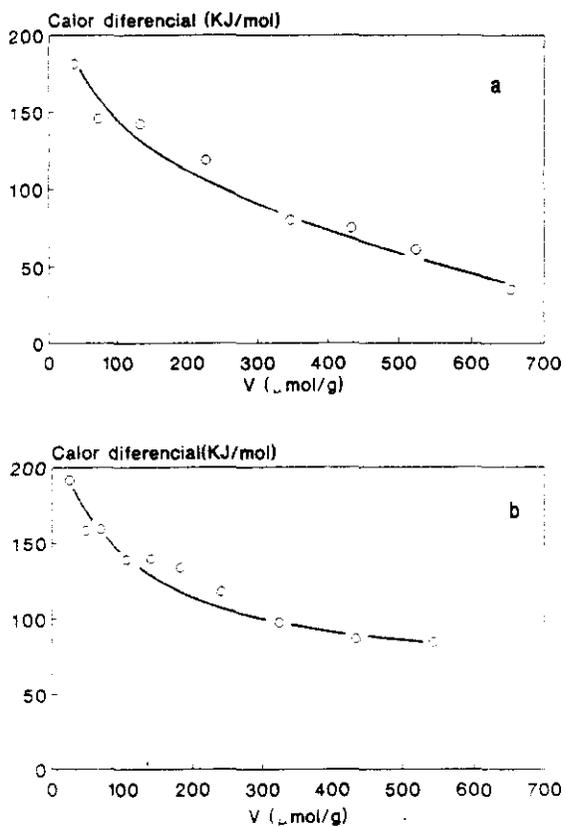


FIGURA 5.18
Calor diferencial de adsorción de NH_3 de las muestras IIaF (a) y IIaG (b).

Referencias

- ¹S.T. Wilson, B.M. Lok y E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 310 440 (1982).
- ²B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 6092 (1984).
- ³E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton y S.T. Wilson, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Iijima y J.W. Ward, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 103 (1986).
- ⁴I. P. Appleyard, R.K. Harris y F.R. Fitch, *Chem. Lett.* 1747 (1985).
- ⁵H. Weida y H. Lechert, *Zeolites* **10**, 251 (1989).
- ⁶D. Young y M.E. Davis, *Zeolites* **11**, 277 (1991).
- ⁷K.J. Chao y L.J. Leu, en *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, ed. por H.G. Karge y J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **46**, 19 (1989).
- ⁸N.J. Tapp, N.B. Milestone y D.M. Bibby, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 393 (1988).
- ⁹D. Freude, H. Ernst, M. Hunger, H. Pfeifer y E. Jahn, *Phys. Chem. Lett.* **143**, 477 (1988).
- ¹⁰C.S. Blackwell y R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* **92**, 3965 (1988).
- ¹¹X. Wang, X. Liu, T. Song, J. Hu y J. Qiu, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 87 (1989).

- ¹²J.A. Martens, M. Mertens, P.J. Grobet y P.A. Jacobs, en *Innovations in Zeolite Materials Science*, ed. por P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal. **37**, 97 (1988).
- ¹³R.A. Van Norstrand, D.S. Santilli y S.I. Zones, en *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ed. por W.H. Flank y T.E. White Jr., ACS Symp. Series **368**, 236 (1988).
- ¹⁴E.G. Derouane y R. Von Balmoos, Patente EE.UU. 4 673 559 (1987).
- ¹⁵E.G. Derouane, E.W. Valyocsik y R. Von Balmoos, Patente Europea 0 146 384 (1984).
- ¹⁶E.G. Derouane y R. Von Balmoos, Patente Europea 0 174 122 (1985).
- ¹⁷E.G. Derouane, y R. Von Balmoos. Patente EE.UU. 4 647 442 (1987).
- ¹⁸R.H. Ottewil, en *Surfactans*, ed. por Th.F. Tadros, Academic Press, Londres (1984), pag. 1.
- ¹⁹E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton y S.T. Wilson, Pure and Appl. Chem. **58**, 1351 (1986).
- ²⁰D.R. Pike, P. Whitney y H. Houghton, Appl. Catal. **18**, 173 (1985).
- ²¹B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan y E.M. Flanigen. Patente EE.UU. 4 440 871 (1984).
- ²²X. Qinnua, Y. Aizhen, B. Shulin y X. Kaijun, en *New Developments in Zeolite Science and Technology. Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites. (Tokyo)*, ed. por Y. Murakami, A. Ijima y J.W. Ward, Stud. Surf. Sci. Catal. **28**, 835 (1986).

- ²³G. Finger y J. Kornatowski, *Zeolites* **10**, 615 (1990).
- ²⁴R. Wang, G.F. Lin, T.S. Ho, L.J. Leu y K.J. Chao, *Appl. Catal.* **72**, 39 (1991).
- ²⁵P.K. Dutta y D. Robins, *Langmuir* **7**, 1048 (1991).
- ²⁶Y. Tsuruta, T. Satoh, T. Yoshida, O. Okumura y S. Ueda, en *Vibrations at Surfaces 1985*, ed. por D.A. King, N.V. Richardson y S. Holloway, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **26**, 1001 (1988).
- ²⁷J. Batista, D. Drzaj y A. Zajc, en *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology, and Applications*, ed. por B. Drzaj, S. Hocevar y S. Pejovnik, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **24**, 97 (1985).
- ²⁸Véanse Referencias 21-23 y 29-35.
- ²⁹V.R. Choudhary y S.D. Sansare, *J. Thermal Anal.* **32**, (1987).
- ³⁰C. Halik, J.A. Lercher y H. Mayer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **84**, 4457 (1988).
- ³¹S.G. Hedge, P. Ratnasamy, L.M. Kustov y V.B. Kazansky, *Zeolites* **8** (1988).
- ³²G. Finger, E. Jahn, D. Zeigan, B. Zibrowius, K. Szulzewsky, J. Richter-Mendau y M. Bälow, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **98**, 291 (1989).
- ³³H. Weida y H. Lechert, en *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Amsterdam*, ed. por P.A. Jacobs y R.A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49A**, 169 (1989).
- ³⁴S.Qiu, W. Pang, H. Kessler y J.L. Guth, *Zeolites* **9**, 440 (1989).

- ³⁵G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, K. Jancke, M. Bülow y M. Rozwadowski, en *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, ed. por G. Öhlmann, H. Pfeifer y R. Fricke, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **65**, 501 (1991).
- ³⁶J.M. Bennet, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth y J.W. Smith, en *Intrazeolite Chemistry*, ed. por G.D. Stucky y F.G. Dwyer, *ACS Symp. Series* **218**, 109 (1983).
- ³⁷S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan y E.M. Flanigen, en *Intrazeolite Chemistry*, ed. por G.D. Stucky y F.G. Dwyer, *ACS Symp. Series* **218**, 79 (1983).
- ³⁸B.M. Lok, T.R. Cannan y C.A. Messina, *Zeolites* **3**, 282 (1983).
- ³⁹M. Mertens, J.A. Martens, P.J. Grobet y P.A. Jacobs, en *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, ed. por D. Barthomeuf, E.G. Derouane y W. Hölderich, *NATO ASI Series B* **221**, 1 (1990).
- ⁴⁰M.J. Franco, J. Pérez-Pariente, E. Sastre y A. Corma, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, El Escorial (1992).
- ⁴¹S.J. Gregg y K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Nueva York (1982), pag. 287.
- ⁴²M.C. Robert y L. Lefaucheux, Proc. 6th Europ. Symp. on Mater. Sci. under Microgr. Cond., Burdeos, Diciembre (1986).
- ⁴³CASIMIR: *Catalyst Studies for Industry Through Microgravity Research*, Low G. The INTOSPACE Journal for the Industrial Utilization of Microgravity, **2**, 13 (1991).

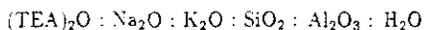
- ⁴⁴F. Fajula, en *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, ed. por D. Barthomeuf, E.G. Derouane y W. Hölderich, NATO ASI Series B 221, 53 (1990).
- ⁴⁵CASIMIR-1 MISSION, Informe Final, preparado por W. Schmidt para INTOSPACE GmbH (Agosto, 1991).
- ⁴⁶C.S. Blackwell y R.L. Patton, *J. Phys. Chem.* **88**, 6135 (1984).

Resumen y conclusiones

Resumen

La labor realizada en el presente trabajo se puede resumir en los siguientes puntos:

1. Se ha realizado un estudio de síntesis de los tamices moleculares de poro grande zeolita Phi, SAPO-37 y SAPO-5, con la finalidad de conocer los parámetros de síntesis que controlan las propiedades finales de los materiales obtenidos.
2. Se ha determinado el dominio de cristalización de la zeolita Phi en el sistema



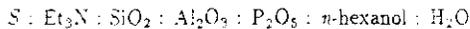
para las temperaturas de cristalización de 373 K y 393 K.

3. Se han estudiado las características estructurales de la zeolita Phi mediante espectroscopias IR y Raman, y adsorción de piridina.
4. Se ha realizado un estudio sistemático de la cristalización del zeotipo SAPO-37 en el sistema



variando los siguientes parámetros:

- (a) contenido de Si en el gel,
 - (b) tiempo de cristalización,
 - (c) relación template/ Al_2O_3 en el gel,
 - (d) envejecimiento del gel y de la solución precursora de P y Al,
 - (e) agitación del gel durante la cristalización.
5. Se ha estudiado la estabilidad térmica e hidrotérmica del SAPO-37.
 6. Se ha estudiado el mecanismo de incorporación de Si en los cristales de SAPO-37 mediante RMN de ^{27}Al , ^{31}P y ^{29}Si .
 7. Se han estudiado las propiedades ácidas de las muestras de SAPO-37 mediante adsorción de piridina y NH_3 .
 8. Se ha puesto a punto un método de síntesis del zeotipo SAPO-5 en medio bifásico $\text{H}_2\text{O}/n$ -hexanol en el sistema



donde S representa un surfactante. Este estudio ha permitido mejorar notablemente la estabilidad de los cristales de SAPO-5 en contacto con las aguas madres durante más de 14 días, lo que ha hecho posible llevar a cabo su síntesis en microgravedad con las limitaciones técnicas impuestas por la propia experiencia.

9. Mediante el empleo novedoso de surfactantes ha sido posible controlar el mecanismo de incorporación de Si en la estructura, y, por lo tanto, las propiedades finales del catalizador.

Conclusiones

Como consecuencia del trabajo realizado sobre la síntesis y caracterización de la zeolita Phi y los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Zeolita Phi

1. La zeolita Phi pura cristaliza en geles con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$, conteniendo TEA^+ . La cristalización de la zeolita Phi pura es muy sensible a la composición catiónica del gel, y requiere la presencia de K^+ en el sistema en concentración molar menor del 10%.
2. La naturaleza de los materiales que cristalizan simultáneamente con la zeolita Phi, su composición química, propiedades de intercambio y espectros IR y Raman, sugieren la existencia en la estructura de cajas pequeñas tipo D6R y/o cancrinita, siendo probablemente esta zeolita un nuevo miembro de la familia ABC-6.
3. El volumen vacío del material sintetizado no es fácilmente accesible a moléculas como piridina o *m*-xileno, lo cual demuestra un fuerte bloqueo de poros debido probablemente a la existencia de defectos de apilamiento en su estructura.

Zeotipo SAPO-37

1. El zeotipo SAPO-37 cristaliza puro en geles con una composición dentro del intervalo $0.06 < \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{P}) < 0.27$. Con contenidos en Si inferiores cristaliza junto con la fase SOD y con contenidos en Si superiores a este intervalo comienzan a aparecer cantidades apreciable de Si en la fase amorfa.

2. La cristalización del zeotipo SAPO-37 en todas las condiciones de síntesis ensayadas transcurre vía mecanismo de transporte en fase líquida.
3. El límite de incorporación de Si en los cristales de SAPO-37 parece presentar un máximo en torno a 41 ± 3 Si/c.u.
4. La velocidad máxima de cristalización del SAPO-37 se observa para una composición en el gel. $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) = 0.20$, tanto en sistemas de cristalización estáticos como dinámicos.
5. La agitación durante la cristalización disminuye el tiempo global de cristalización, aunque no influye en la fracción de Si incorporada en los cristales de SAPO-37.
6. El aumento simultáneo de la concentración de ambos templates en el gel de síntesis desde $Y = 1.0$ a 1.5 duplica el rendimiento en SAPO-37 y disminuye el tamaño medio de cristal desde $3.7 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$.
7. El envejecimiento del gel de síntesis a 343 K durante 16 horas duplica el rendimiento en SAPO-37, aumenta la velocidad de nucleación y favorece ligeramente la incorporación de Si en los cristales.
8. El envejecimiento de la solución precursora de P y Al a 343 K disminuye notablemente la reactividad del gel debido probablemente a la formación de algún tipo de aluminofosfato amorfo poco soluble.
9. La forma ácida del SAPO-37 expuesta a temperatura y humedad atmosférica es estable para temperaturas de activación en flujo de N_2 inferiores a 750 K .
10. La pérdida anómala de cristalinidad de la forma ácida del zeotipo SAPO-37 en contacto con la humedad atmosférica a temperaturas inferiores a 345 K ,

parece estar relacionada con la salida de los cationes TMA^+ de las β -cavidades de la estructura.

11. Al aumentar el contenido en Si en el gel de síntesis éste tiende a incorporarse vía mecanismo MS3, dando lugar a la formación de islas de Si en el cristal y a la aparición de entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al) más similares a los característicos de zeolitas, aumentando de este modo la acidez del material.
12. Al aumentar el contenido de Si en los cristales de SAPO-37, aumenta el número total de centros ácidos.
13. La agitación durante la cristalización parece favorecer la incorporación de Si vía mecanismo MS3, dando lugar a la formación de grandes islas de Si y por lo tanto a una menor proporción relativa de los entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al) de mayor fortaleza ácida.
14. El envejecimiento del gel de síntesis a 343 K y 16 horas aumenta el número total de centros ácidos aunque disminuye ligeramente su fortaleza.

Zeotipo SAPO-5

1. El método de síntesis de SAPO-5 en medio bifásico $\text{H}_2\text{O}/n$ -hexanol aumenta el rendimiento de la reacción y mejora notablemente la estabilidad de los cristales en contacto con las aguas madres durante un periodo de al menos 14 días respecto al método "clásico" de cristalización en medio acuoso.
2. A igualdad de composición del gel, la fracción de Si incorporada en los cristales de las muestras de SAPO-5 analizadas no varía notablemente con el método de preparación.

3. El mecanismo de incorporación de Si en los cristales de SAPO-5 está fuertemente controlado por el método de síntesis. El método de síntesis "clásico" en medio acuoso conlleva la incorporación de Si exclusivamente vía mecanismo MS2. En el método de síntesis en medio bifásico el Si se incorpora simultáneamente vía mecanismo MS2 y MS3 dando lugar a grandes islas de Si en el cristal. El empleo adicional de surfactantes catiónicos disminuye notablemente el tamaño de las islas, aumentando este efecto con la longitud de la cadena carbonada del surfactante. Un envejecimiento adicional del gel de síntesis en este último sistema disminuye aún más el tamaño de las islas de Si, aumentando la población relativa de los entornos Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al).
4. El empleo adicional de surfactantes catiónicos en la síntesis de SAPO-5 aumenta notablemente tanto la superficie de microporo como la superficie específica BET de estos materiales, respecto a las obtenidas con el método "clásico" de cristalización. Asimismo, conlleva la formación de mesoporosidad.
5. La cristalinidad de las muestras obtenidas en condiciones de microgravedad es mayor que la de las obtenidas en tierra.
6. El tamaño medio de partícula aumenta ligeramente cuando se cristaliza en condiciones de microgravedad, lo cual sugiere que disminuye el proceso de nucleación.
7. La cristalización en microgravedad en el sistema de síntesis bifásico, con o sin surfactante, parece favorecer ligeramente la incorporación de Si vía mecanismo MS3 y la formación de islas de Si en el cristal algo mayores, dando lugar por consiguiente a un número total de centros ácidos algo inferior y a una menor fortaleza ácida.

Apéndice A

Abreviaturas utilizadas en esta Memoria

- *AID*: análisis térmico diferencial.
- *ATG*: análisis térmico gravimétrico.
- *CTABr*: bromuro de hexadecil-trimetil-amonio.
- *cu*: celdilla unidad.
- *DTABr*: bromuro de dodecil-trimetil-amonio.
- *EDX*: análisis por energía dispersiva de rayos-X.
- *Et₃N*: trietilamina
- *HF*: vibración de tensión OH de alta frecuencia.
- *LF*: vibración de tensión OH de baja frecuencia.
- *RMN-MAS*: resonancia magnética nuclear de rotación al ángulo mágico.

- SDS: dodecil-sulfato sódico.
- SEM: microscopía electrónica de barrido.
- t_c : tiempo de cristalización.
- T_c : temperatura de cristalización.
- t_e : tiempo de envejecimiento.
- T_e : temperatura de envejecimiento.
- TEOS: tetraetil-ortosilicato.
- TEA⁺: tetraetilamonio.
- TEOH: hidróxido de tetraetilamonio.
- TMA⁺: tetrametilamonio.
- TMABr: bromuro de tetrametilamonio.
- TMAOH: hidróxido de tetrametilamonio.
- TMS: tetrametil-silano.
- TPA⁺: tetrapropilamonio.
- TPABr: bromuro de tetrapropilamonio.
- TPAOH: hidróxido de tetrapropilamonio.

Apéndice B

Diagramas de difracción de rayos-X

En las Tablas B.1 y B.2 se recogen los valores de los espaciados d_{hkl} y las intensidades relativas del diagrama de difracción de rayos-X de los zeotipos SAPO-37 y SAPO-5.

TABLA B.1
Zeotipo SAPO-37.

2θ	d (Å)	Intensidad relativa (%)
6.2	14.25	100
10.1	8.74	22
11.9	7.44	5
15.6	5.68	42
18.5	4.80	34
20.2	4.40	16
21.2	4.19	4
22.7	3.92	11
23.5	3.79	39
24.8	3.59	1
25.7	3.47	6
26.9	3.314	27
27.6	3.232	2
29.4	3.038	7
30.6	2.921	9
31.2	2.867	18
32.2	2.780	5
33.0	2.714	2
33.9	2.644	7
34.4	2.607	3
37.8	2.380	6
40.4	2.233	2
41.2	2.191	2
43.1	2.099	1
43.9	2.062	3

B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, Y.R. Caiuan y
E.M. Flanigen, Patente EE.UU. 4 440 871 (1984).

TABLA B.2
Zeotipo SAPO-5.

2θ	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad relativa (%)
7.457	11.844	11.876	100
12.917	6.847	6.857	6.7
14.917	5.933	5.938	19.5
19.775	4.486	4.489	49.9
21.090	4.209	4.213	54.6
22.434	3.959	3.962	61.6
24.803	3.587	3.590	2.3
25.968	3.428	3.428	21.2
29.053	3.071	3.068	5.5
30.071	2.969	2.969	12.5
33.655	2.660	2.659	4.4
34.572	2.592	2.592	12.7
37.020	2.426	2.427	3.4
37.734	2.382	2.381	10.6
47.768	1.903	1.903	0.6

J.M. Bennet, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth y J.V. Smith, *en Intraizolite Chemistry*, ed. por G.D. Stucky y F.G. Dwyer, ACS Symp. Ser. **218**, 109 (1983).