

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



* 5 3 0 9 5 6 1 2 8 X *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

SINTESIS DE LOS ALUMINOFOSFATOS

$\text{AlPO}_4\text{-5}$, VPI-5 y $\text{AlPO}_4\text{-20}$

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

FRANCISCO JOSE SERRANO RODRIGUEZ

MADRID, 1993

Por y para Rosa

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la profesora Doña María Angeles Uguina Zamorano, a quien expreso mi más sincero agradecimiento.

También he de expresar mi gratitud a todas las personas que con su apoyo, ayuda, consejos y sobre todo amistad, contribuyeron a la realización de esta investigación; entre ellos mis compañeros Pedro José Hernando Oter, José Manuel Muñoz Asperilla y muy especialmente José Angel Díaz Parra.

Asímismo, quiero expresar mi agradecimiento al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid por su inestimable colaboración, representado en las personas de Don Carlos Barba Solana, Juan Luís Baldonero Rodríguez y Jesús González Casablanca.

Por último, quiero expresar mi reconocimiento al Claustro de Profesores y al personal laboral de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, así como al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca que me otorgó durante el desarrollo de este trabajo y la ayuda económica prestada.

Madrid, Julio de 1993

DOÑA MARIA ANGELES UGUINA ZAMORANO, PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICO: que el presente trabajo de investigación titulado *Síntesis de los aluminofosfatos $AlPO_4$ -5, VPI-5 y $AlPO_4$ -20*, constituye la memoria que presenta el licenciado Don Francisco José Serrano Rodríguez para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química bajo mi dirección.

Para que conste firmo el presente certificado en Madrid a diez de junio de mil novecientos noventa y tres.



María Angeles Uguina Zamorano

INDICE

	Página
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	7
2.1. ALUMINOFOSFATOS (AlPO_4)	10
2.2. ALUMINOFOSFATOS MODIFICADOS	12
2.2.1. SILICOALUMINOFOSFATOS (SAPO)	12
2.2.2. METALALUMINOFOSFATOS (MeAPO) Y OTROS	12
2.3. ESTRUCTURA	15
2.3.1. AlPO_4 -5	18
2.3.2. VPI-5	21
2.3.3. AlPO_4 -20	23
2.4. SINTESIS	25
2.5. PROPIEDADES Y APLICACIONES	29
2.5.1. ADSORCION	30
i) ADSORCION SOBRE AlPO_4 -5	32
ii) ADSORCION SOBRE VPI-5	36
2.5.2. CATALISIS	39
i) ACIDEZ	39
ii) ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE CRAQUEO DE HIDROCARBUROS	41
iii) ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE ISOMERIZA- CION Y DESPROPORCION	42

iv) ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE ALQUILACION Y OLIGOMERIZACION	45
v) ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE CONVERSION DE ALCOHOLES A AROMATICOS	46
2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	47
3. INSTALACION EXPERIMENTAL	49
3.1. REACTORES SIN AGITACION	51
3.2. REACTORES CON AGITACION (AUTOCLAVE)	51
3.2.1. SISTEMA DE REACCION	51
3.2.2. SISTEMA DE AGITACION Y CONTROL DE LA VELOCIDAD	52
3.2.3. SISTEMA DE CALEFACCION Y CONTROL DE LA TEMPERATURA	53
3.3. EQUIPOS DE CARACTERIZACION	53
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	57
4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS	59
4.2. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO	60
4.3. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	61
4.3.1. PREPARACION DEL GEL	61
4.3.2. CRISTALIZACION	63
4.3.3. TRATAMIENTO FINAL DE LAS MUESTRAS Y/O DEL PRODUCTO DE REACCION	64
4.4. ANALISIS Y CARACTERIZACION	65
5. RESULTADOS	71
5.1. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO $AlPO_4-5$	74
5.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	74
1) SELECCION DE LA FUENTE DE ALUMINIO	74

ii) SELECCION DEL PROMOTOR	74
iii) SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS GELES	75
5.1.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES CONTROLABLES	76
i) COMPOSICION DEL GEL FINAL	76
ii) TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	77
iii) VELOCIDAD DE AGITACION, N_c	77
iv) SIEMBRA	78
v) INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-5	78
5.1.3. OPTIMACION DE LA COMPOSICION DEL GEL Y TEMPERATURA DE CRISTALIZACION	79
i) DISEÑO FACTORIAL PURO	79
ii) DISEÑO FACTORIAL COMPUESTO	79
iii) COMPROBACION DEL OPTIMO	79
5.2. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO VPI-5	80
5.2.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL	80
5.2.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	81
5.2.3. VELOCIDAD DE AGITACION, N_c	81
5.3. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO $AlPO_4$ -20	81
5.3.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL	81
5.3.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	82
5.3.3. INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-20	82
5.4. CARACTERIZACION	83
5.4.1. ESTABILIDAD TERMICA	83
5.4.2. ESTABILIDAD DEL $AlPO_4$ -5 EN DIFERENTES MEDIOS	83
5.4.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS	83
5.4.4. PARAMETROS DE ADSORCION/DIFUSION	84
i) $AlPO_4$ -5	84
ii) SAPO-5	84
5.4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	84
5.4.6. CATALISIS	85

6. DISCUSION DE RESULTADOS	183
6.1. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO AlPO_4-5	185
6.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	185
i) SELECCION DE LA FUENTE DE ALUMINIO	186
ii) SELECCION DEL PROMOTOR	187
iii) SELECCION DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS GELES	188
6.1.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES CONTROLABLES	192
i) COMPOSICION DEL GEL FINAL	192
ii) TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	208
iii) VELOCIDAD DE AGITACION, N_c	212
iv) SIEMBRA	215
v) INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-5	218
6.1.3. OPTIMACION DE LA COMPOSICION DEL GEL Y TEMPERATURA DE CRISTALIZACION	225
i) PRIMER DISEÑO FACTORIAL	225
ii) SEGUNDO DISEÑO FACTORIAL	229
iii) COMPROBACION DEL OPTIMO	232
6.1.4. ESTUDIO CINETICO	236
i) CONSIDERACIONES GENERALES. CLASIFICACION MODELOS DE CRISTALIZACION	236
ii) MECANISMO DE REACCION. MODELO CINETICO	238
iii) VELOCIDADES DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO	244
iv) ANALISIS DEL MODELO CINETICO	245
6.2. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO VPI-5	250
6.2.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL	251
6.2.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	258
6.2.3. VELOCIDAD DE AGITACION, N_c	263
6.3. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO AlPO_4-20	267
6.3.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL	268
6.3.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c	275
6.3.3. INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-20	277
6.4. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION	279
6.4.1. ESTABILIDAD TERMICA	279

6.4.2. ESTABILIDAD DEL $AlPO_4-5$ EN DIFERENTES MEDIOS	284
6.4.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS	287
i) $AlPO_4-5$	287
ii) SAPO-5	288
iii) VPI-5	289
iv) $AlPO_4-20$	290
6.4.4. PARAMETROS DE ADSORCION/DIFUSION	290
i) $AlPO_4-5$	293
ii) SAPO-5	300
iii) COMPARACION $AlPO_4-5$ - SAPO-5	304
6.4.5. CATALISIS	305
7. CONCLUSIONES	309
8. RECOMENDACIONES	315
9. APENDICES	319
9.1. PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS FASES CRISTALINAS	321
9.2. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	321
9.3. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	338
9.3.1. DISEÑOS FACTORIALES PUROS	340
i) MODELO MATEMATICO	341
ii) CALCULO DE LAS INFLUENCIAS DE FACTORES E INTERACCIONES	341
iii) PRUEBAS DE SIGNIFICACION DE LAS INFLUENCIAS	343
iv) EFECTO DE CURVATURA	344
9.3.2. DISEÑOS FACTORIALES COMPUESTOS	344
9.4. MODELO CINETICO	346
9.4.1. RESOLUCION DEL BALANCE DE POBLACION	346
9.4.2. CALCULO DE LOS MOMENTOS DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE CRISTALES	347
9.5. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL. METODO DE FLETCHER Y REEVES	348

9.6. TEST CROMATOGRAFICO DE ADSORCION	350
9.6.1. DESARROLLO DEL TESTO CROMATOGRAFICO DE ADSORCION	352
<i>i) PROCEDIMIENTO OPERATIVO</i>	352
<i>ii) CONDICIONES DE OPERACION</i>	353
<i>iii) ERROR EXPERIMENTAL</i>	355
<i>iv) DESACTIVACION DEL TAMIZ DURANTE EL TEST CROMA-</i>	
<i>TOGRAFICO DE ADSORCION</i>	356
9.6.2. CALCULO DE LA ENTALPIA DE ADSORCION	359
10. BIBLIOGRAFIA	361

1. RESUMEN

La investigación objeto de esta tesis doctoral constituye parte de un programa que sobre síntesis de tamices moleculares y estudio de sus propiedades y aplicaciones, se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid.

En esta memoria se informa de los resultados obtenidos al estudiar la síntesis de los aluminofosfatos AlPO_4 -5, VPI-5 y AlPO_4 -20.

La investigación en el campo de la síntesis de zeolitas en los últimos veinte años se ha caracterizado por la búsqueda de nuevos materiales utilizables en diferentes campos industriales (adsorción, catálisis, etc.). La incorporación a su estructura de elementos diferentes al silicio y aluminio (boro, galio, hierro, titanio etc.) ha dado lugar a la aparición de los tamices moleculares no zeolíticos. De entre todos ellos, probablemente el más notable de todos los descubrimientos haya sido el de los aluminofosfatos (AlPO_4), que representan la primera familia de tamices moleculares con composiciones libres de silicio. El elevado número de nuevas estructuras sintetizadas, con tamaños de poro de hasta 13 Å, así como la facilidad con que el aluminio y el fósforo pueden ser sustituidos por otros elementos químicos ha despertado un gran interés por estos materiales, al abrirse de forma espectacular el campo de aplicación de los tamices moleculares.

De la gran variedad de tamices moleculares aluminofosfatos, se ha estudiado la síntesis de tres de sus miembros, AlPO_4 -20, AlPO_4 -5, VPI-5, con muy diferentes tamaños de poro (3, 8 y 13 Å) y por lo tanto con posibles aplicaciones en adsorción y catálisis muy variadas. El programa de investigación planteado, consistió fundamentalmente en cubrir las siguientes etapas:

- Puesta a punto de las instalaciones experimentales para la síntesis y de las técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas para la caracterización de los productos de reacción.
- Elección de los procedimientos de síntesis adecuados.
- Estudio de la influencia de las distintas variables controlables.
- Estudio cinético.
- Caracterización del producto de reacción obtenido.

Los tamices moleculares AlPO_4 se han obtenido cristalizando geles preparados a partir de distintas fuentes de aluminio, ácido ortofosfórico y un agente orgánico, utilizado como promotor.

La síntesis se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo de acero, tipo tanque agitado, de un litro de capacidad; dotado de calefacción además de sistemas de medida de temperatura y presión, así como de toma de muestras.

En una serie de experimentos previos se estudió la influencia de la naturaleza de la fuente de aluminio y del promotor, eligiéndose los más idóneos para cada tamiz molecular. Asimismo se estableció el procedimiento para la preparación de los geles y el tratamiento final del producto de reacción.

Al estudiar la influencia de las variables controlables, se encontró que la composición del gel y la temperatura de cristalización, fundamentalmente, determinan la pureza y cristalinidad del producto de reacción, habiéndose optimado sus valores, en el caso de la síntesis de AlPO_4 -5, mediante un diseño factorial compuesto.

Se ha investigado la cinética del proceso de síntesis, observando la variación de la cristalinidad y el diámetro medio de partícula del producto con el tiempo de cristalización. Para la interpretación de los resultados se ha utilizado un modelo basado en la teoría fundamental del balance de población, que considera la existencia de tres fases en el medio de reacción: amorfa, fluída y cristalina; así como dos etapas en la cristalización: nucleación y crecimiento. Se obtuvieron seis ecuaciones que permitieron determinar las constantes de nucleación y crecimiento en

función de la temperatura de cristalización, y a partir de ellas, los valores de cristalinidad y diámetro medio de partículas. El modelo reproduce los resultados experimentales con un error inferior al 10%.

Finalmente, los AlPO_4 sintetizados se caracterizaron en cuanto a su estabilidad térmica, degradación por ataque salino, adsorción de hidrocarburos y actividad catalítica.

2. INTRODUCCION

Históricamente, el descubrimiento de alrededor de una veintena de aluminosilicatos sintéticos, denominados zeolitas, a finales de la década de los cuarenta y principios de los cincuenta (Breck y col., 1956), fue el punto de partida de lo que es hoy la gran industria de los tamices moleculares. Las primeras zeolitas sintéticas, tipos A y X (Milton, 1959), caracterizadas por una alta proporción de aluminio en su composición, se comercializaron para aplicaciones en adsorción y catálisis. Posteriormente durante la década de los sesenta y principios de los setenta, se sintetizaron y comercializaron nuevas estructuras con mayor proporción de silicio como las tipo Y (Breck, 1964), "Zeolon" (Sand, 1969), Beta (Wadlinger y col., 1967) y ZSM-5 (Argauer y col., 1972). La progresiva incorporación de mayores proporciones de silicio durante la síntesis y la eliminación del aluminio de las estructuras condujo a los tamices moleculares de silicio denominados genéricamente como silicalitas (Grose y col., 1977).

Desde finales de la década de los setenta, la estrategia de búsqueda de nuevos tamices moleculares sintéticos cambió, incorporándose a la estructura de las zeolitas otros elementos químicos diferentes del silicio y del aluminio, (Szostak, 1989). Así por ejemplo, el catión Al^{3+} se sustituyó por cationes isoelectrónicos como B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} y el catión Si^{4+} de la misma forma por Ge^{4+} , Ti^{4+} y finalmente por P^{5+} , apareciendo por primera vez tamices moleculares no zeolíticos. La Figura 2.1 muestra una comparación entre las patentes aparecidas en los últimos treinta años referentes a zeolitas y a otros tamices moleculares distintos de los aluminosilicatos.

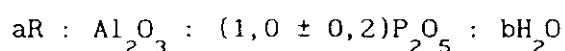
2.1. ALUMINOFOSFATOS (AlPO_4)

La síntesis de tamices moleculares aluminofosfatos o AlPO_4 , conteniendo exclusivamente fósforo pentavalente y aluminio trivalente en la estructura, ha sido, probablemente, el descubrimiento más notable de los últimos diez años. Dichos aluminofosfatos poseen muchas similitudes estructurales con la sílice:

- a) AlPO_4 es isoelectrónico con Si_2O_4 .
- b) El radio iónico medio de Al^{3+} (0,39 Å) y P^{5+} (0,17 Å) es muy próximo al radio iónico de Si^{4+} (0,26 Å) (Shannon, 1976).
- c) AlPO_4 y SiO_2 forman siete fases densas isomórficas: cuarzo α y β , tridimita α , β y γ , cristobalita α y β (Dietzel y col., 1953).

La característica más notable en la composición de los AlPO_4 es la razón $\text{P/Al} \approx 1$ que obedece a la estricta alternancia de tetraedros de Al y P en la estructura, de acuerdo con la regla de Loewenstein (Szostak, 1989), resultando una carga estructural neutra, que contrasta con la relación variable de Si/Al en las zeolitas y con la carga neta aniónica de su estructura.

La composición global en la familia AlPO_4 es:



donde R es una amina orgánica o ión de amonio cuaternario que actúa como promotor durante el proceso de síntesis, a y b representan la cantidad de promotor y agua que quedan retenidas en los poros del cristal durante la formación del tamiz molecular.

De los tamices moleculares sintetizados hasta la fecha pertenecientes a la familia de los AlPO_4 , algunos poseen estructuras análogas a las de las zeolitas, pero el resto son estructuras totalmente nuevas (Tabla 2.1).

TABLA 2.1. Tamaños de poro y estructura típicas de los tamices moleculares aluminofosfatos (AlPO_4)

ESPECIE	TIPO DE ESTRUCTURA	TAMAÑO DE ANILLO*	TAMAÑO DE PORO (Å)
VPI-5	Nueva	18	12,5
AlPO_4 -5	Nueva	12	8
AlPO_4 -36	Nueva	12	8
AlPO_4 -37	Faujasita	12	8
AlPO_4 -40	Nueva	12	7
AlPO_4 -46	Nueva	12	7
AlPO_4 -11	Nueva	10	6
AlPO_4 -31	Nueva	10	6,5
AlPO_4 -41	Nueva	10	6
AlPO_4 -14	Nueva	8	4
AlPO_4 -17	Erionita	8	4,3
AlPO_4 -18	Nueva	8	4,3
AlPO_4 -26	Nueva	8	4,3
AlPO_4 -33	Nueva	8	4
AlPO_4 -34	Chabacita	8	4,3
AlPO_4 -35	Levinita	8	4,3
AlPO_4 -39	Nueva	8	4
AlPO_4 -42	Zeolita A	8	4,3
AlPO_4 -43	Gismondina	8	4,3
AlPO_4 -44	Análoga chabacita	8	4,3
AlPO_4 -47	Análoga chabacita	8	4,3
AlPO_4 -16	Nueva	6	3
AlPO_4 -20	Sodalita	6	3
AlPO_4 -25	Nueva	6	3
AlPO_4 -28	Nueva	6	3

*. Número de átomos tetraédricos (Al o P) en el anillo que controla el tamaño de poro.

2.2. ALUMINOFOSFATOS MODIFICADOS

2.2.1. SILICOALUMINOFOSFATOS (SAPO)

En 1984, Lok y col. lograron incorporar silicio durante la síntesis de diferentes tamices moleculares de la familia de los aluminofosfatos, dando lugar a un nuevo grupo de tamices moleculares denominados genéricamente silicoaluminofosfatos o SAPO. La composición global de los silicoaluminofosfatos es:



$$\left. \begin{array}{l} 0,01 \leq x \leq 0,98 \\ 0,01 \leq y \leq 0,60 \\ 0,01 \leq z \leq 0,52 \end{array} \right\} (x+y+z) = 1$$

El silicio teóricamente podría sustituir tanto a aluminio como a fósforo o a ambos. Si el silicio (SiO_2) sustituyera al aluminio (AlO_2^-) la carga estructural neta sería positiva, dando aparición a propiedades de intercambio aniónico. Si por el contrario sustituyera al fósforo (PO_2^+) resultaría una estructura aniónica similar a las de las zeolitas, con propiedades de intercambio catiónico.

Las propiedades reales de intercambio catiónico y la acidez de los SAPO indica que el silicio sustituye al fósforo o al aluminio y fósforo simultáneamente, o lo que es lo mismo: Si-O-Al sustituye a P-O-Al o Si-O-Si sustituye a P-O-Al.

2.2.2. METALALUMINOFOSFATOS (MeAPO) Y OTROS

La flexibilidad de la familia de los AlPO_4 para incorporar otros elementos químicos ha provocado la aparición de diferentes tamices moleculares que incorporan nuevos cationes estructurales, así como combinaciones de ellos (Wilson y col., 1985; Flanigen y col., 1986; Szostak, 1989):

- monovalentes: Li
- divalentes: Be, Mg, Co, Fe, Mn, Zn
- trivalentes: B, Ga, Fe
- tetravalentes: Ge, Ti
- pentavalentes: As

En la Tabla 2.2 se presenta una lista de los acrónimos utilizados para denominar genéricamente a estas familias derivadas de la de los aluminofosfatos y en la Tabla 2.3 las estructuras sintetizadas hasta la fecha.

TABLA 2.2.
Acrónimos utilizados en los tamices moleculares
basados en los aluminofosfatos (AlPO_4)

ATOMOS		ATOMOS	
TETRAEDRICOS	ACRONIMO	TETRAEDRICOS	ACRONIMO
Al, P	AlPO_4	Me, Al, P, Si	MeAPSO
Si, Al, P	SAPO	Fe, Al, P, Si	FAPSO
Me, Al, P	MeAPO	Mg, Al, P, Si	MAPSO
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	El, Al, P	ElAPO*
Zn, Al, P	ZAPO	El, Al, P, Si	ElAPSO*

*. El = As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti

TABLA 2.3.
Composiciones existentes entre las estructuras conocidas
de AlPO_4 y derivados

ESTRUCTURA	AlPO ₄	SAPO	MeAPO	Elemento Me	MeAPSO	Elemento Me
anillo-12						
5	X	X	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
36	-	-	X	Co, Mg, Mn, Zn	X	Co, Mg, Mn, Zn
37	-	X	-		-	
40	-	X	-		-	
46	-	-	-		X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
anillo-10						
11	X	X	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
31	X	X	-		X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
41	-	X	-		X	
anillo-8						
14	X	-	X	Mg, Zn	-	
17	X	X	X	Co, Fe, Mg	X	Co
34	-	X	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
44	-	X	X	Co, Mg, Mn, Zn	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn
47	-	-	X	Co, Mg, Mn, Zn	X	Co, Mg, Mn, Zn
anillo-6						
20	X	X	X	Mg	X	Co, Fe, Mg, Mn, Zn

ESTRUCTURA	ElAPO	Elemento El	ElAPSO	Elemento El
anillo-12				
5	X	Be, Ga, Ge, Li, Ti	X	Be, Ga, Ti
36	X	Be, Ga	-	
anillo-10				
11	X	As, Be, Ti	X	As, Ge, Ti
41	-		X	B
anillo-8				
17	X	Ga, Ge	-	
18	X	As, Ga, Ge, Ti	-	
34	X	Be, Li	X	As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti
35	-		X	As, B, Ge, Ti
anillo-6				
20	X	Be, Ga, Ge, Li, Ti	X	Be, Ga

A diferencia de los SAPO, en los MeAPO los metales sustituyen exclusivamente al Al^{3+} resultando estructuras neutras o cargadas en función de la valencia del metal sustituido. Los materiales aniónicos (Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) poseen propiedades de intercambio catiónico y actividad catalítica ácida. Para la localización relativa de los elementos sustituyentes en la estructura de los aluminofosfatos, Flanigen (1987) propuso un conjunto de reglas que se resumen en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4.

Reglas de Flanigen para la localización de los elementos en la estructura tetraédrica de los AlPO_4 y derivados

ENLACES POSIBLES (estructuras neutras o negativas)	ENLACES NO POSIBLES (estructuras positivas)
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

Con la aparición de los aluminofosfatos y sus derivados en la última década, la clasificación de los tamices moleculares ha quedado ampliada tal y como se refleja en la Figura 2.2.

2.3. ESTRUCTURA

La mayoría de los tamices moleculares miembros de la familia AlPO_4 y sus derivados poseen estructuras cristalinas tridimensionales (3D), en su mayor parte microporosas. Existen también algunos materiales con estructuras bidimensionales (2D) que se superponen en forma de capas.

La química cristalina de los aluminofosfatos es diferente de la de las zeolitas por varias razones (Bennett y col., 1986):

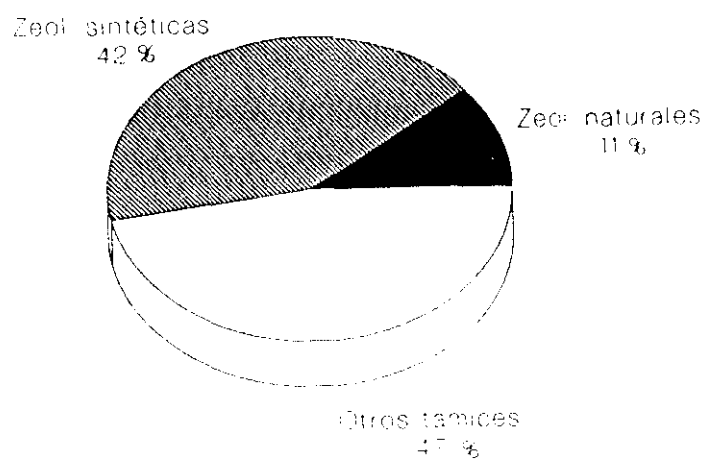


FIGURA 2.1. Patentes sobre tamices moleculares aparecidas en los últimos treinta años.

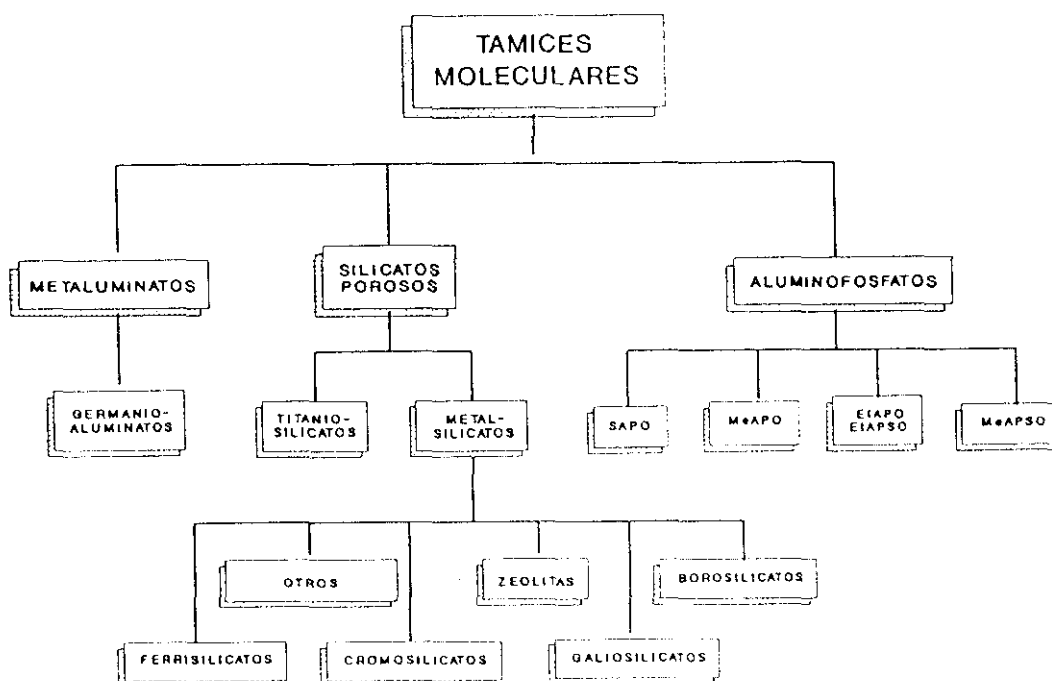


FIGURA 2.2. Clasificación de los tamices moleculares.

- a) Todos los miembros de esta familia poseen una relación $Al/P = 1$ en su composición química, debido a la estricta alternancia Al-O-P en su estructura cristalina, frente al amplio intervalo de relaciones Al/Si existentes en las zeolitas.
- b) La estructura primaria $AlPO_4$ de los aluminofosfatos es electrónicamente neutra, en contraste a la estructura primaria aniónica $Al_xSi_yO_{2x+2y}$ de las zeolitas; por lo tanto los cationes de compensación tales como Na^+ , Ca^{2+} , etc. existentes en las zeolitas no están presentes en los aluminofosfatos, careciendo estos también de las propiedades de intercambio catiónico características de las zeolitas.
- c) Los átomos de aluminio pueden tener cuatro, cinco o seis oxígenos vecinos, en contraste a la estricta coordinación tetraédrica del aluminio en las zeolitas. Esta coordinación variable produce una flexibilidad electrostática y geométrica que favorece la existencia de nuevos tipos de estructuras no presentes entre las zeolitas.

La clasificación estructural más sencilla de los $AlPO_4$ puede hacerse mediante el tamaño de poro o, lo que es lo mismo, por el número de átomos T o tetraédricos (Al, P), que definen el anillo que forma la abertura del poro. Hasta la fecha existen cinco tipos de anillo conocidos con interés práctico para su aplicación en catálisis y adsorción, referidos a los seis, ocho, diez, doce o dieciocho átomos T que forman los anillos que definen al poro (Tabla 2.5).

TABLA 2.5.

Clasificación según el tamaño de poro de los $AlPO_4$ y derivados

TIPO DE PORO	ANILLO	EJEMPLO
Muy pequeño	6 átomos T	$AlPO_4$ -20, 16, 25
Pequeño	8 átomos T	$AlPO_4$ -14, 17, 33
Intermedio	10 átomos T	$AlPO_4$ -11, 8, 31
Grande	12 átomos T	$AlPO_4$ -5, 36, 37
Muy grande	18 átomos T	VPI-5

Los tamices moleculares derivados de los aluminofosfatos: silicoaluminofosfatos (SAPO), metalaluminofosfatos (MeAPO), etc. poseen las mismas estructuras cristalinas que sus homólogos AlPO_4 .

A continuación se describe la estructura de los tamices moleculares de base aluminofosfato objeto de estudio en este trabajo.

2.3.1. AlPO_4 -5

La estructura de AlPO_4 -5, sin equivalente en el campo de las zeolitas, fue la primera determinada de entre la nueva familia de los tamices moleculares aluminofosfatos (Bennett y col., 1983).

Por difracción de electrones se ha observado que su celdilla unidad posee 24 unidades tetraédricas (12 Al y 12 P) con estricta alternancia de aluminio y fósforo en la malla, simetría hexagonal (Wilson y col., 1983; Bennett y col., 1986; Richardson y col., 1987) y los valores de parámetros cristalográficos y geometría cristalina resumidos en las Tabla 2.6. y 2.7.

La estructura del AlPO_4 -5, sin grandes cavidades, posee un sistema de poros unidimensionales consistente en canales cilíndricos de 8Å de diámetro formados por anillos de doce unidades tetraédricas, paralelos al eje c o eje del canal principal (Wilson y col., 1983). El resto de la estructura, está constituida por columnas de anillos de seis y cuatro unidades, todos ellos paralelos al eje c, formando una red tridimensional del tipo 4.6.12 2D (Bennett y col., 1986). En la Figura 2.3 se presenta la malla estructural del AlPO_4 -5, denominada red 81 en la clasificación de Smith (1978).

Los anillos de seis unidades T de las columnas están formados por tetraedros de aluminio y fósforo alternantes, con una conformación de tipo silla (Figura 2.4). Cada tetraedro posee un enlace en dirección paralela al eje c, de forma que cada anillo queda unido a los anillos inferior y superior por tres enlaces, que se dan de forma alternativa. Cada par de anillos contiguos de seis miembros genera un prisma hexagonal abierto 1,3,5 del tipo 6⁵ (Figuras 2.4 y 2.5) denominado AFI, ("AlPO five"), que

TABLA 2.6.

Parámetros cristalográficos de la estructura del AlPO_4 -5

AlPO_4 -5 sin calcinar	AlPO_4 -5 calcinado
Grupo espacial: $P6cc$	Grupo espacial: $P6/mcc$
$a = b = 13,371 \text{ \AA}$	$a = b = 13,771 \text{ \AA}$
$c = 8,427 \text{ \AA}$	$c = 8,379 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$

TABLA 2.7.

Geometría cristalina calculada para el AlPO_4 -5

2θ	ESPACIADO INTERPLANAR: $d \text{ (Å)}$	INDICES DE MILLER
7,457	11,876	100
12,917	6,857	110
14,917	5,938	200
19,775	4,489	210
21,090	4,213	002
22,434	3,962	211
24,803	3,590	112
25,968	3,428	220
29,053	3,068	311
30,071	2,969	400
33,655	2,659	222
34,572	2,592	410
37,020	2,427	402
37,734	2,381	213
47,768	1,903	512

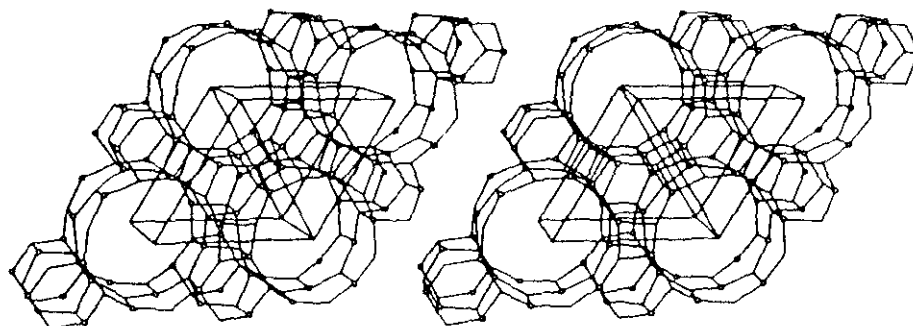


FIGURA 2.3. AlPO₄-5. Malla estructural (red 81).

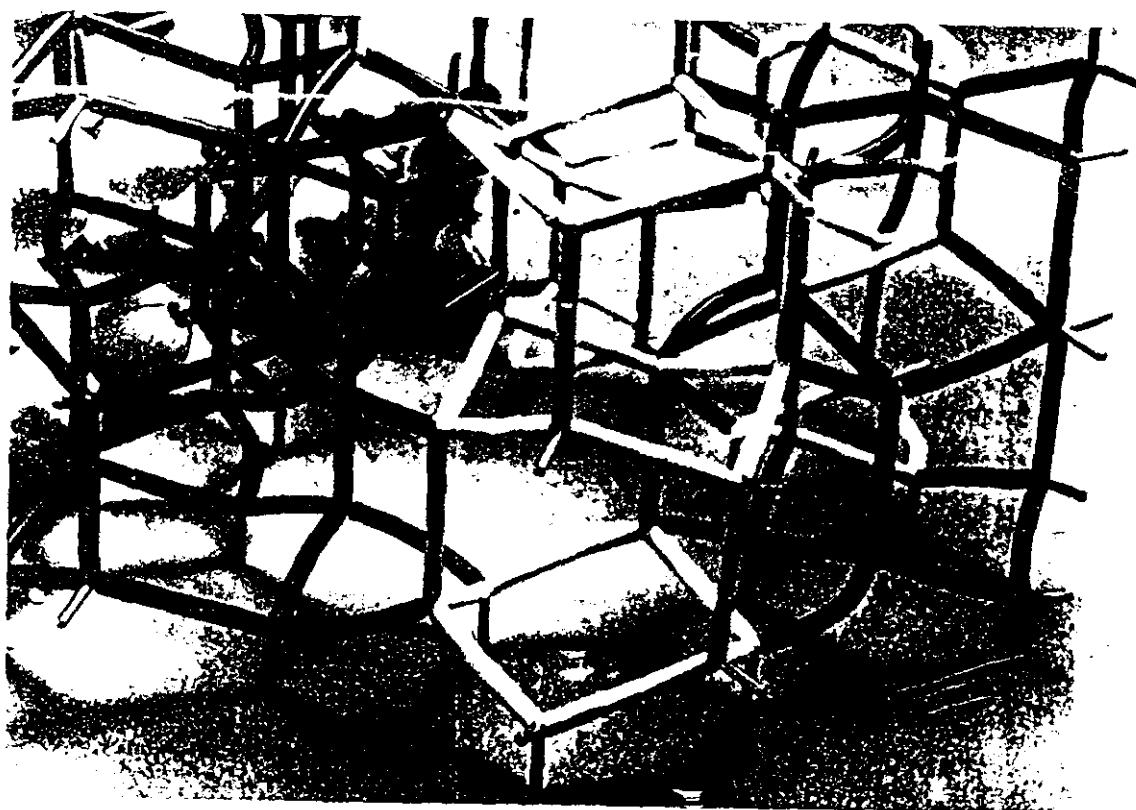


FIGURA 2.4. AlPO₄-5. Anillos de seis átomos tetraédricos.

constituye la unidad estructural del tamiz molecular $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Smith, 1988).

La columna de anillos de cuatro miembros o átomos tetraédricos posee una estructura similar. Cada anillo de cuatro miembros con una conformación de tipo barco (Figura 2.6) se enlaza al anillo superior por dos enlaces y de forma similar al anillo inferior, existe por lo tanto una estricta alternancia arriba-abajo de estos enlaces.

2.3.2. VPI-5

Hasta la síntesis por Davis y col., (1988) del aluminofosfato VPI-5 (*Virginian Polytechnic Institute-5*), no se conocía ningún tamiz molecular sintético con poros de aproximadamente 12-13 Å de diámetro libre, formado por anillos de 18 átomos tetraédricos, lo que supuso un auténtico cambio cualitativo en la síntesis de sólidos microporosos.

La estructura cristalina del VPI-5 fue predicha teóricamente por Smith y col., en 1984, denominándola red 81(1) por ser una modificación de la red 81 de la malla cristalina del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. La modificación consiste en la inserción de seis anillos de cuatro átomos tetraédricos junto a los seis anillos de cuatro átomos tetraédricos ya existentes de manera que los grandes canales del VPI-5 son también paralelos al eje c (Figura 2.7).

La simetría cristalina del VPI-5 es hexagonal (Davis y col., 1988; Rudolf y col., 1990) con los parámetros cristalográficos presentados en la Tabla 2.8. En la Figura 2.8 se presentan los esquemas de las posiciones calculadas de los oxígenos de las moléculas de agua en un canal de la estructura del VPI-5. Estas moléculas de agua sólo se encuentran situadas en los poros de anillos de dieciocho átomos T y no en los de seis o cuatro átomos T.

McCusker y col., (1991) determinaron la existencia de siete posiciones de las moléculas de agua en la estructura:

Posiciones I y II: Completan una coordinación tetraédrica con el átomo de aluminio localizado entre los anillos de cuatro átomos tetraédricos

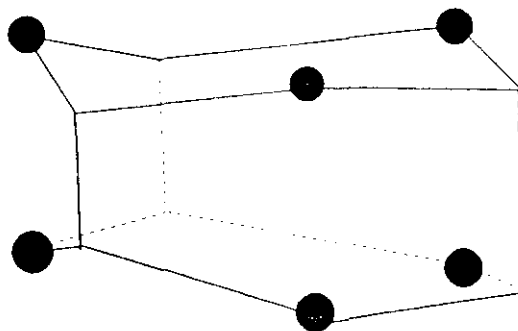


FIGURA 2.5. AlPO_4-5 . Unidad estructural básica (AFI).

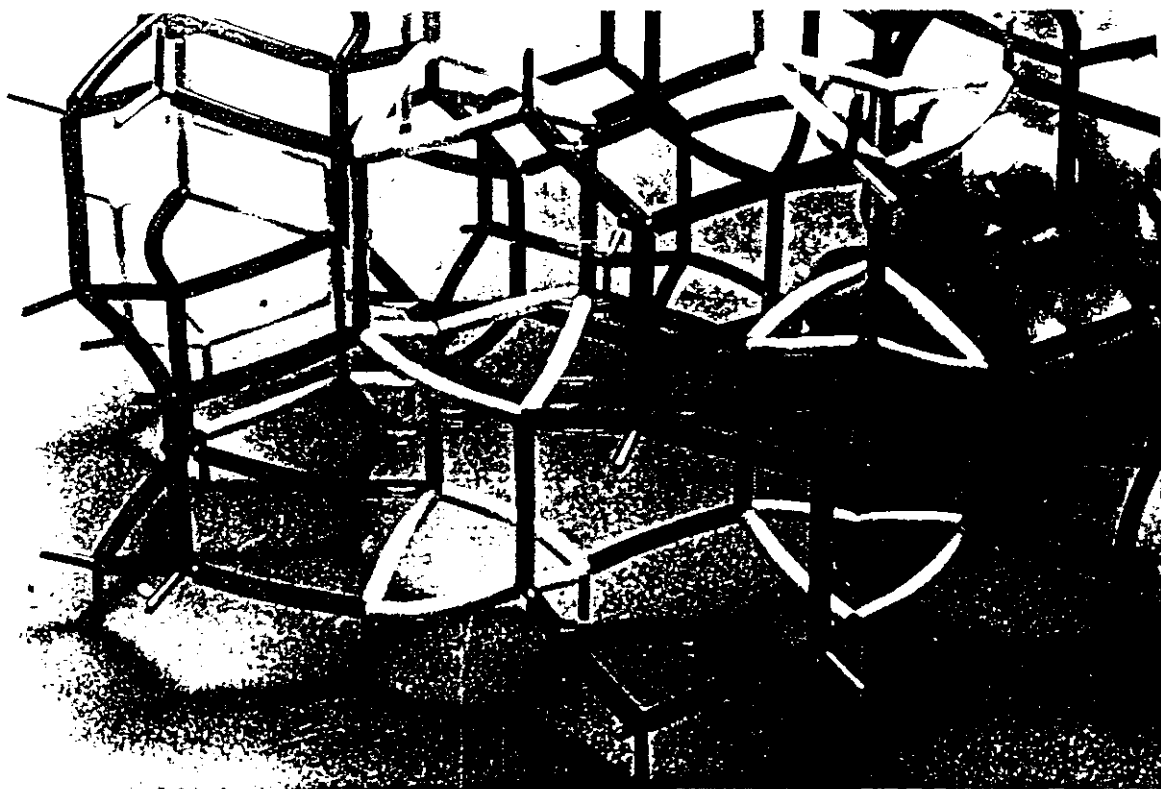


FIGURA 2.6. AlPO_4-5 . Anillos de cuatro átomos tetraédricos.

TABLA 2.8.

Parámetros cristalográficos de la estructura del VPI-5

McCusker y col., (1991)
Grupo espacial: $P6_3$
$a = b = 18,975 \text{ \AA}$
$c = 8,104 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = 90^\circ$
$\gamma = 120^\circ$

unidos.

Posiciones III, IV, V y VI: Forman una cadena enlazada por hidrógenos entre los átomos de aluminio coordinados octaédricamente, creando así una hélice de moléculas de agua en los canales del sistema de poros de anillos de dieciocho miembros.

Posición VII: Ocupa una posición cerca del centro del canal uniendo las hélices unas a otras.

En la Figura 2.9 se presenta un esquema de la triple hélice de moléculas de agua en el interior del canal de anillos de dieciocho miembros.

Por último, los análisis químicos del VPI-5 (McCusker y col., 1991) demuestran la existencia de aproximadamente 2,5 moléculas del promotor dipropilamina por cada celda unitaria, cuya situación en la estructura cristalina no ha podido ser todavía determinada.

2.3.3. AlPO_4-20

La estructura cristalina del AlPO_4-20 es similar a la del aluminosilicato denominado sodalita, como demuestra la similitud de los patrones de difracción de rayos X (Hasha y col., 1988) y el hecho de que ambos tamices se sintetizan únicamente utilizando el catión tetrametilamonio (TMA^+) como promotor de cristalización. La red cristalina del AlPO_4-20 , denominada SOD, consiste en el empaquetamiento de unidades

VPI-5

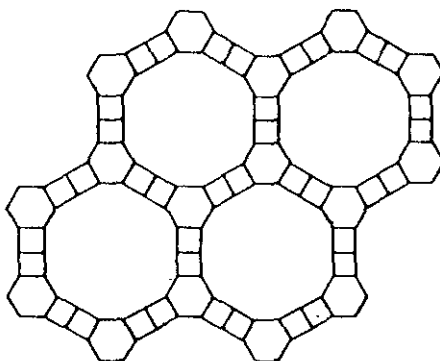


FIGURA 2.7. VPI-5. Malla estructural (red 81(1)).

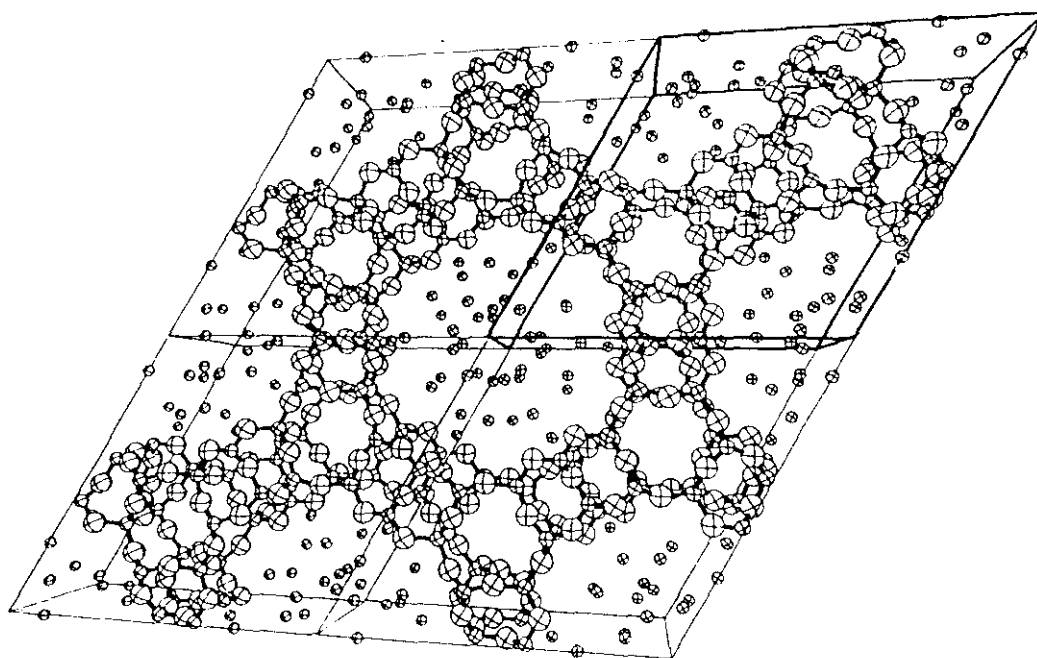


FIGURA 2.8. VPI-5. Posiciones de las moléculas de agua en los canales estructurales.

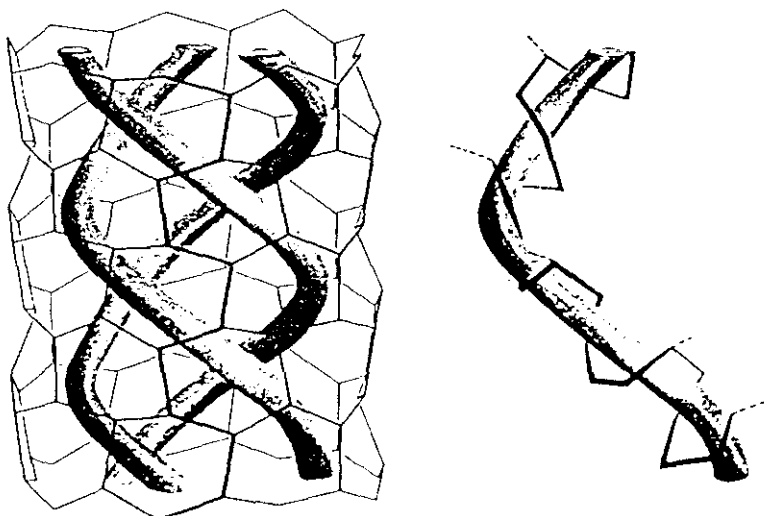


FIGURA 2.9. VPI-5. Triple hélice de moléculas de agua en los canales estructurales.

estructurales denominadas sodalitas (Figura 2.10) formando una malla estructural cuya proyección en el plano se representa en la Figura 2.11.

Cada unidad estructural sodalita se enlaza por anillos de cuatro y seis átomos tetraédricos, formando poros de aproximadamente 3 Å de diámetro. Idealmente en el interior de cada unidad estructural sodalita (Wilson y col., 1983) queda atrapada durante la síntesis, al formarse la red cristalina alrededor, una molécula del promotor TMA^+ (Figura 2.10). Sin embargo los análisis de la composición química de tamices moleculares tipo $\text{AlPO}_4\text{-20}$ demuestran la existencia de TMA^+ en un intervalo entre 0,5 y 1 molécula por cada jaula de sodalita (Hasha y col., 1988).

Los parámetros cristalográficos del $\text{AlPO}_4\text{-20}$ (Tabla 2.9) corresponden a una simetría cúbica (Pyke y col., 1985), o bien, según otros autores a una estructura con simetría tetragonal (Hasha y col., 1988).

TABLA 2.9.

Parámetros cristalográficos de la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-20}$

$\text{AlPO}_4\text{-20}$
Grupo espacial: $P43m$
$a = b = c = 8,9 \text{ Å}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

2.4. SINTESIS

Los aluminofosfatos y sus derivados se preparan mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción formada por una combinación de fuentes reactivas de fósforo, aluminio y agua, así como al menos un agente promotor que puede ser una amina orgánica o un hidróxido de amonio cuaternario. Dicho agente promotor queda retenido en el interior de la estructura sintetizada, siendo eliminado posteriormente por calcinación.

La mezcla de reacción posee una composición en términos de razones

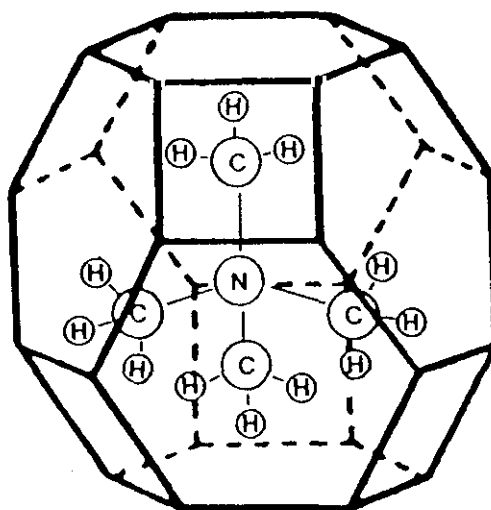


FIGURA 2.10. AlPO_4-20 . Unidad estructural básica (SOD).

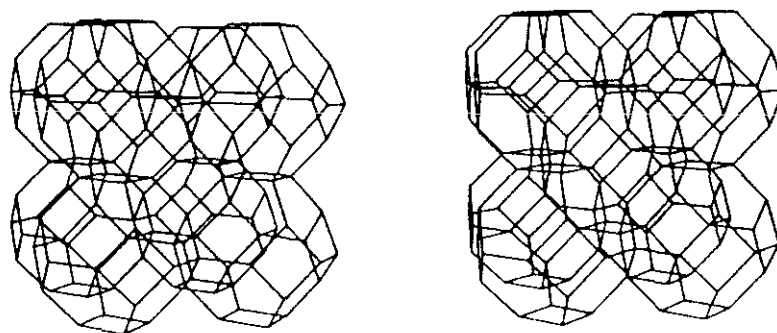


FIGURA 2.11. AlPO_4-20 . Malla estructural.

molares del siguiente tipo:

$$aR : (T_x Al_y P_z)O_2 : bH_2O$$

$$0 < a \leq 6 \qquad 0 < b \leq 500$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,01 \leq x \\ 0,01 \leq y \\ 0,01 \leq z \end{array} \right\} (x+y+z) = 1$$

donde R es el agente promotor y T el posible elemento químico que modifica la composición del $AlPO_4$ (Si, Me...).

La mezcla de reacción se calienta a una temperatura superior a 125°C durante un cierto tiempo, comprendido en el intervalo de dos horas a dos semanas. El sólido cristalino obtenido como producto de reacción se separa de las aguas madres por filtración o centrifugación, se lava con agua y se seca en atmósfera de aire.

La síntesis de los tamices moleculares $AlPO_4$ y sus derivados, aunque similar en algunos aspectos a la síntesis de zeolitas, presenta notables diferencias (Szostak, 1989; Wilson y col., 1982). Como las zeolitas, los tamices moleculares $AlPO_4$ se sintetizan hidrotérmicamente en un intervalo de temperaturas entre 125 y 200°C y su síntesis parte de geles acuosos de aluminofosfatos muy reactivos que generalmente se forman a partir de pseudoboemita (una alúmina amorfa hidratada) y ácido ortofosfórico. Por el contrario, a diferencia de las zeolitas de baja relación Si/Al y de forma análoga a las de alta relación Si/Al, en la síntesis de aluminofosfatos es necesaria la presencia de un aditivo orgánico como promotor de cristalización. También, en vez de las condiciones básicas necesarias en la síntesis de las zeolitas, los geles de $AlPO_4$ presentan un pH inicial débilmente ácido o neutro (pH $\approx$ 3-7).

Además de la composición del gel, en las fases cristalinas obtenidas al final del proceso influyen un elevado número de variables de síntesis, siendo las más importantes:

- PROMOTOR DE CRISTALIZACION

La presencia de una amina o hidróxido de amonio cuaternario influye de manera primordial en la cristalización de fases AlPO_4 porosas (Lok y col., 1983), ya que sin la presencia de estos aditivos orgánicos en el gel de reacción se produce la cristalización de fases cristalinas no porosas.

La cantidad de promotor orgánico añadida es también un factor importante, siendo necesarias al menos cantidades equimolares a la Al_2O_3 y P_2O_5 presentes en el gel, para conseguir que estos aditivos dirijan la formación del tamiz molecular deseado.

La influencia del promotor orgánico en la orientación de las diferentes estructuras no se explica claramente, pues es un hecho constatado que un mismo promotor puede favorecer la cristalización de estructuras porosas muy diferentes en función de las otras variables de síntesis (Lok y col., 1983). Por otro lado, compuestos orgánicos de características notablemente diferentes pueden promover la síntesis de la misma estructura cristalina.

- TEMPERATURA

La temperatura posee una importancia decisiva en la cristalización de los tamices moleculares AlPO_4 . Así, a temperaturas inferiores a 125°C la cristalización de los geles conduce a fases cristalinas condensadas (no porosas), principalmente variscita, metavariscita y las tres fases de AlPO_4 condensado análogas a las fases de la SiO_2 denominadas: cristobalita, tridimita y cuarzo o berlinita.

A temperaturas en el intervalo entre 125 y 200°C se produce la síntesis de las diferentes fases de AlPO_4 porosas, y finalmente, por encima de 200°C tiene lugar la formación de fases condensadas: AlPO_4 -cristobalita, AlPO_4 -tridimita etc.

- TIEMPO

Los aluminofosfatos son, en su mayoría, fases metaestables en los

sistemas en los que se sintetizan, por lo que el tiempo de reacción es también una variable determinante en la estructura cristalina formada. El tiempo necesario para promover la cristalización de las diferentes fases de AlPO_4 porosas depende tanto de la temperatura de reacción como de la naturaleza del promotor orgánico presente en el gel de reacción.

2.5. PROPIEDADES Y APLICACIONES

La familia de tamices moleculares AlPO_4 y sus derivados poseen similitud con las zeolitas en lo que se refiere a algunas de sus propiedades y pueden por lo tanto encontrarse una gran cantidad de usos potenciales como adsorbentes para separaciones de distintas especies moleculares y como catalizadores o soportes de catalizadores.

Poseen una elevada estabilidad térmica, resistiendo la mayoría de ellos temperaturas superiores a 600°C , temperatura de calcinación necesaria para eliminar totalmente el promotor orgánico, así como el agua ocluída y dejar libre el volumen microporoso para ser empleado en adsorción y catálisis.

Los aluminofosfatos presentan neutralidad estructural, lo que implica la inexistencia de agentes no estructurales niveladores de carga, apareciendo así una notable diferencia con las zeolitas; mientras que los silicoaluminofosfatos, al incorporar en su red cristalina óxidos tetraédricos de Si^{4+} que sustituyen a los óxidos de P^{5+} , presentan una carga neta negativa, nivelada con cationes intercambiables y centros ácidos de Brönsted.

En contraste con el carácter hidrófilo de las zeolitas y del hidrófobo de las silicalitas, la red neutra de los aluminofosfatos sin cationes no estructurales es moderadamente hidrofílica, aparentemente debido a la diferencia de electronegatividad entre el aluminio (1,5) y el fósforo (2,1); o bien según Endoh y col., (1989) por la presencia de defectos en la red estructural. Los silicoaluminofosfatos, por su red estructural aniónica, poseen una hidrofiliidad entre moderada y alta (Lok y col., 1984).

En la Tabla 2.10 se resumen las propiedades más notables de los tamices moleculares AlPO_4 y SAPO.

TABLA 2.10.
Comparación de propiedades de AlPO_4 y SAPO

PROPIEDADES	AlPO_4	SAPO
ESTABILIDAD:		
a ácidos	Moderada	Moderada
a bases	Baja	Baja
térmica	Muy buena	Muy buena
hidrotérmica	Muy buena	Muy buena
POLARIDAD	Moderada	Moderada a alta
INTERCAMBIO IONICO	No (carga neutra)	Sí (carga negativa)
ADSORCION	Sí	Sí
ACTIVIDAD CATALITICA	Limitada	Sí
SOPORTE CATALITICO	Sí	Sí

2.5.1. ADSORCION

Los AlPO_4 poseen diámetros de poro entre 3 y 13 Å, expandiendo así el intervalo de tamaños de poro conocidos para los tamices moleculares zeolitas y silicalitas. Sus dimensiones de poro uniformes, definidas por la estructura del cristal, les hacen poseer grandes posibilidades para las separaciones selectivas por el tamaño y la forma. Las propiedades de adsorción de algunos miembros de la familia AlPO_4 se presentan en la Tabla 2.11 (Wilson y col., 1983; Lok y col., 1984; Davis y col., 1988; 1989), observándose claramente los intervalos de tamizado molecular mostrados en la Figura 2.12.

TABLA 2.11.

Capacidades de adsorción de los tamices moleculares AlPO_4

	AlPO_4 -20	AlPO_4 -17	AlPO_4 -11	AlPO_4 -5	VPI-5
TAMAÑO PORO (Å)	3,0	4,6	6,1	8,0	13,0
TAMAÑO ANILLO*	6	8	10	12	18
CAP. ADS. ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)					
H_2O	0,20	0,28	0,16	0,30	0,38
O_2	0	0,20	0,11	0,18	0,25
n-hexano	0	0,05	-	0,14	0,19
ciclohexano	0	0	0,07	0,14	0,18
neopentano	0	0	0,03	0,14	0,16
trisopropilbenceno	0	0	0	0	0,15

*.Número de átomos tetraédricos que forman el anillo principal

Molécula	Diámetro cinético Å	Poros muy grande VPI-5	Poros grande AlPO_4 -5	Poros medio AlPO_4 -11	Poros pequeño AlPO_4 -17	Poros muy pequeño AlPO_4 -20
H_2O	2,6	↓	↓	↓	↓	↓
O_2	3,5	↓	↓	↓	↓	↓
N_2	3,6	↓	↓	↓	↓	↓
n-butano	4,3	↓	↓	↓	↓	↓
n-hexano	4,3	↓	↓	↓	↓	↓
i-butano	5,0	↓	↓	↓	↓	↓
ciclohexano	6,0	↓	↓	↓	↓	↓
neopentano	6,2	↓	↓	↓	↓	↓
triisopropilbenceno	8,5	↓	↓	↓	↓	↓

FIGURA 2.12.

Intervalos de tamizado molecular

En general, el volumen adsorbido de agua es superior al volumen adsorbido de oxígeno o cualquier otra molécula de mayor tamaño, reflejando la presencia de un volumen de poro accesible al agua por su pequeño diámetro cinético, pero no al oxígeno. Este volumen adicional es debido, con bastante probabilidad, a los canales secundarios formados por anillos de cuatro y seis miembros.

i) Adsorción sobre AlPO_4-5

Lohse y col., (1986) y Choudhary y col., (1988) publicaron una abundante recopilación de datos de adsorción de diferentes alcoholes, hidrocarburos y aminas sobre AlPO_4-5 . La capacidad de adsorción para estos adsorbatos se presenta en la Tabla 2.12, observándose que para moléculas con tan diferentes momentos dipolares y diámetros moleculares críticos, la capacidad de adsorción es de $0,14 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ excepto para el agua, con una capacidad mucho mayor por la existencia de canales estructurales sólo accesibles al agua y por la formación de un cristal hidratado de AlPO_4-5 con transformación parcial a coordinación octaédrica de átomos de aluminio (Lohse y col., 1986).

Las isothermas de adsorción de metanol, benceno y n-hexano sobre AlPO_4-5 a 315 K (Figura 2.13) se ajustan muy bien a la ecuación de Dubinin-Polanyi, mientras que las isothermas de adsorción de n-hexano, ciclohexano, benceno y piridina a temperaturas en el intervalo de 523 a 673 K se ajustan mejor a la ecuación de Freundlich.

Anthony y col., (1991) al estudiar la adsorción de moléculas de n-hexano, n-octano, benceno y xilenos en fase vapor en función de la estructura del AlPO_4-5 determinaron una cantidad de 0,683 mmoles adsorbidos por gramo, si cada canal unitario era ocupado por una molécula de adsorbato. Como se aprecia en la Figura 2.14, la mayor parte de la adsorción ocurre a muy baja presión, aunque existe un aumento constante, incluso a altas presiones de adsorbato, debido al resultado de una condensación capilar en los mesoporos formados por las diferentes capas existentes en los cristales de AlPO_4-5 , fenómeno que también provoca ciclos de histéresis en la desorción de los adsorbatos.

TABLA 2.12.
Capacidad de adsorción del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

ADSORBATO	DIAMETRO CRÍTICO (Å)	MOMENTO DIPOLAR (D)	T (K)	p/p ₀	CAPACIDAD DE ADSORCION (cm ³ g ⁻¹)
Agua	2,7	1,8	313	0,4	0,22
n-hexano	4,9	0,0	313	0,4	0,14
ciclohexano	6,7	0,2	313	0,4	0,13
benceno	6,6	0,0	313	0,4	0,13
p-xileno	6,6	0,0	313	0,4	0,13
o-xileno	7,4	0,5	313	0,4	0,15
m-xileno	7,4	0,3	303	0,8	0,16
isooctano	7,0	0,0	313	0,4	0,13
metanol	4,5	1,7	313	0,4	0,13
n-butanol	4,9	1,8	313	0,4	0,13
triethylamina	7,8	0,9	303	0,8	0,13
tripropilamina	7,9	0,9	303	0,8	0,13
tributilamina	8,1	0,9	303	0,8	0,00

El tamaño de dichas moléculas en comparación al diámetro del canal principal de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ hace suponer un llenado del 95% a presiones relativas de 0,1, donde la adsorción en los mesoporos debe de ser muy pequeña. Basándose en estas densidades de empaquetamiento se determinaron las capacidades de adsorción del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a partir de las isothermas a 30°C para cada uno de los adsorbatos (Tabla 2.13), postulándose las posibles orientaciones de estas moléculas en los microporos del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Figura 2.15.a y 2.15.b); benceno y o-xileno se empaquetan en una orientación cara a cara, p y m-xileno se empaquetan consecutivamente; mientras las parafinas lineales se enrollan para conseguir una menor longitud.

Finalmente, también se ha estudiado la adsorción de varias mezclas binarias de aromáticos en fase líquida (Anthony y col., 1991), encontrándose que el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ tiene una fuerte selectividad por el o-xileno. Esta selectividad es inconsistente con las constantes de Henry calculadas de las isothermas en fase vapor, donde los valores de dichas constantes son

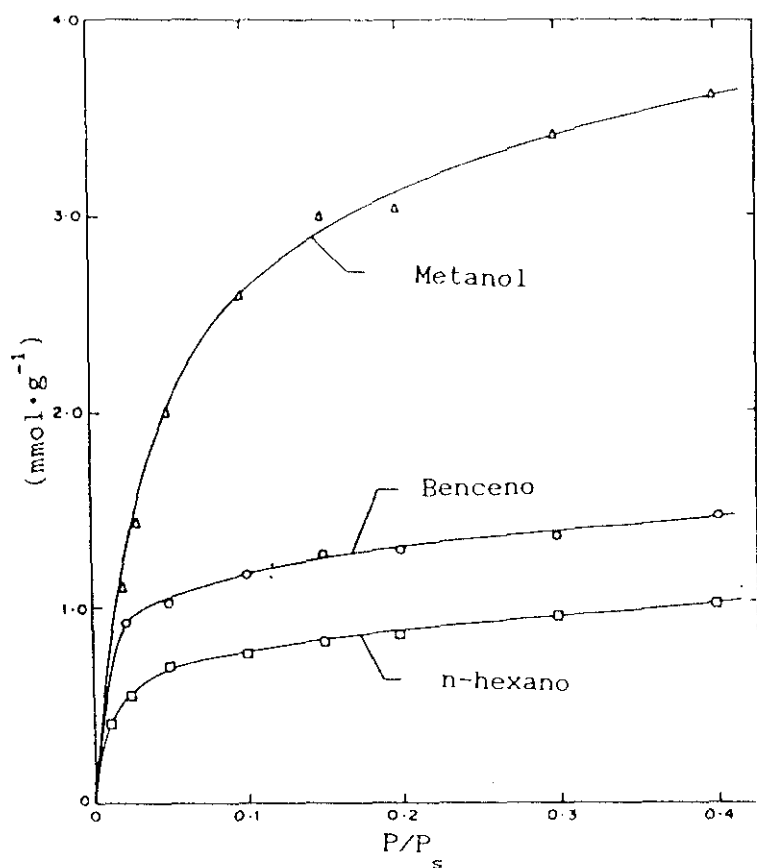


FIGURA 2.13. AlPO_4-5 . Isotermas de adsorción de metanol, benceno y n-hexano a 315 K.

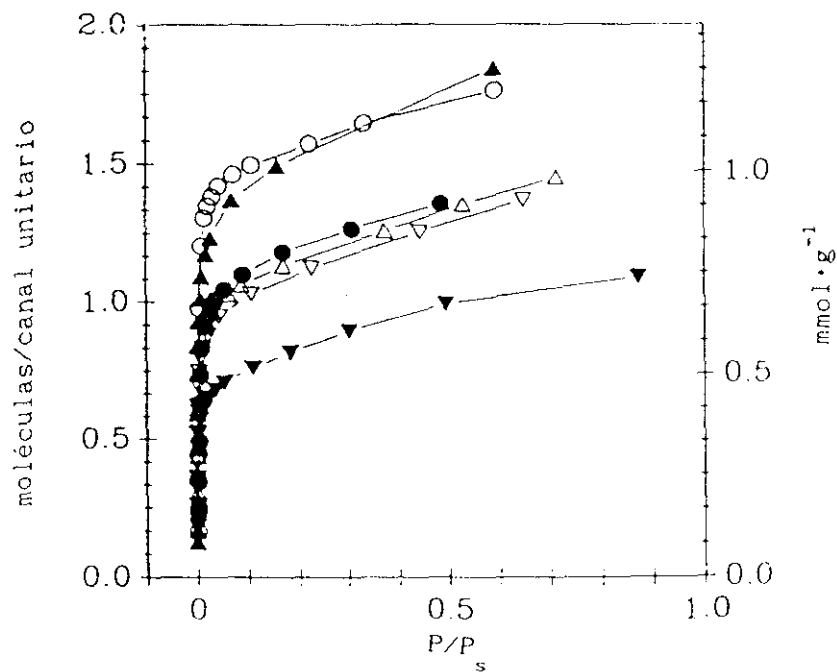


FIGURA 2.14. AlPO_4-5 . Isotermas de adsorción de o-xileno, m-xileno, p-xileno, benceno, n-hexano y n-octano a 303 K.

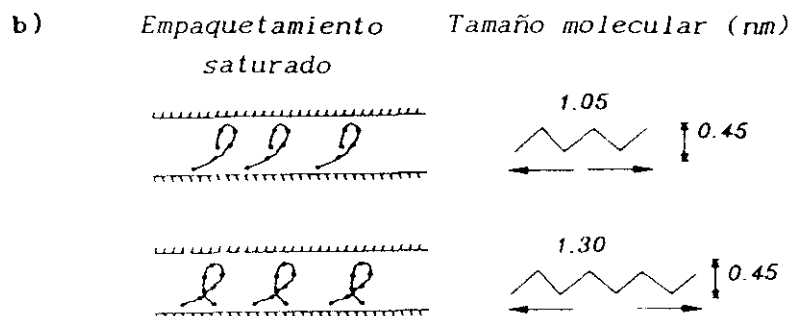
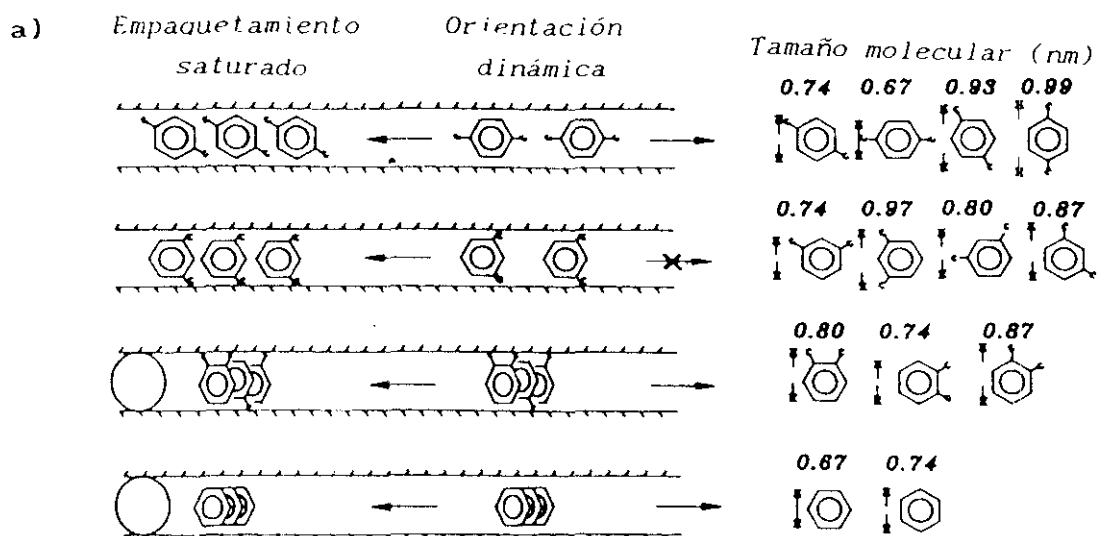


FIGURA 2.15. AlPO_4-5 . Configuración de las moléculas de adsorbato en los canales principales.

TABLA 2.13.

Capacidades de saturación de adsorbatos sobre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ($p/p_0 = 0,1$)

ADSORBATO	mmoles/g	n' moléculas/canal	longitud molécula
			en canal
o-xileno	1,02	1,50	0,57
benceno	0,96	1,40	0,60
m-xileno	0,76	1,11	0,76
p-xileno	0,72	1,05	0,81
n-hexano	0,69	1,00	0,84
n-octano	0,52	0,76	1,11

bastante similares para el o y el p-xileno, hecho que se ha explicado por la interacción adsorbato-adsorbato que adquiere importancia para valores superiores a 0,3 moléculas por cada canal. Así, el o-xileno se empaqueta de forma más compacta que el m y el p-xileno en condiciones de saturación, lo que termodinámicamente hace más favorable la adsorción de o-xileno frente a los otros isómeros. Estos resultados pueden ser de interés práctico para la separación de los isómeros de xileno que hoy en día se realiza sobre zeolitas de tipo faujasita.

ii) Adsorción sobre VPI-5

El tamaño de poro del VPI-5, el mayor de los conocidos hasta la fecha, permite la adsorción de compuestos de gran tamaño molecular (Tabla 2.11). En la Tabla 2.14 se dan la forma y los diámetros libres de los poros de mayor tamaño de las estructuras de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ y VPI-5, así como el volumen de huecos total y del sistema de poros principal para cada tamiz molecular. Dichos datos se han calculado a partir de su estructura cristalina, suponiendo una densidad para los aluminofosfatos de $2,60 \pm 0,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Estos parámetros pueden medirse experimentalmente a partir del volumen de agua adsorbida en los microporos de la estructura (volumen total) y de oxígeno (sólo en el sistema de poros principal). El agua tiene un diámetro

TABLA 2.14.

Propiedades de VPI-5, AlPO_4 -5 y AlPO_4 -11 derivadas de su estructura

TAMIZ MOLECULAR	DENSIDAD ESTRUCTURAL $\text{TO}_2 / 1000 \text{ \AA}^3$	TAMAÑO DE LOS ANILLOS	DIAMETRO DE PORO $\text{\AA}$	VOLUMEN DE HUECOS cm^3 / g	VOLUMEN DE POROS PPAL. cm^3 / g
AlPO_4 -11	19,1	4, 6, 10	$6,3 \times 3,9$	0,134	0,080
AlPO_4 -5	17,5	4, 6, 12	8,0	0,180	0,147
VPI-5	14,2	4, 6, 18	13,0	0,310	0,255

cinético de $2,65 \text{ \AA}$ y puede entrar en todos los huecos de los AlPO_4 -5, AlPO_4 -11 y VPI-5, mientras que el oxígeno con un diámetro cinético de $3,45 \text{ \AA}$, no puede difundirse a través de las unidades secundarias de seis miembros y menores, por lo que queda confinado en los sistemas de poros principales.

La Figura 2.16 muestra las isotermas de adsorción de agua para distintos tamices moleculares (Davis y col., 1989). La zeolita NaX y el AlPO_4 -11 presentan isotermas de adsorción tipo I, mientras que la forma de la isoterma del AlPO_4 -5 y VPI-5 es inusual, habiéndose atribuido el brusco aumento de su capacidad de adsorción a la formación de enlaces coordinados del agua adsorbida dentro de la estructura. A partir de estas isotermas se puede determinar la capacidad total microporosa del AlPO_4 -5, AlPO_4 -11 y VPI-5 en 0,18, 0,13 y $0,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivamente, valores muy próximos a los resumidos en la Tabla 2.14.

La Figura 2.17 muestra la relación entre la fracción de huecos total medida con agua y la densidad estructural de varios aluminofosfatos y zeolitas. Puede observarse que la correlación lineal encontrada por Breck, (1974) para el cuarzo y las zeolitas, se cumple también para los aluminofosfatos.

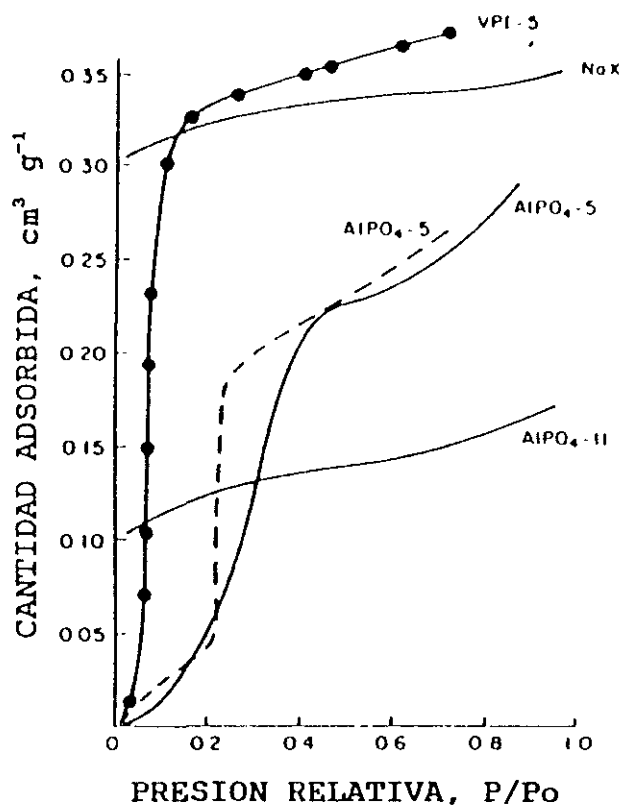


FIGURA 2.16. Isotermas de adsorción de agua para distintos tamices moleculares a temperatura ambiente.

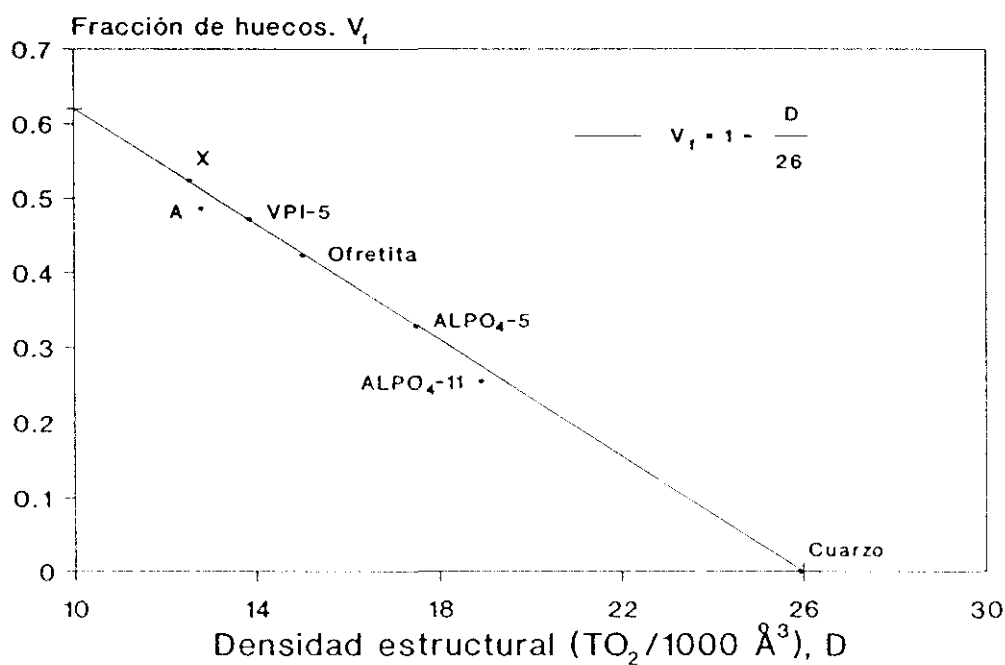


FIGURA 2.17. Relación entre la fracción de huecos y la densidad estructural del tamiz molecular.

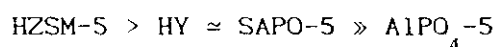
2.5.2. CATALISIS

i) Acidez

Aunque la estructura de los tamices moleculares AlPO_4 es eléctricamente neutra y por tanto no sería de esperar que presentaran cierta acidez, es cierto que existe una carga local debido a las diferencias de electronegatividades entre Al^{3+} y P^{5+} , haciendo que los grupos hidroxilos (Al-OH y P-OH) posean un cierto carácter hidrófilo y ácido (Hedge y col., 1988), lo que les hace útiles como catalizadores o soportes de catalizadores en un importante número de reacciones de conversión de hidrocarburos y combustiones oxidativas (Wilson y col., 1982).

La incorporación de silicio a la estructura, por sustitución del fósforo, aumentando así su acidez por aparición de una carga estructural negativa acoplada a centros ácidos de Brönsted, mejora sus propiedades catalíticas en numerosos procesos (Lok y col., 1984).

En los estudios de acidez mediante desorción térmica programada de amoníaco realizados por Hedge y col., (1988) para AlPO_4 -5, SAPO-5 comparados con HZSM-5 y HY se observa (Figura 2.18) que en el caso de AlPO_4 -5 todo el amoníaco adsorbido es desorbido por debajo de 473 K indicando la ausencia de centros ácidos fuertes sobre su superficie. Por el contrario, el amoníaco es retenido hasta 773 K en el caso de SAPO-5 y HY, y hasta 823 K para la HZSM-5; lo que permite situar la acidez de los cuatro tamices moleculares en el orden:



Los espectros de infrarrojo de AlPO_4 -5 y SAPO-5 se muestran en la Figura 2.19, observándose en el espectro del AlPO_4 -5 únicamente bandas de adsorción de baja intensidad a 3680, 3740 y 3800 cm^{-1} que son producidos por hidroxilos P-OH y Al-OH terminales, en la superficie externa del AlPO_4 -5. Estos hidroxilos son muy estables y son eliminados sólo por encima de 1170 K. En el espectro del SAPO-5 también se observan estas bandas, pero

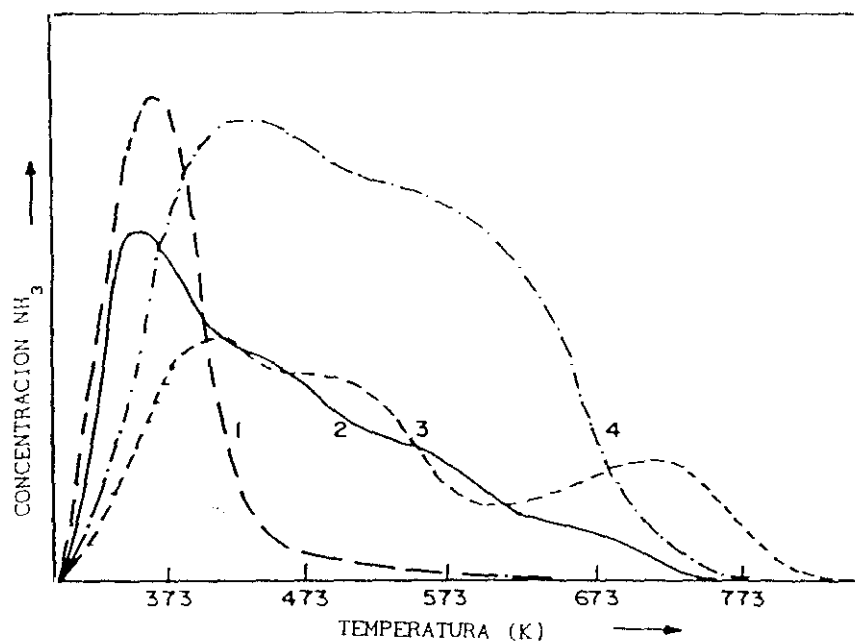


FIGURA 2.18. Espectros de T.P.D. de amoniaco para AlPO_4 -5, SAPO-5, HZSM-5 y HY (curvas 1-4 respectivamente).

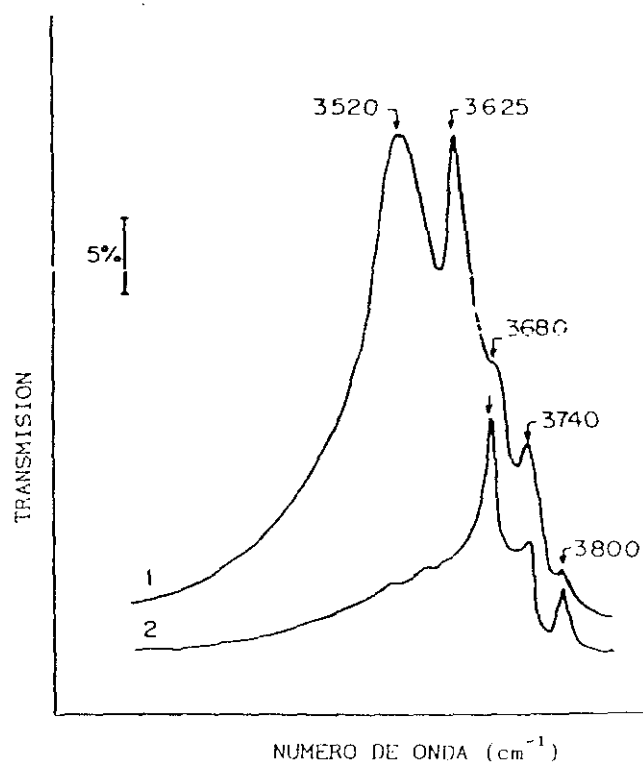
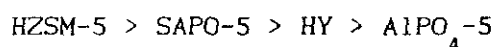


FIGURA 2.19. Espectro infrarrojo de los grupos hidroxilo en SAPO-5 (1) y AlPO_4 -5 (2).

aparecen dos bandas adicionales de mayor intensidad a 3625 y 3520 cm^{-1} , valores muy cercanos a los de los grupos OH ácidos en la zeolita Y (Hedge y col., 1988). Para probar la acidez de estos grupos OH se ha estudiado la adsorción de hidrocarburos insaturados (benceno y etileno) sobre las muestras de SAPO-5 y AlPO_4 -5. Las variaciones apreciables de las bandas de los grupos OH en el caso del SAPO-5 y no en el del AlPO_4 -5 demuestran la existencia de centros ácidos de Brönsted en el SAPO-5. La fuerza ácida, en función de los resultados obtenidos por medidas de espectros de infrarrojos, queda en el siguiente orden:



La estabilidad térmica de los grupos hidroxilo en SAPO-5 y AlPO_4 -5 hasta 1270 K es elevada y superior a la existente en la zeolita HZSM-5, inestables por encima de 870 K (Kazansky y col., 1983).

ii) Actividad catalítica en reacciones de craqueo de hidrocarburos

La actividad catalítica del AlPO_4 -5 para reacciones de craqueo en las que son necesarias numerosos centros ácidos fuertes: n-butano, n-hexano, i-octano o n-butilbenceno es muy pequeña (Choudhary y col., 1987). Por el contrario en el craqueo de cumeno, tert-butilbenceno y sec-butilbenceno se ha encontrado una elevada actividad catalítica del AlPO_4 -5 (Choudhary col., 1987), porque estas reacciones pueden ocurrir sobre centros ácidos débiles.

En las reacciones de craqueo de n-butano y n-hexano, Halik y col., (1981) compararon la actividad de tres muestras de SAPO-5 con diferentes proporciones de silicio en su estructura, con una zeolita HZSM-5 (Tabla 2.15). De dichos resultados se observa cómo la actividad catalítica disminuye al aumentar la proporción de silicio en la estructura, debido a la disminución en la misma medida de la concentración de centros catalíticamente activos para este tipo de reacciones, que se han identificado como grupos SiOHAl .

En el estudio de las actividades catalíticas de AlPO_4 -5 y SAPO-5 comparadas con HZSM-5 para la reacción de craqueo de cumeno (Qinhua y

col., 1986; Hedge y col., 1988) se obtuvieron notables diferencias en sus actividades catalíticas y distribución de productos (Tabla 2.16). Para el AlPO_4 -5 disminuye la proporción de tolueno y etiltoluenos, aumentando la de benceno y alifáticos, mientras que para el SAPO-5 disminuye la proporción de benceno, tolueno y alifáticos, aumentando la de etiltoluenos y C_9^+ .

Actualmente se investiga la utilización de tamices moleculares SAPO como aditivos de los catalizadores tradicionales en los procesos de craqueo catalítico (FCC), para modificar tanto la conversión como la distribución de productos (Krishna y col., 1991). En la Tabla 2.17 se presentan los resultados alcanzados al modificar un catalizador zeolítico mediante la adición de SAPO-5. Se observa un aumento tanto de la conversión como de la proporción de gasolina, así como una mayor relación iso/normal de dicha gasolina.

iii) Actividad catalítica en reacciones de isomerización y desproporción

Los resultados de la reacción de isomerización de o-xileno y desproporción de tolueno sobre el aluminofosfato AlPO_4 -5 estudiada por Choudhary col., (1987) presentan un máximo en función del número de impulsos inyectados en el reactor, disminuyendo posteriormente la selectividad de la isomerización de o-xileno sin disminuir la relación m-xileno/p-xileno que permanece constante debido a la formación de tolueno y benceno; indicando por tanto que reacciones de desproporción y alquilación ocurren junto a la isomerización. Dicha isomerización de o-xileno fue comparada posteriormente con el tamiz molecular SAPO-5 (Qinhua y col., 1986) cuyos resultados se reflejan en la Tabla 2.18.

TABLA 2.15.

Actividades catalíticas en reacciones de craqueo

HIDROCARBURO	ACTIVIDAD CATALITICA ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)			
	*SAPO-5 (1)	*SAPO-5 (2)	*SAPO-5 (3)	HZSM5
n-butano	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
n-hexano	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$

* SAPO-5 (1): $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) = 0,140$ SAPO-5 (2): $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) = 0,141$ SAPO-5 (3): $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P}) = 0,152$

TABLA 2.16.

Actividad catalítica en el craqueo de cumeno

	HZSM5	SAPO-5	AlPO_4 -5
Conversión (%)	97,4	33,8	19,8
Distribución de productos (%)			
Benceno	47,8	2,0	58,8
Tolueno	8,5	1,3	0,1
Aromáticos C_8	0,2	2,4	2,0
Etiltoluenos	10,1	61,5	1,0
Otros aromáticos C_9^+	4,9	31,3	5,8
Alifáticos	28,5	1,6	32,3

TABLA 2.17.

Efecto de la adición de SAPO-5 en el proceso FCC

Catalizador	15% LZ-210	15% LZ-210 10% SAPO-5
Conversión (%)	61,9	62,9
Gasolina (%)	46,5	47,6
Gasolina + alquilatos (%)	55,3	56,7
Coque (%)	4,1	4,0
Análisis de la gasolina (razón iso/normal)		
C ₄	4,8	5,7
C ₆	13,6	17,1
C ₇	15,6	16,8
C ₈	7,1	8,1
Análisis de los gases (razón olefina/parafina)		
C ₃	2,8	3,8
C ₄	0,55	0,66

TABLA 2.18.

Isomerización de o-xileno sobre SAPO-5 y AlPO₄-5

TEMPERATURA (°C)	CONVERSION (%)	
	AlPO ₄ -5	SAPO-5
200	0	0
250	0	1,0
300	0	4,3
350	0	19,8
400	0	56,1
450	1	73,4
500	1	77,2

iv) Actividad catalítica en reacciones de alquilación y oligomerización

La actividad catalítica de tamices moleculares SAPO con diferentes tamaños de poro se ha comparado con la de una zeolita LZ-105 (zeolita relacionada estructuralmente con la ZSM-5) en reacciones de metilación de tolueno y oligomerización de propileno (Pellet y col., 1986).

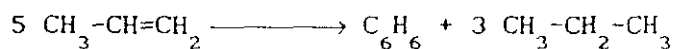
En la Tabla 2.19 se presentan los resultados alcanzados en la reacción de metilación de tolueno mediante la utilización de tamices SAPO-5, SAPO-11 y LZ-105, observándose una mayor selectividad para la metilación en el caso de los SAPO, especialmente con el SAPO-11, que presenta además una alta paraselectividad.

TABLA 2.19.

Metilación de tolueno con tamices moleculares SAPO

	SAPO-5	SAPO-11	LZ-105
CONVERSION (%)	46,5	56,2	55,8
SELECTIVIDAD METILACION (%)	41,3	99,7	21,9
SELECTIVIDAD DESPROPORCION (%)	58,7	0,3	78,1
PARASELECTIVIDAD (%)	22,6	48,6	23,8

En la reacción de oligomerización de propileno (Tabla 2.20), el SAPO-5 resultó inactivo, lo que sugiere una muy rápida desactivación causada por el taponamiento de los poros con moléculas de alto peso molecular. Sin embargo en los SAPO de tamaño de poro medio (SAPO-11 y SAPO-31) se obtienen altas actividades de oligomerización con una buena selectividad a productos líquidos (C_5^+), con presencia de muy pequeñas cantidades de aromáticos y mínima formación de productos gaseosos. La zeolita LZ-105 tiene altas conversiones de propileno, sin embargo la selectividad a productos líquidos fue considerablemente menor con significativas cantidades de parafinas ligeras (propano, butano) en el producto gaseoso, así como un alto contenido en aromáticos. Los resultados demuestran la relación entre la fuerza de la acidez de los tamices moleculares y la aromaticidad del producto formado en reacciones de transferencia de hidrógeno:



Los tamices moleculares SAPO-11 y 31 son claramente más débiles en cuanto a la acidez que la zeolita LZ-105 teniendo por lo tanto una transferencia de hidrógeno significativamente menor, permitiendo una mayor selectividad a productos líquidos olefínicos.

TABLA 2.20.

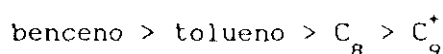
Oligomerización de propileno con tamices moleculares SAPO

	SAPO-5	SAPO-11	SAPO-31	LZ-105
CONVERSION (%)	0	86,3	76,2	81,6
SELECTIVIDAD C_5^+ (%)	—	77,0	82,7	37,2

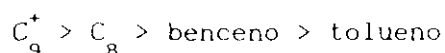
v) *Actividad catalítica en reacciones de conversión de alcoholes a aromáticos*

La conversión de metanol y etanol a hidrocarburos (Choudhary y col., 1987) y la concentración de aromáticos en los hidrocarburos formados sobre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a 673 K es función del número de impulsos inyectados al reactor. La conversión en ambas reacciones es próxima al 100% pero disminuye al aumentar el número de impulsos (de forma más pronunciada en la conversión de metanol). Asimismo, se aprecia cómo la formación de aromáticos en la conversión de metanol disminuye más rápidamente que en la de etanol al incrementarse el número de impulsos.

La distribución de productos aromáticos formados a partir de metanol durante el primer impulso es:



y para el etanol:



2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia de las familias de los aluminofosfatos y sus derivados (silicoaluminofosfatos, metalaluminofosfatos etc.) en el campo de los tamices moleculares.

Aprovechando la experiencia adquirida en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas en el campo de la síntesis de zeolitas (Costa y col., 1979; 1980(a); 1980(b); 1987; 1988; De Lucas y col., 1992), se consideró de gran interés investigar la síntesis de tamices moleculares aluminofosfatos y sus derivados. Para ello se abordó el estudio de los aluminofosfatos denominados: $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y VPI-5 de estructura primaria similar (Smith, 1988) y diferente tamaño de poro (8 y 13 Å), así como del $\text{AlPO}_4\text{-20}$, aluminofosfato de tamaño de poro pequeño (3 Å).

A tal fin, se planteó un programa de investigación con las siguientes etapas:

1. Puesta a punto de una instalación experimental de laboratorio que permita llevar a cabo la síntesis de dichos tamices moleculares.
2. Puesta a punto de las técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas de los productos de reacción:
 - Determinación de las fases sólidas cristalinas y su cristalinidad: difracción de rayos X (DRX).
 - Distribución de los tamaños de partículas: Coulter Counter.
 - Morfología y tamaños de cristales: microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - Análisis químico de los sólidos: microanálisis por rayos X acoplado a SEM.
 - Análisis termogravimétricos: termobalanza analítica.
 - Parámetros de adsorción/difusión: Test cromatográfico de adsorción.
 - Espectroscopía infrarroja.

3. Selección de la naturaleza de los reaccionantes y promotores de síntesis, así como del procedimiento de preparación de los geles de partida y del tratamiento final más adecuado para los productos de reacción.
4. Estudio de la influencia de las variables controlables:
 - Composición del gel final, expresada mediante las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 , promotor/ Al_2O_3 , H_2O/Al_2O_3 y SiO_2/Al_2O_3 .
 - Temperatura de cristalización, T_c .
 - Velocidad de agitación, N_c .
5. Optimación de las variables controlables de síntesis.
6. Estudio cinético.
7. Caracterización de los productos de reacción obtenidos.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Los experimentos de síntesis de aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos se han llevado a cabo en dos tipos de reactores discontinuos:

- Reactores sin agitación
- Reactor con agitación (autoclave)

3.1. REACTORES SIN AGITACION

Son recipientes cilíndricos de 12,5 cm³ de capacidad, contruídos en acero inoxidable y forrados interiormente con un recipiente de TEFLON, que se cierran herméticamente mediante una tapa roscada también de acero inoxidable, con junta de cierre de TEFLON.

Estos recipientes se introducen en una mufla a temperatura constante durante el tiempo de reacción.

3.2. REACTOR CON AGITACION (AUTOCLAVE)

El autoclave, fabricado por *Autoclave Engineers* modelo EZE-SEAL modificado (Figura 3.1), consta de tres partes:

- Sistema de reacción
- Sistema de agitación y control de la velocidad
- Sistema de calefacción y control de la temperatura

3.2.1. SISTEMA DE REACCION

Está formado por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable y 1000 cm³ de capacidad, forrado interiormente por un vaso también cilíndrico de

TEFLON. El recipiente de reacción se fija a la cabeza del reactor (Figuras 3.1 y 3.2.a) mediante un collarín metálico provisto de seis tornillos de cabeza hexagonal, tipo ALLEN. Para asegurar la estanqueidad del recipiente de reacción se coloca una junta de anillo, tipo doble-delta, entre el recipiente y la cabeza del reactor (Figura 3.2.b).

La cabeza del reactor está provista de una funda metálica estanca, en cuyo centro se aloja el eje del agitador. Asimismo, posee siete bocas metálicas adicionales, con las siguientes funciones:

Boca n° 1: Comunica con una funda de acero inoxidable en el interior del recipiente del reactor, donde se aloja el termopar tipo K (Chromel-Alumel), medidor de la temperatura de cristalización, conectado a un indicador digital de temperatura.

Boca n° 2: Dispositivo de toma de muestras, conectado a una válvula de bola.

Boca n° 3: Dispositivo de medida de la presión, provisto de un manómetro metálico indicador de la presión en el intervalo de 0 a 5000 p.s.i. Asimismo se encuentra acoplado a una válvula de aguja, utilizada como venteo del reactor.

Boca n° 4: Conectada a una cabeza de seguridad, provista de disco de ruptura calibrado a una presión de 50 Kg/cm².

Bocas n° 5 a 7: Bocas suplementarias para conexión de otros accesorios o dispositivos acoplados al sistema de reacción.

3.2.2. SISTEMA DE AGITACION Y CONTROL DE LA VELOCIDAD

Consta de un motor de corriente continua, de 0,5 C.V. de potencia máxima que está conectado mediante una correa de transmisión a un sistema de accionamiento magnético que hace girar un agitador de turbina en el interior del recipiente de reacción.

La velocidad de agitación se mide mediante un dispositivo tipo tacómetro conectado a un controlador que a su vez actúa sobre el motor y que puede variarse en el intervalo de 0 a 3500 r.p.m.

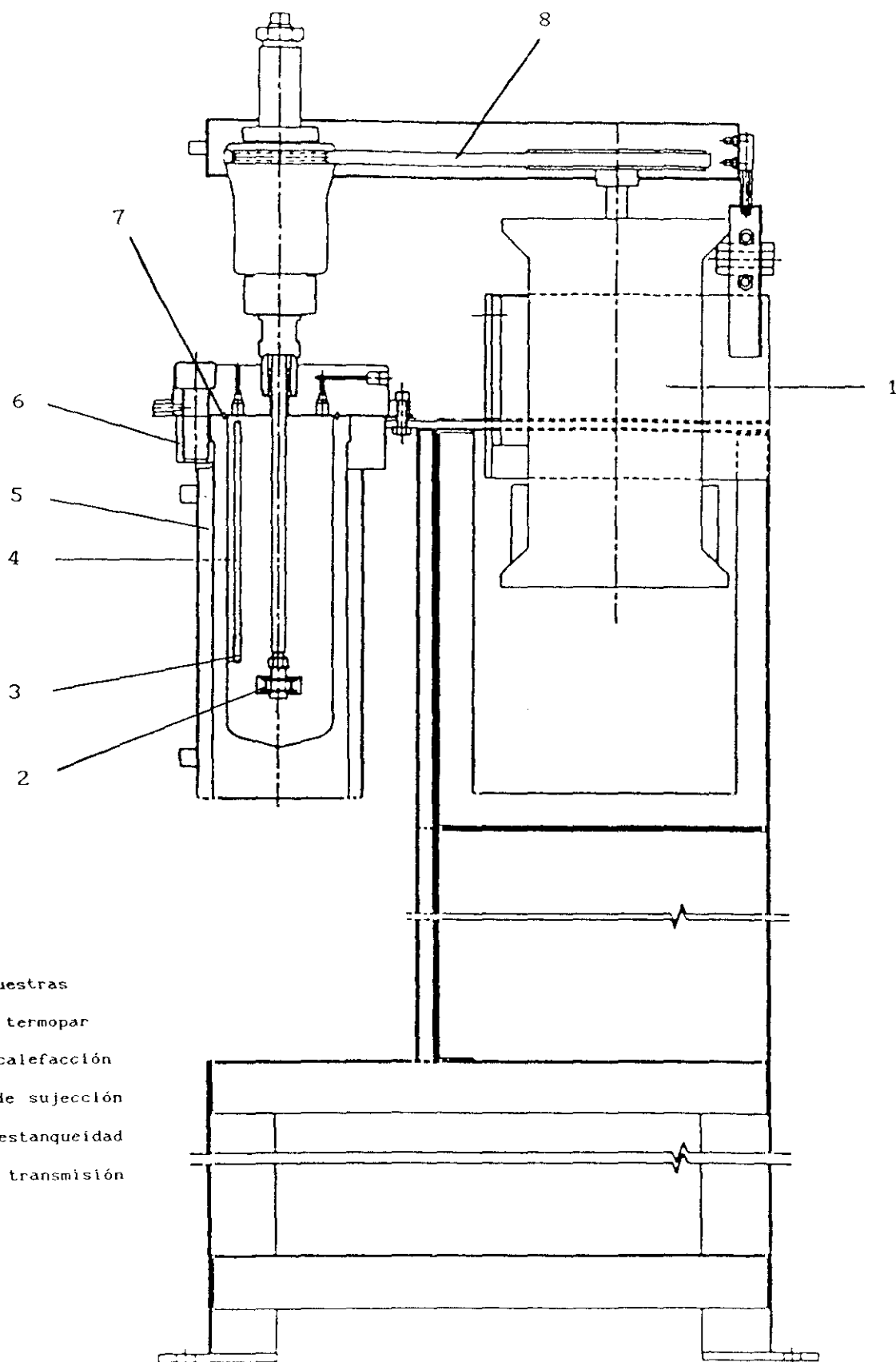
3.2.3. SISTEMA DE CALEFACCION Y CONTROL DE LA TEMPERATURA

Está constituido por un horno eléctrico cilíndrico de acero inoxidable, provisto de una resistencia de tipo cerámico con una potencia máxima de 2000 w, capaz de alcanzar temperaturas en el rango entre 20 y 540°C.

La medida y control de la temperatura del horno se realiza mediante un termopar tipo K (Chromel-Alumel), conectado a un controlador de temperatura tipo modular, de acción proporcional, que permite mantener la temperatura del reactor con oscilaciones inferiores a $\pm 1^\circ\text{C}$ alrededor de la temperatura de consigna.

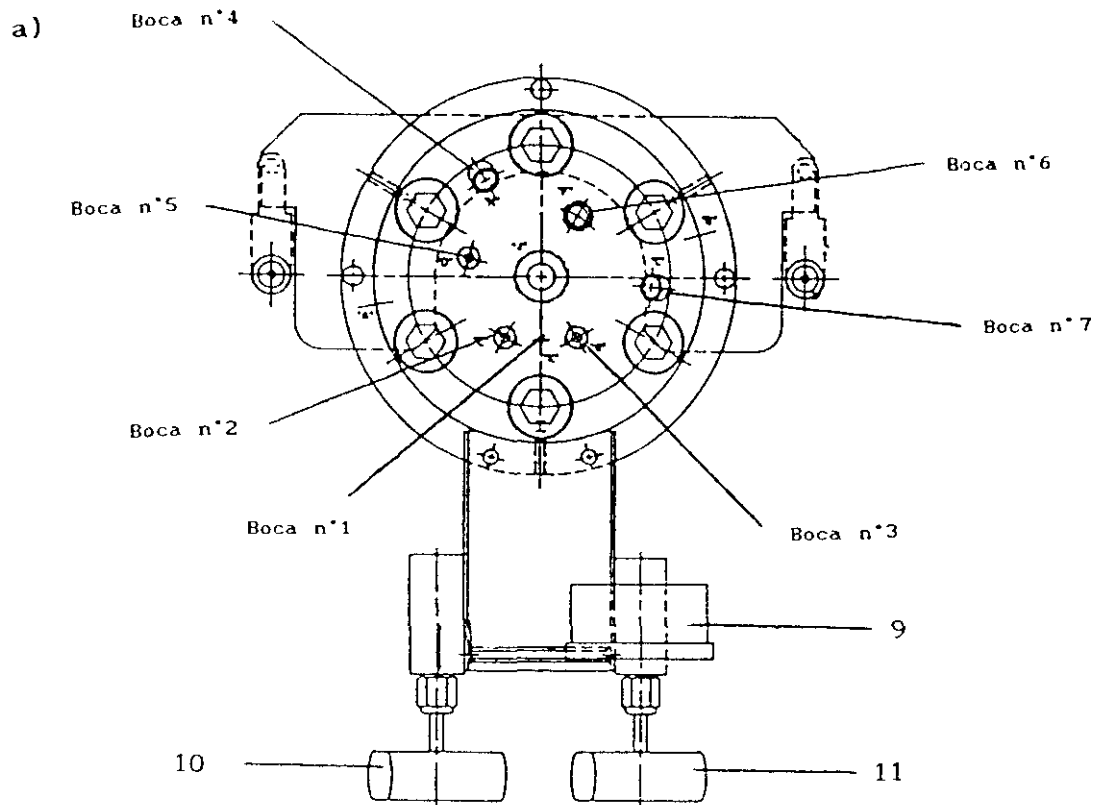
3.3. EQUIPOS DE CARACTERIZACION

En el apartado 4.4. se describen los equipos de difracción de rayos X, determinación de tamaños de partícula Coulter Counter, microscopía electrónica de barrido, microanálisis por rayos X, cromatografía de gases, termobalanza analítica y espectroscopía infrarroja utilizados en la caracterización de los sólidos sintetizados.



1. Motor
2. Agitador
3. Toma de muestras
4. Vaina del termopar
5. Horno de calefacción
6. Collarín de sujección
7. Junta de estanqueidad
8. Correa de transmisión

FIGURA 3.1. Esquema del autoclave.



9. Manómetro

10. Válvula de toma de muestra

11. Válvula de venteo

b)

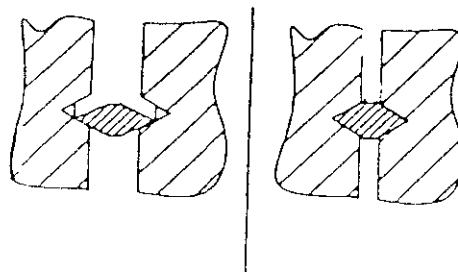


FIGURA 3.2. a) Cabeza del autoclave. b) Junta de estanqueidad.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

Se utilizaron los siguientes productos:

1. Gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Pureza superior al 99,6 % (RIESGO).
2. Pseudoboemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Catapal B). Pureza superior al 99,5 % (VISTA).
3. Isopropóxido de aluminio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$). Pureza superior al 98% (FLUKA).
4. Aluminato sódico (NaAlO_2). Pureza superior al 99 % (PROBUS).
5. Sulfato de aluminio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Pureza superior al 99 % (RECTAPUR).
6. Acido ortofosfórico (H_3PO_4) 85% (PANREAC).
7. Agua destilada (H_2O).
8. Trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Pureza superior al 99% (MERCK).
9. Tripropilamina ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$). Pureza superior al 98 % (RIEDEL DE HAEN).
10. Dibutilamina ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$). Pureza superior al 99 % (FLUKA).
11. Diisopropilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Pureza superior al 98 % (FLUKA).
12. Dipropilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Pureza superior al 99 % (MERCK).
13. Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$). Pureza superior al 99 % (PANREAC).
14. Hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Pureza superior al 97 % (FLUKA).
15. Bromuro de tetrabutilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$). Pureza superior al 98 % (FLUKA).
16. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). 96% v/v. (RIESGO).
17. Isopentanol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$). Pureza superior al 99 % (PANREAC).
18. Cloruro sódico (NaCl). Pureza superior al 99 % (PANREAC).
19. Acido nítrico (NO_3H) 60 % (PANREAC).
20. Sosa Caustica (NaOH). Pureza superior al 99 % (D'HEMIO).
21. Sílice precipitada (SiO_2). Pureza superior al 95 % (INDUSTRIAS QUIMICAS DEL EBRO).

22. Sílice pirogénica (SiO_2 - CAB-O-SIL M-5). Pureza superior al 99 % (BDH).
23. Benceno (C_6H_6). Pureza superior al 99% (PANREAC).
24. Ciclohexeno (C_6H_{10}). Pureza superior al 99% (MERCK).
25. Orto-xileno (C_8H_{10}). Pureza superior al 99% (PANREAC).
26. Meta-xileno (C_8H_{10}). Pureza superior al 99% (PANREAC).
27. Para-xileno (C_8H_{10}). Pureza superior al 99% (PANREAC).
28. n-butano (C_4H_{10}). Envasado en botella de acero a una presión de $4 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pureza superior al 99,5% (LIQUID CARBONIC).
29. Helio (He). Envasado en botella de acero a una presión de $200 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pureza superior al 99,998% (LIQUID CARBONIC).
30. Hidrógeno (H_2). Envasado en botella de acero a una presión de $200 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pureza superior al 99,995% (SEO).
31. Monóxido de carbono (CO). Envasado en botella de acero a una presión de $200 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pureza superior al 99% (ARGON).
32. Aire. Envasado en botella de acero a una presión de $200 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (SEO).
33. Nitrato de hierro nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Pureza superior al 98% (RHONE-POULENC).

4.2. PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

Los parámetros característicos de cada experimento son:

- Naturaleza de los reaccionantes y del promotor
- Composición del gel de partida, expresada mediante las relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Promotor/ Al_2O_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Procedimiento de formación del gel
- Temperatura, velocidad de agitación y tiempo de cristalización

En los experimentos previos se seleccionó la naturaleza de los reaccionantes y del promotor, así como el procedimiento operativo para la formación del gel, por lo que se han variado a lo largo de la experimentación los siguientes parámetros:

- Composición del gel de partida, expresada mediante las relaciones molares: P_2O_5/Al_2O_3 , Promotor/ Al_2O_3 , H_2O/Al_2O_3 en todos los experimentos y la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en los experimentos de síntesis de SAPO-5 y SAPO-20.
- Temperatura de cristalización
- Velocidad de agitación
- Tiempo de cristalización

4.3. DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

La síntesis de los tamices moleculares $AlPO_4$ y SAPO estudiados se llevó a cabo de acuerdo a la secuencia de etapas siguiente (Figura 4.1):

- Preparación del gel
- Cristalización
- Tratamiento final de las muestras y/o del producto de reacción

4.3.1. PREPARACION DEL GEL

- $AlPO_4$ -5 y SAPO-5

Se mezcla el ácido ortofosfórico con el agua requerida y se mantiene en agitación durante 1 minuto para posteriormente añadir la gibsita. Dicha mezcla se agita a temperatura ambiente durante un tiempo superior a 45 minutos. La mezcla resultante constituye el *gel ácido*. A continuación se adiciona al gel ácido la cantidad especificada de promotor y en el caso del SAPO-5 la sílice precipitada, agitándose vigorosamente durante 15 minutos. La mezcla resultante constituye el *gel final*.

- VPI-5

Se mezcla la gibsita con las dos terceras partes del agua requerida y se mantiene en agitación durante 1 minuto obteniéndose la mezcla I. Se mezcla separadamente el ácido ortofosfórico con el resto del agua necesaria, formándose la mezcla II. A continuación se adiciona la mezcla II

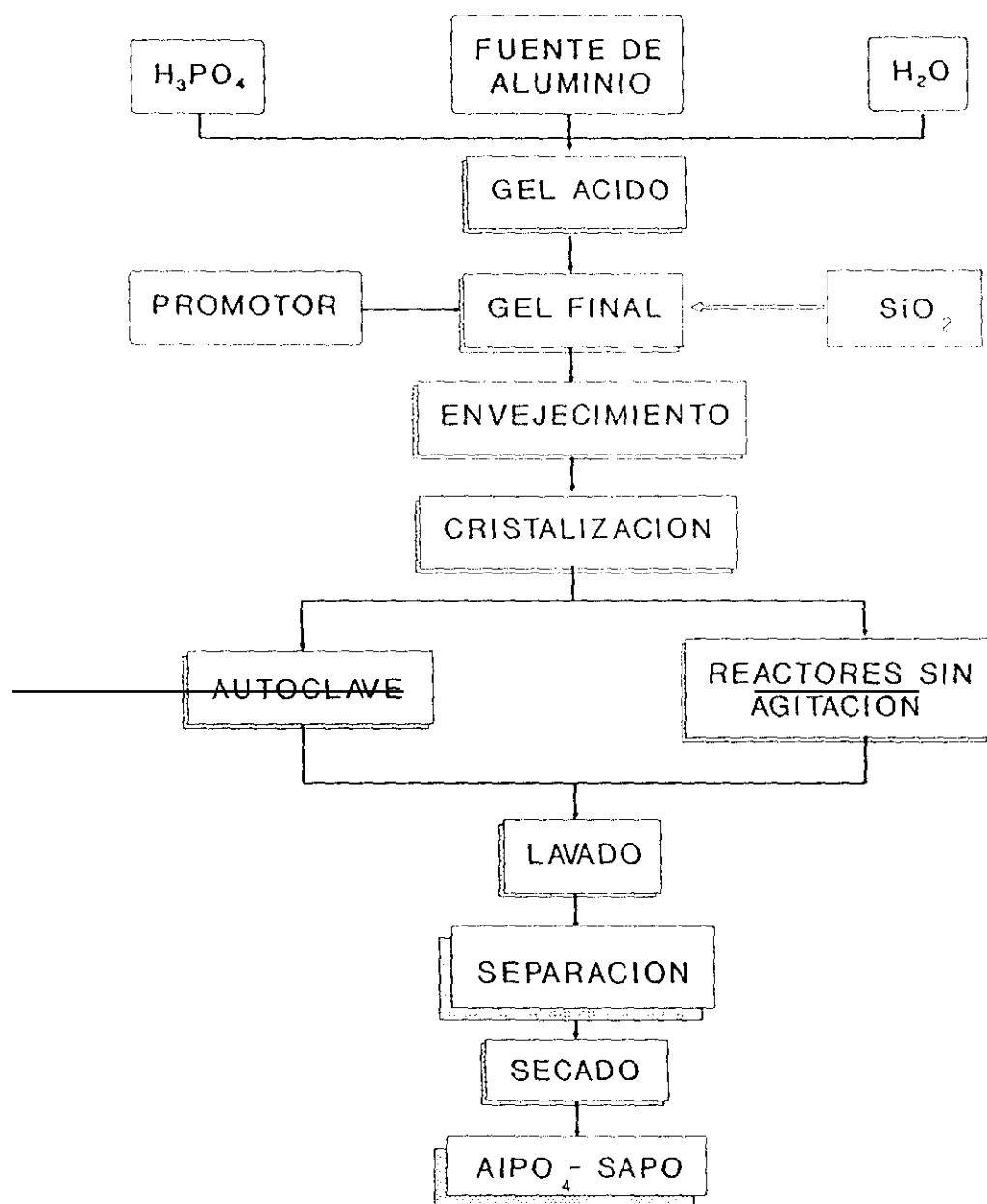


FIGURA 4.1. Secuencia de etapas en la síntesis de los aluminofosfatos.

a la mezcla I y se agita vigorosamente durante el tiempo requerido, siendo este siempre superior a 1,5 horas, período en el cual se estabiliza el pH. La mezcla resultante constituye el *gel ácido*. Finalmente se adiciona al gel ácido la cantidad especificada de promotor y se agita vigorosamente durante un tiempo no inferior a 1,5 horas. La mezcla así formada o *gel final* se mantiene a temperatura ambiente sin agitación durante un cierto tiempo (período de envejecimiento).

- $AlPO_4$ -20

Se mezcla el ácido ortofosfórico con el 40 % del agua requerido y se mantiene en agitación durante 1 minuto para posteriormente añadir la gibsita. Dicha mezcla se agita a temperatura ambiente durante un tiempo superior a 1 hora. La mezcla resultante constituye el *gel ácido*. Por otro lado el promotor se disuelve en el resto del agua necesario. Tras disolverse se añade sobre el gel ácido y se agita vigorosamente durante al menos 1 hora. La mezcla resultante constituye el *gel final*.

4.3.2. CRISTALIZACION

- Reactores sin agitación

Se introduce el gel final en los reactores sin agitación de 12,5 cm³ de capacidad, cerrándolos herméticamente y se mantienen en una mufla a temperatura constante durante el tiempo requerido. Finalizada la reacción se extraen los reactores de la mufla y enfrían, sumergiéndolos en un baño de agua.

- Autoclave

Se introduce el gel en el interior del reactor, y se cierra herméticamente. Se acciona el dispositivo de agitación a la velocidad requerida y se calienta hasta la temperatura de reacción deseada, manteniéndose posteriormente de forma isoterma. Mediante el dispositivo de toma de muestras se extraen muestras periódicamente, cuyo volumen no exceda los 10 ml. Una vez finalizado el experimento se paran los sistemas de

agitación y calefacción, se quita el horno y se enfría el reactor lo más rápidamente posible.

4.3.3. TRATAMIENTO FINAL DE LAS MUESTRAS Y/O DEL PRODUCTO DE REACCION

- $AlPO_4$ -5, SAPO-5

Las muestras y/o el producto final de la cristalización se filtran a vacío sobre una placa porosa, separándose el sólido de las aguas madres de reacción. El sólido se lava repetidas veces con agua destilada y se seca en una estufa a 100°C durante 24 horas.

- VPI-5

Las muestras y/o el producto final de la cristalización se mezcla con agua destilada y se deja sedimentar el sólido, eliminando el líquido sobrenadante. Esta operación se repite hasta total eliminación de las aguas madres. El sólido sedimentado se filtra a vacío sobre una placa porosa y se seca en aire a temperatura ambiente.

- $AlPO_4$ -20

Las muestras y/o el producto final de la cristalización se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos, a fin de separar el sólido obtenido de las aguas madres. Para realizar posteriormente el lavado del sólido, éste se suspende en agua destilada y se vuelve a centrifugar. Finalmente, el sólido recogido se seca en estufa a 100 °C.

Una vez secos, los sólidos se pulverizan y clasifican para su posterior análisis y caracterización.

En el apartado 9.2. del Apéndice se especifican los cálculos de un experimento completo, tomado a modo de ejemplo.

4.4. ANALISIS Y CARACTERIZACION

- CRISTALINIDAD

La identificación y la determinación del grado de cristalinidad de los diferentes AlPO_4 , SAPO sintetizados, así como de las impurezas cristalinas presentes se realizó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de muestras en polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX 810 provisto de contador de centelleo y cristal analizador de NaF. La radiación utilizada fue de CuK_α ($\lambda \approx 1,54041 \text{ \AA}$) con filtro de Ni. Este difractómetro se encuentra conectado a un sistema DACO-MP V2.1 para control, registro y grabación del análisis.

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras se han utilizado las siguientes condiciones:

- Voltaje= 40 Kv
- Intensidad= 19 mA
- Rendijas: I, II y III= 1° ; IV= $0,15^\circ$
- Sensibilidad= $4 \cdot 10^3 \text{ impulsos} \cdot \text{s}^{-1}$
- Tamaño de paso= $0,083^\circ$
- Constante de tiempo= 1 s
- Velocidad del goniómetro= $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$
- Velocidad del registro= $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$
- Escala del eje X= $2^\circ \cdot \text{cm}^{-1}$
- Escala del eje Y= $150 \text{ impulsos} \cdot \text{cm}^{-1}$

En el proceso de identificación de las fases cristalinas presentes se compararon los difractogramas de los productos obtenidos con los distintos patrones de difracción (Apéndice, apartado 9.1.).

El grado de cristalinidad de las muestras se determinó como cociente entre la suma de las intensidades de los picos del sólido analizado dividido por la suma de las intensidades de los picos de una muestra patrón tomada como referencia. Este método es correcto si el tamaño de los cristales del sólido analizado es mayor de $0,3 \mu\text{m}$ (Szostak, 1989), condición que se cumplió en todos los casos examinados. Como muestra patrón de los sólidos no comercializados se tomaron aquellas que coincidiendo sus

patrones de difracción de rayos X con los existentes en la bibliografía, tuvieran intensidades de difracción máximas. En la Figura 4.2, a modo de ejemplo, se presenta el análisis de una muestra de AlPO_4 -5 comparada con la muestra patrón, así como la cristalinidad calculada.

- DISTRIBUCION DE TAMAÑOS Y TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA

El tamaño medio y la distribución de tamaños de partícula de los sólidos sintetizados se ha determinado mediante un Coulter Counter modelo ZM conectado a un analizador de distribuciones de tamaños, modelo CHANNELYZER 256.

El contador Coulter Counter determina el número y tamaño de las partículas suspendidas en un electrolito acuoso isotónico, determinando la corriente eléctrica que circula entre dos electrodos sumergidos en dicho electrolito. Entre estos dos electrodos existen una pequeña abertura a través de la cual, mediante una bomba de vacío, se hacen circular las partículas sólidas en suspensión. El paso de partículas a través de dicho orificio provoca una variación de resistencia eléctrica, produciendo impulsos eléctricos de corta duración y de magnitud proporcional al volumen de la partícula. Los impulsos eléctricos son amplificados, contados y analizados electrónicamente en el Channelyzer, presentándolos en forma de curva de distribución de tamaños.

Este método de análisis asume forma esféricas de las partículas, por lo que los resultados se expresan en función de sus diámetros equivalentes y es válido siempre que se utilice un número suficientemente elevado de partículas, a fin de asegurar que el promedio de tamaños es estadísticamente aceptable.

De acuerdo con las características de las muestras a analizar se fijaron los siguientes parámetros:

- Diámetro del orificio de paso= 50 μm
- Intensidad de corriente= 1500 μA
- Atenuación= 4 a 64

- Ganancia= 2
- Número de canales= 128
- Constante de calibración= 6,2256
- Electrolito acuoso: ISOTON II Coulter Electronic Ltd.; solución acuosa filtrada con 1 % de salinidad.

En la Figura 4.3 se ha representado la distribución de tamaños de partículas para una muestra de AlPO_4 -5, en forma de tanto por ciento en número de cristales frente al diámetro equivalente (μm) de los mismos, recogiendo asimismo el valor del diámetro equivalente medio calculado a partir de la distribución de tamaños obtenida.

- MORFOLOGIA DE CRISTALES

La determinación de la morfología de los cristales de los distintos AlPO_4 y SAPO sintetizados, así como de las impurezas presentes en los productos de reacción se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en un microscopio electrónico JEOL, modelo JSM-6400, con un poder de resolución de 35 Å y un potencial acelerador de 20 Kv que permite realizar microfotografías de los sólidos analizados.

Las muestras en polvo se suspendieron en acetona y se disgregaron en un baño de ultrasonidos. Una vez disgregadas las muestras sólidas se depositaron sobre un portaobjetos de vidrio, pegado a su vez a un placa de latón mediante pegamento de grafito. Dado el carácter aislante del material y para hacer factible la conducción electrónica, las muestras se metalizaron a vacío con polvo de oro durante tres minutos.

Las condiciones específicas utilizadas para la realización de los análisis fueron:

- Corriente de emisión del filamento de wolframio= 110 μA
- Potencial acelerador= 20 Kv
- Incidencia: Normal a la muestra
- Detector: Evehart-Hornley para electrones secundarios

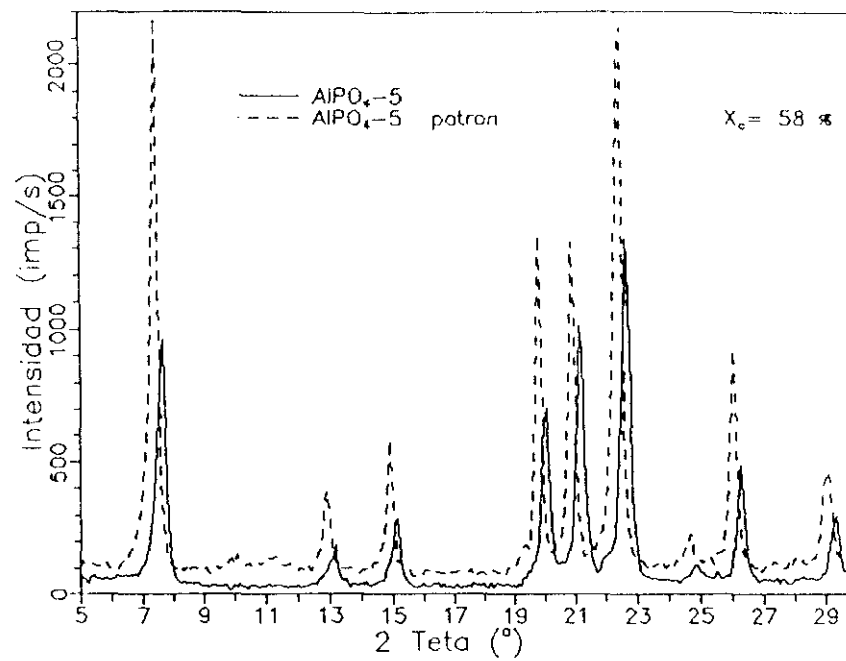


FIGURA 4.2. Análisis de cristalinidad por DRX.

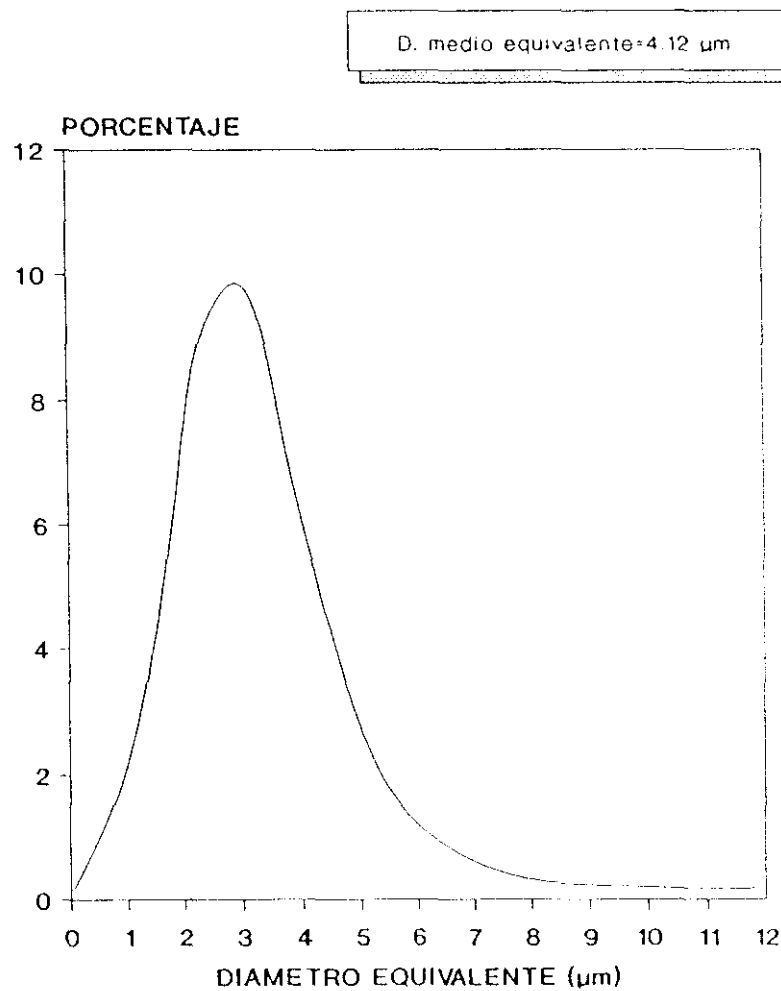


FIGURA 4.3. Análisis de distribución de tamaños de partícula.

- CONTENIDO EN FOSFORO, ALUMINIO Y SILICIO

El contenido en los elementos que forman la estructura cristalina del sólido se realizó mediante una microsonda electrónica analizadora de rayos X, modelo LINK ANALYTICAL EXL Pentaflet 6210 acoplada al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 138 ev a $5,9 \cdot 10^3$ ev y un área de detector de 10 mm. En la Figura 4.4 se presenta, a modo de ejemplo, un análisis de una muestra de AlPO_4 -5.

- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de infrarrojos de los tamices moleculares se realizaron en un sistema NICOLET 510P FT-IR, examinándose la región espectral comprendida en el intervalo $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. Para ello el sólido (sin calcinar) se empastilló con un 99% en peso de KBr, a una presión de $10 \text{ Kg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

- TERMOGRAVIMETRIAS

Los análisis termogravimétricos (TG y DTG) de los tamices sintetizados en este estudio se realizaron en una termobalanza METTLER modelo 3000, utilizando las siguientes condiciones:

- Caudal de gas: $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- Intervalo de temperatura de calefacción: $25 - 700^\circ\text{C}$
- Velocidad de calefacción: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

Dichos análisis se llevaron a cabo tanto en atmósfera oxidante (aire) como inerte (nitrógeno).

- PARAMETROS DE ADSORCION/DIFUSION

La determinación de los parámetros de adsorción/difusión se realizó mediante el test cromatográfico de adsorción. El fundamento del mismo, así como el procedimiento y las condiciones de operación empleadas se describen con detalle en el apartado 9.6. del apéndice.

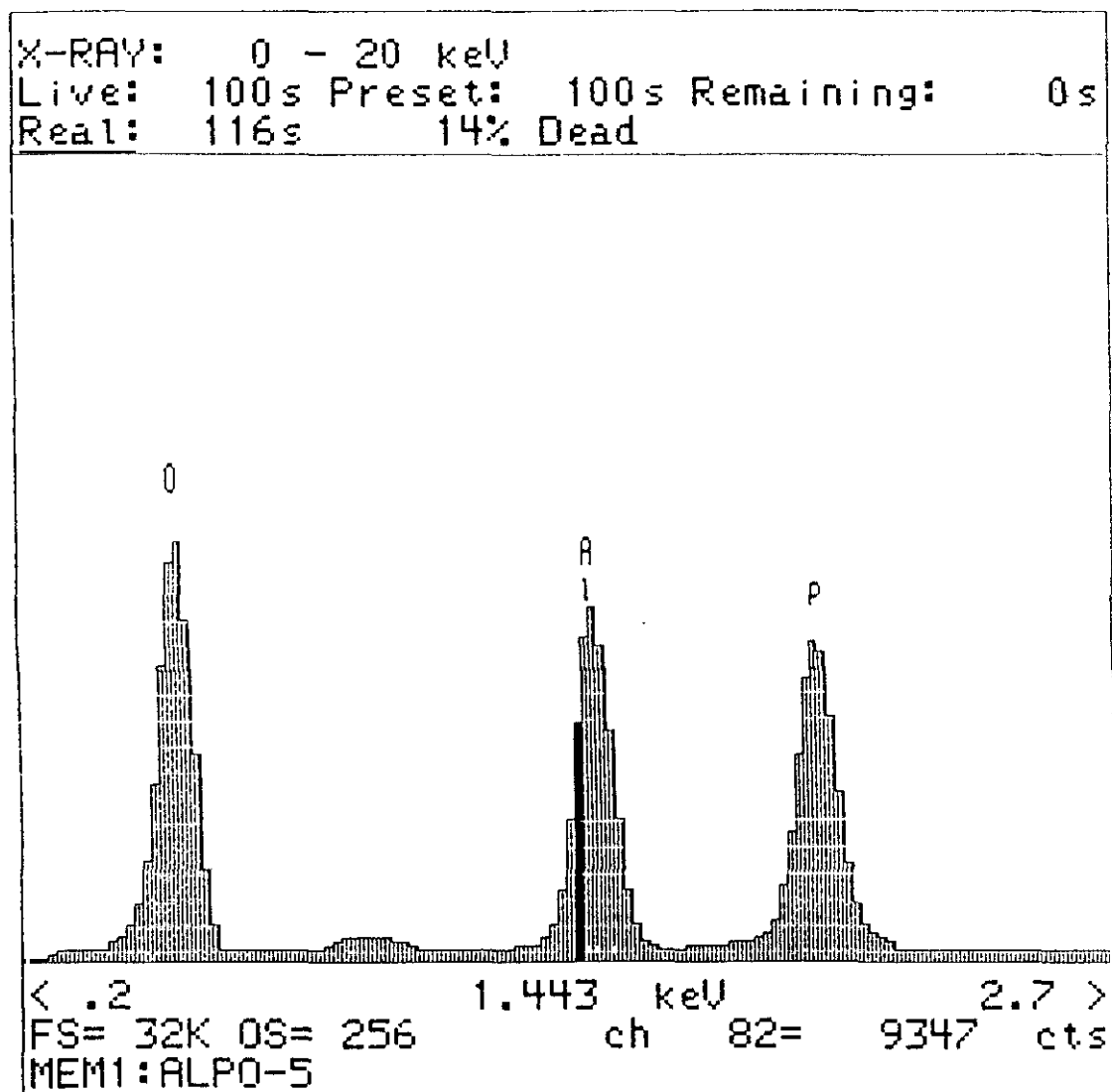


FIGURA 4.4. Análisis químico de los cristales mediante microsonda.

5. RESULTADOS

En la presentación de los resultados experimentales obtenidos se utilizan los siguientes conceptos:

- *Cristalinidad (X_c)*: Tanto por ciento en peso de la fase cristalina deseada, en el sólido obtenido.
- *Gel ácido*: Mezcla de los componentes fuente de aluminio, ácido ortofosfórico y agua.
- *Gel final*: Mezcla del gel ácido con el promotor de cristalización y en su caso con la fuente de silicio.
- *Período de envejecimiento del gel ácido*: Tiempo transcurrido sin agitación desde la formación del gel ácido hasta la adición del promotor de cristalización.
- *Período de envejecimiento del gel final*: Tiempo transcurrido sin agitación desde la formación del gel final hasta el comienzo de la reacción.
- *Período de nucleación (t_n)*: Tiempo transcurrido desde el comienzo de la reacción hasta alcanzar una cristalinidad $X_c = 5\%$
- *Período de crecimiento (t_{cr})*: Tiempo transcurrido desde el final del período de nucleación hasta el correspondiente a la máxima cristalinidad.
- *Período de cristalización (t_c)*: Tiempo total de cristalización o reacción, suma de los de nucleación y crecimiento.

- *Diámetro medio equivalente* ($\bar{D}_p$): Valor medio numérico de los diámetros que tendrían las esferas de igual volumen a las partículas del sólido sintetizado.

5.1. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO $AlPO_4$ -5

5.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

i) Selección de la fuente de aluminio

Se ensayaron cinco fuentes de aluminio:

- pseudoboemita
- isopropóxido de aluminio
- gibsita
- aluminato sódico
- sulfato de aluminio hidratado

Con ellas se realizó una serie de seis experimentos utilizando trietilamina como promotor de cristalización. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.1.

ii) Selección del promotor

Para estudiar la influencia de la naturaleza del promotor se emplearon siete compuestos orgánicos (cuatro aminas, una alcoholamina y dos alcoholes):

- Trietilamina
- Tripropilamina
- Dibutilamina
- Diisopropilamina
- Trietanolamina

- Etanol
- Isopentanol

Con ellos se efectuaron nueve experimentos, utilizando el isopropóxido de aluminio como fuente de aluminio, mostrándose las condiciones y resultados de dichos ensayos en la Tabla 5.2.

iii) Selección del procedimiento de preparación de los geles

a) Temperatura

Para estudiar la influencia de la temperatura en la formación de los geles ácido y final se realizaron seis experimentos a temperaturas de formación de los geles en el intervalo de 25 a 75°C, mostrándose las condiciones y resultados de dichos ensayos en la Tabla 5.3.

b) Tiempo de agitación y envejecimiento

Se realizaron cinco experimentos con gibsita como fuente de aluminio y trietilamina como promotor en los que se variaron los tiempos de agitación de los geles ácido y final en el intervalo de 15 a 270 minutos. Las condiciones de operación utilizadas y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.4.

Asimismo, se estudió la influencia del envejecimiento de los geles ácido y final en el intervalo de 0 a 96 horas.

c) pH del gel y presencia de cationes

Se han realizado ocho experimentos variando el pH del gel ácido o del gel final, bien mediante la adición de sustancias modificadoras del pH (NO_3H , NaOH , $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), bien mediante la variación de la proporción de P_2O_5 o de promotor. Asimismo, se realizó un experimento añadiendo NaCl al

gel final con el fin de comprobar la influencia de la presencia de iones en el medio de reacción. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.5.

5.1.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES CONTROLABLES

i) Composición del gel final

a) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

Se llevaron a cabo dos series de experimentos con valores de la relación molar Et_3N/Al_2O_3 de 1,00 y 1,50 respectivamente, variando la razón molar P_2O_5/Al_2O_3 entre 0,80 y 1,75, y tres experimentos cinéticos para tres relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 de 1,05, 1,15, y 1,25 en los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización. Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.6 y 5.7, y 5.8 a 5.10 respectivamente.

b) Relación molar Et_3N/Al_2O_3

Para determinar la influencia de la proporción de trietilamina respecto a la cantidad de alúmina presente en el gel de reacción, se realizaron ocho experimentos con unos valores de la relación molar Et_3N/Al_2O_3 en el intervalo de 0,75 a 6,00. Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.11.

Asimismo, se realizaron tres experimentos cinéticos para tres relaciones molares Et_3N/Al_2O_3 de 1,30, 1,60 y 1,90 en los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización. Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.9, 5.12 y 5.13.

c) Relación molar H_2O/Al_2O_3

Para estudiar la influencia de esta relación molar se realizaron dos series de experimentos con diferentes relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 y Et_3N/Al_2O_3 .

En la primera serie se varió la relación molar H_2O/Al_2O_3 en el intervalo de 25 a 100 para geles con composición $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,00$; $Et_3N/Al_2O_3 = 1,00$. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.14.

En la segunda serie de experimentos se varió la relación molar H_2O/Al_2O_3 en el intervalo de 25 a 300 para geles con composición $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,30$; $Et_3N/Al_2O_3 = 1,50$. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.15.

Finalmente, se realizaron tres experimentos cinéticos para tres relaciones molares H_2O/Al_2O_3 de 35, 50 y 75 en los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización. Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.9, 5.16 y 5.17.

ii) *Temperatura de cristalización, T_c*

Se realizaron tres experimentos cinéticos a 170, 180 y 190°C en los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización.

Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.9, 5.18 y 5.19.

iii) *Velocidad de agitación, N_c*

Para determinar la influencia de esta variable en la cristalización del $AlPO_4$ -5 se realizaron tres ensayos cinéticos a 0, 400 y 800 r.p.m. en

los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización. Las condiciones de operación de dichos ensayos y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.9, 5.20 y 5.21.

iv) Siembra

Para determinar la influencia de la presencia en el gel final de cristales de AlPO_4 -5 sintetizados previamente se realizaron dos ensayos cinéticos con 0 y 10% de siembra inicial en los que se analizó la variación de la cristalinidad y el diámetro medio equivalente con el tiempo de cristalización. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.9 y 5.22.

v) Incorporación de silicio: síntesis de SAPO-5

a) Selección de la fuente de silicio

Se ensayaron dos fuentes de silicio:

- Silice pirogénica
- Sílice precipitada

realizándose una serie de experimentos utilizando trietilamina como promotor de cristalización. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.23.

b) Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se llevaron a cabo nueve experimentos variando dicha relación en el intervalo de 0,10 a 3,00. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.24.

5.1.3. OPTIMACION DE LA COMPOSICION DEL GEL Y TEMPERATURA DE CRISTALIZACION

Con el fin de optimizar la cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ obtenido como producto de síntesis se realizó un diseño factorial de experimentos.

i) Diseño factorial puro

Se realizaron un total de veinte experimentos variando la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,00 - 1,50), la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,00 - 2,00), la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (50 - 100) y la temperatura de cristalización (160°C - 200°C). Los resultados obtenidos, junto con las condiciones de operación se presentan en la Tabla 5.25.

ii) Diseño factorial compuesto

Como ampliación al diseño factorial puro se realizaron un total de ocho experimentos variando la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,75 - 1,75), la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,50 - 2,50), la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (25 - 125) y la temperatura de cristalización (140°C - 220°C). Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.26.

iii) Comprobación del óptimo

Con el fin de comprobar la bondad de la superficie de respuesta calculada se realizaron cuatro experimentos en la zona óptima de síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Las condiciones de operación y los resultados alcanzados se presentan en la Tabla 5.27.

5.2. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO VPI-5

5.2.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL

i) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

Se llevaron a cabo cuatro experimentos con valores de esta relación comprendidos entre 0,80 y 1,50. Los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación de dichos ensayos se resumen en las Tablas 5.28 a 5.31.

ii) Relación molar Pr_2NH/Al_2O_3

Para determinar la influencia de la proporción de dipropilamina, respecto a la cantidad de alúmina presente en el gel de reacción, se realizaron cuatro experimentos con unos valores de dicha relación comprendidos entre 0,80 y 1,50. Los resultados obtenidos y las condiciones de operación se muestran en las Tablas 5.28 y 5.32 a 5.34.

Asimismo, se realizó un experimento complementario en el que se aumentaron simultáneamente las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 y Pr_2NH/Al_2O_3 con el fin de comprobar su efecto sobre la cristalización del VPI-5. Los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.35.

iii) Relación molar H_2O/Al_2O_3

Para estudiar la influencia de esta relación en la cristalización del VPI-5 se realizaron cuatro experimentos, en los cuales se variaron dicha relación molar en el intervalo entre 35 y 45, mostrándose los resultados en las Tablas 5.28 y 5.36 a 5.38.

Finalmente, a la vista de las influencias observadas al variar las distintas relaciones molares que definen la composición del gel final, se realizó un experimento adicional en el que se aumentaron simultáneamente las tres relaciones molares que definen la composición del gel. Los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.39.

5.2.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c

Se realizaron cuatro experimentos a 130, 142, 150 y 200°C, utilizando gibsita como fuente de aluminio y dos experimentos a 142 y 150°C con pseudoboemita. En las Tablas 5.28 y 5.40 a 5.44 se resumen los resultados obtenidos.

5.2.3. VELOCIDAD DE AGITACION, N_c

Para determinar la influencia de la agitación en la cristalización del VPI-5 se realizaron dos ensayos en el autoclave provisto de agitación utilizando gibsita y pseudoboemita como fuente de aluminio, respectivamente. Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en las Tablas 5.45 y 5.46.

5.3. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO $AlPO_4$ -20

5.3.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL

i) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

Se llevaron a cabo cinco experimentos con valores de esta relación comprendidos entre 0,80 y 1,50. Los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación de dichos ensayos se resumen en las Tablas 5.47 a 5.51.

ii) Relación molar $(TMA)_2O/Al_2O_3$

Para determinar la influencia de la proporción de óxido de tetrametilamonio, respecto a la cantidad de alúmina presente en el gel de reacción, se realizaron cuatro experimentos con unos valores de dicha relación comprendidos entre 0,30 y 0,60. Los resultados obtenidos y las condiciones de operación se muestran en las Tablas 5.47 y 5.52 a 5.55.

iii) Relación molar H_2O/Al_2O_3

Para estudiar la influencia de esta relación molar se realizaron cinco experimentos, en los cuales se variaron dicha relación molar en el intervalo entre 20 y 100, mostrándose los resultados en las Tablas 5.47 y 5.56 a 5.59.

5.3.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c

Se realizaron tres experimentos a 150 175 y 200°C, en los que se analizó la cinética de cristalización y la influencia de la temperatura en los productos de reacción. En las Tablas 5.47, 5.60 y 5.61. se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación.

5.3.3. INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-20

Se realizaron tres experimentos en los cuales se estudió la incorporación del silicio a la estructura del $AlPO_4$ -20 con el fin de obtener el silicoaluminofosfato SAPO-20, así como la influencia de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 , que se varió en el rango de 0,40 a 1,00, en la síntesis de dicho tamiz molecular. En las Tablas 5.62 a 5.64 se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos.

5.4. CARACTERIZACION

5.4.1. ESTABILIDAD TERMICA

Con objeto de establecer la estabilidad térmica de los diferentes AlPO_4 y SAPO sintetizados se sometieron durante una hora en atmósfera de aire a temperaturas en el intervalo de 600 a 1000°C. En la Tabla 5.65 se presentan los resultados obtenidos.

En el caso del VPI-5 debido a la baja estabilidad de su estructura se estudió además la influencia de la temperatura de secado, utilizando dos muestras sintetizadas con gibsita y pseudoboemita como fuente de aluminio, respectivamente, que se sometieron a tiempos de secado en el intervalo de 0 a 48 horas, a temperatura ambiente, 60 y 100°C. Los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.66 y 5.67.

Asimismo, se estudió la influencia del tratamiento térmico del VPI-5 posterior a su secado a temperatura ambiente. Así el producto de reacción VPI-5 se expuso a temperaturas de 100, 200 y 580°C, analizando su cristalinidad y pureza a lo largo del tiempo. En las Tablas 5.68 a 5.70 se presentan los resultados obtenidos.

5.4.2. ESTABILIDAD DEL AlPO_4 -5 EN DIFERENTES MEDIOS

Con el fin de estudiar la estabilidad estructural del AlPO_4 -5 en aire húmedo y diferentes disoluciones acuosas, se suspendieron muestras de AlPO_4 -5 sin calcinar y calcinadas en dichos medios analizándose la variación de la cristalinidad del AlPO_4 -5 con el tiempo. Los resultados alcanzados se presentan en las Tablas 5.71 y 5.72.

5.4.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS

Con el fin de conocer el desarrollo del proceso de calcinación de los tamices moleculares sintetizados se realizaron una serie de análisis

termogravimétricos (TG y DTG) en atmósferas inerte (Nitrógeno) y oxidante (aire) en las siguientes condiciones:

- Caudal de gas: $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
- Intervalo de temperatura: 25 a 700°C
- Velocidad de calefacción: $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

En las Tablas 5.73 a 5.77 se presentan los resultados obtenidos

5.4.4. PARAMETROS DE ADSORCION/DIFUSION

Con el objeto de conocer el equilibrio y la cinética de adsorción de diferentes adsorbatos sobre estos tamices moleculares, se llevó a cabo un estudio cromatográfico, mediante una técnica de estímulo-respuesta, utilizando dichos tamices como relleno de la columna cromatográfica.

i) AlPO_4-5

Se estudió la adsorción de seis adsorbatos (n-butano, ciclohexeno, benceno, orto-xileno, meta-xileno y para-xileno) a tres diferentes temperaturas. En las Tablas 5.78 a 5.83 se presentan los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación utilizadas.

ii) SAPO-5

Se estudió la adsorción de orto-xileno, meta-xileno y para-xileno a tres temperaturas diferentes. En las Tablas 5.84 a 5.86 se presentan los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación utilizadas.

5.4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la Tabla 5.87 se presentan los espectros de absorción infrarroja de dos muestras de AlPO_4-5 y SAPO-5 respectivamente, realizados a temperatura

ambiente de los sólidos secos y sin calcinar.

5.4.6. CATALISIS

En las Tablas 5.88 y 5.89 se presentan los resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva de CO sobre catalizadores bifuncionales Fe/AlPO₄-5 y Fe/SAPO-5 (Si/Al = 0,344) con un 8% en peso de hierro, así como las condiciones de operación utilizadas; y en las Tablas 5.90 y 5.91, los correspondientes a dos catalizadores con la misma proporción de hierro, preparados sobre zeolita ZSM-5 de relación Si/Al = 29 y > 1000 (ZSM-5(1) y ZSM-5(2)) respectivamente, con fines comparativos.

TABLA 5.1.

AlPO₄-5. Selección de la fuente de aluminio

CONDICIONES DE OPERACION: Experimento previo base-AlPO₄-5

PROMOTOR: Trietilamina

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : Y Et₃N : Z H₂O

EXP	FUENTE DE ALUMINIO	Y	Z	RESULTADO
P. 1	Pseudoboemita	1,00	50	5
P. 2	Isopropóxido de aluminio	2,00	50	5
P. 3	Gibsita	2,00	50	5 >>G >>T+C
P. 4	Aluminato sódico	2,00	50	Amorfo
P. 5	Sulfato de aluminio	2,00	50	B
P. 6		8,00	200	Amorfo

ABREVIATURAS:

5 : AlPO₄-5

G : Gibsita

B : AlPO₄-berlinita

T : AlPO₄-tridimita

C : AlPO₄-cristobalita

TABLA 5.2.

AlPO_4 -5. Selección del promotor

CONDICIONES DE OPERACION: Experimento previo base- AlPO_4 -5

FUENTE DE ALUMINIO: Isopropóxido de aluminio

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : Y Et_3N : Z H_2O

EXP	PROMOTOR	Y	Z	RESULTADO
P. 7	Trietilamina	1,00	50	5
P. 8	Tripopilamina	2,00	50	5
P. 9	Dibutilamina	1,00	40	11 > 5
P. 10		1,25	40	5 >> 11
P. 11	Diisopopilamina	1,00	50	11 >> 5
P. 12	Trietanolamina	1,50	50	5
P. 13	Etanol	2,00	50	T
P. 14		4,00	50	T
P. 15	Isopentanol	2,00	50	T

ABREVIATURAS:

5 : AlPO_4 -5

T : AlPO_4 -tridimita

11: AlPO_4 -11

TABLA 5.3.

AlPO₄-5. Selección del procedimiento de preparación de los geles
Influencia de la temperatura

CONDICIONES DE OPERACION: Experimento previo base-AlPO₄-5
FUENTE DE ALUMINIO: Gibbsita
PROMOTOR: Trietilamina

EXP	T _{GA} (°C)	T _{GF} (°C)	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
P. 16	25	25	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	73 9 18
P. 17	60	25	AlPO ₄ -5 Gibbsita	83 5
P. 18	25	60	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	75 9 16
P. 19	60	60	AlPO ₄ -5 Gibbsita	90 6
P. 20	75	25	AlPO ₄ -5 Gibbsita	84 5
P. 21	25	75	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	75 9 16

ABREVIATURAS:

C : AlPO₄-cristobalita

T : AlPO₄-tridimita

TABLA 5.4.

AlPO₄-5. Selección del procedimiento de preparación de los geles
Influencia del tiempo de agitación

CONDICIONES DE OPERACION: Experimento previo base-AlPO₄-5
FUENTE DE ALUMINIO: Gibbsita
PROMOTOR: Trietilamina

EXP	t _{AG} (min)	pH _{AG}	t _{GF} (min)	pH _{GF}	RESULTADOS	
					PRODUCTOS	(%)
P. 22	45	1,60	45	3,50	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	73 9 18
P. 23	15	1,50	45	3,03	AlPO ₄ -5 Gibbsita T	59 8 33
P. 24	270	1,66	45	3,80	AlPO ₄ -5 Gibbsita T	72 9 19
P. 25	45	1,60	15	3,45	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	70 9 21
P. 26	45	1,62	195	3,83	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	69 8 23

ABREVIATURAS:

T : AlPO₄-tridimita

C : AlPO₄-cristobalita

TABLA 5.5.

AlPO₄-5. Selección del procedimiento de preparación de los geles
Influencia del pH y de la presencia de cationes

CONDICIONES DE OPERACION: Experimento previo base-AlPO₄-5
COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 1,00 Et₃N : 50 H₂O :
C Compuesto añadido
FUENTE DE ALUMINIO: Gibbsita
PROMOTOR: Trietilamina

EXP	COMP. AÑADIDO	C	pH _{GA}	pH _{GF}	RESULTADOS	
					PRODUCTOS	(%)
P. 27	—	—	1,6	3,5	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	73 9 18
P. 28	NO ₃ H	0,0005	1,6	3,1	T Gibbsita AlPO ₄ -5	96 4 trazas
P. 29	NO ₃ H	0,0007	1,3	2,2	T Gibbsita	96 4
P. 30	NaOH	0,75	1,6	6,3	Otras fases Gibbsita	— 6
P. 31	NaOH	1,11	1,6	6,6	Otras fases Gibbsita	— 12
P. 32	NH ₃ /NH ₄ Cl	1,00	1,6	6,7	Otras fases	—
P. 33	NaCl	1,00	1,6	3,5	Otras fases	—

TABLA 5.5. (continuación)

EXP	COMP. AÑADIDO	C	pH _{GA}	pH _{GF}	RESULTADOS	
					PRODUCTOS	(%)
P. 34	H ₃ PO ₄	1,00	1,1	2,6	T	100
P. 35	Et ₃ N	1,00	1,6	6,7	AlPO ₄ -5	76
					Gibbsite	12
					T + C	12

ABREVIATURAS:

C : AlPO₄-cristobalitaT : AlPO₄-tridimita

TABLA 5.6.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
 Relación molar P₂O₅/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : X P₂O₅ : 1,00 Et₃N : 50 H₂O

T_c : 200°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c : 24 horas

EXP	X	pH _{GF}	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
R. 1	0,80	4,2	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	42 25 trazas
R. 2	1,00	3,5	AlPO ₄ -5 Gibbsita T + C	73 9 18
R. 3	1,30	—	AlPO ₄ -5 T	58 42
R. 4	1,50	2,6	T	100

ABREVIATURAS:

T : AlPO₄-tridimita

C : AlPO₄-cristobalita

TABLA 5.7.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
 Relación P₂O₅/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : X P₂O₅ : 1,50 Et₃N : 50 H₂O

T_c : 200°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c : 24 horas

EXP	X	pH _{GF}	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
R. 5	0,80	—	AlPO ₄ -5 Gibbsite C	37 30 trazas
R. 6	1,00	6,0	AlPO ₄ -5 Gibbsite	90 10
R. 7	1,15	5,0	AlPO ₄ -5 Gibbsite	87 6
R. 8	1,30	4,8	AlPO ₄ -5	100
R. 9	1,50	3,6	AlPO ₄ -5 T	69 trazas
R. 10	1,75	2,8	T	100

ABREVIATURAS:

C : AlPO₄-cristobalita

T : AlPO₄-tridimita

TABLA 5.8.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
 Relación P₂O₅/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,05 P₂O₅ : 1,60 Et₃N : 35 H₂O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t _c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X _c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
20	AlPO ₄ -5	0	—
24	AlPO ₄ -5	0	—
31	AlPO ₄ -5	17	—
38	AlPO ₄ -5	22	2,93
42	AlPO ₄ -5	47	—
58	AlPO ₄ -5	55	3,59
68	AlPO ₄ -5	63	—
98	AlPO ₄ -5	82	3,85
158	AlPO ₄ -5	83	4,09
230	AlPO ₄ -5	83	—

TABLA 5.9.

AlPO_4 -5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,60 Et_3N : 35 H_2O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
18	AlPO_4 -5	0	—
35	AlPO_4 -5	21	2,22
46	AlPO_4 -5	52	2,67
56	AlPO_4 -5	63	3,19
70	AlPO_4 -5	72	3,63
87	AlPO_4 -5	84	3,86
172	AlPO_4 -5	97	4,02
272	AlPO_4 -5	98	4,11

TABLA 5.10.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel finalRelación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,25 P_2O_5 : 1,60 Et₃N : 35 H₂O T_c : 180°C N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
15	AlPO ₄ -5	0	—
24	AlPO ₄ -5	0	—
30	AlPO ₄ -5	49	—
37	AlPO ₄ -5	86	2,80
47	AlPO ₄ -5	77	—
57	AlPO ₄ -5	97	3,74
67	AlPO ₄ -5	98	—
97	AlPO ₄ -5	99	—
157	AlPO ₄ -5	98	4,26
250	AlPO ₄ -5	100	4,26

TABLA 5.11.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel finalRelación Et₃N/Al₂O₃COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,30 P₂O₅ : Y Et₃N : 50 H₂OT_c : 200°CN_c : 0 r.p.m.t_c : 24 horas

EXP	Y	pH _{GF}	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
R. 11	0,75	2,1	T	100
R. 12	1,00	—	AlPO ₄ -5	58
			T + C	42
R. 13	1,25	4,0	AlPO ₄ -5	89
R. 14	1,50	4,8	AlPO ₄ -5	100
R. 15	1,70	5,2	AlPO ₄ -5	100
R. 16	2,00	—	AlPO ₄ -5	90
			Gibbsite	5
R. 17	4,00	8,2	AlPO ₄ -5	90
			Gibbsite	4
R. 18	6,00	—	AlPO ₄ -5	90
			Gibbsite	10

ABREVIATURAS:

C : AlPO₄-cristobalitaT : AlPO₄-tridimita

TABLA 5.12.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
Relación Et₃N/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,15 P₂O₅ : 1,30 Et₃N : 35 H₂O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t _c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X _c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
0	AlPO ₄ -5	0	—
10	AlPO ₄ -5	15	—
26	AlPO ₄ -5	40	2,66
40	AlPO ₄ -5	47	—
50	AlPO ₄ -5	48	3,20
60	AlPO ₄ -5	53	—
100	AlPO ₄ -5	66	—
168	AlPO ₄ -5	73	4,21
228	AlPO ₄ -5	78	4,32
280	AlPO ₄ -5	80	—

TABLA 5.13.

AlPO_4 -5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,90 Et_3N : 35 H_2O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
13	AlPO_4 -5	0	—
25	AlPO_4 -5	0	—
30	AlPO_4 -5	0	—
35	AlPO_4 -5	37	1,81
45	AlPO_4 -5	66	2,45
55	AlPO_4 -5	81	2,74
65	AlPO_4 -5	92	—
95	AlPO_4 -5	95	—
155	AlPO_4 -5	98	2,99
230	AlPO_4 -5	99	3,12

TABLA 5.14.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
Relación H₂O/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al ₂ O ₃ : 1,00 P ₂ O ₅ : 1,00 Et ₃ N : Z H ₂ O				
T _c : 200°C				
N _c : 0 r.p.m.				
t _c : 24 horas				

EXP	Z	pH _{GF}	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
R. 19	25	3,7	AlPO ₄ -5	67
R. 20	50	3,5	AlPO ₄ -5	73
			Gibbsite	9
			T + C	18
R. 21	100	3,1	AlPO ₄ -5	55
			Gibbsite	15
			T	30

ABREVIATURAS:

C : AlPO₄-cristobalitaT : AlPO₄-tridimita

TABLA 5.15.

AlPO₄-5. Influencia de la composición del gel final
 Relación H₂O/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,30 P₂O₅ : 1,50 Et₃N : Z H₂O

T_c : 200°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c : 24 horas

EXP	Z	pH _{GF}	RESULTADOS	
			PRODUCTOS	(%)
R. 22	25	—	AlPO ₄ -5	84
R. 23	50	4,8	AlPO ₄ -5	100
R. 24	75	4,3	AlPO ₄ -5	93
			Gibbsite	3
			T	trazas
R. 25	150	3,4	AlPO ₄ -5	83
			Gibbsite	9
			T	8
R. 26	300	2,7	T + C	94
			Gibbsite	6

ABREVIATURAS:

T : AlPO₄-tridimita

C : AlPO₄-cristobalita

TABLA 5.16.

AlPO_4 -5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,60 Et_3N : 50 H_2O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
11	AlPO_4 -5	0	—
22	AlPO_4 -5	0	—
32	AlPO_4 -5	38	2,56
45	AlPO_4 -5	49	—
55	AlPO_4 -5	61	3,07
71	AlPO_4 -5	71	—
98	AlPO_4 -5	82	3,30
165	AlPO_4 -5	84	3,30
225	AlPO_4 -5	85	3,47

TABLA 5.17.

AlPO_4 -5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,60 Et_3N : 75 H_2O

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	PRODUCTOS	RESULTADOS	
		X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
14	AlPO_4 -5	0	—
	Gibbsite	19	—
27	AlPO_4 -5	0	2,30
	Gibbsite	19	
33	AlPO_4 -5	47	—
	Gibbsite	11	
45	AlPO_4 -5	50	2,59
	Gibbsite	10	
58	AlPO_4 -5	54	—
	Gibbsite	8	
65	AlPO_4 -5	71	—
	Gibbsite	6	
75	AlPO_4 -5	60	—
	Gibbsite	5	

TABLA 5.17. (continuación)

t_c (min)	PRODUCTOS	RESULTADOS	
		X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
105	AlPO_4 -5	66	2,92
	Gibbsite	4	
135	AlPO_4 -5	73	3,00
	Gibbsite	4	
195	AlPO_4 -5	74	—
	Gibbsite	3	
255	AlPO_4 -5	73	3,17
	Gibbsite	2	

TABLA 5.18.

AlPO_4 -5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,60 Et_3N : 35 H_2O

T_c : 170°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
20	AlPO_4 -5	0	—
38	AlPO_4 -5	18	1,35
63	AlPO_4 -5	44	1,72
93	AlPO_4 -5	66	2,07
192	AlPO_4 -5	95	2,58
262	AlPO_4 -5	95	2,68

TABLA 5.19.

AlPO_4 -5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,15 P_2O_5 : 1,60 Et_3N : 35 H_2O

T_c : 190°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X_c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
15	AlPO_4 -5	0	—
47	AlPO_4 -5	57	2,02
52	AlPO_4 -5	69	2,62
57	AlPO_4 -5	77	3,18
70	AlPO_4 -5	90	3,84
102	AlPO_4 -5	96	4,35
177	AlPO_4 -5	99	6,30
225	AlPO_4 -5	99	6,77

TABLA 5.20.

AlPO₄-5. Influencia de la agitaciónCOMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,15 P₂O₅ : 1,60 Et₃N : 35 H₂OT_c : 180°CN_c : 0 r.p.m.

t _c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X _c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
20	AlPO ₄ -5	0	—
40	AlPO ₄ -5	20	—
50	AlPO ₄ -5	49	3,21
56	AlPO ₄ -5	61	—
70	AlPO ₄ -5	70	3,82
90	AlPO ₄ -5	81	—
165	AlPO ₄ -5	95	4,07
250	AlPO ₄ -5	95	4,18

TABLA 5.21.

AlPO₄-5. Influencia de la agitaciónCOMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,15 P₂O₅ : 1,60 Et₃N : 35 H₂OT_c : 180°CN_c : 800 r.p.m.

t _c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X _c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
10	AlPO ₄ -5	0	—
20	AlPO ₄ -5	0	—
29	AlPO ₄ -5	0	—
40	AlPO ₄ -5	17	3,15
50	AlPO ₄ -5	38	—
60	AlPO ₄ -5	52	—
70	AlPO ₄ -5	60	3,92
86	AlPO ₄ -5	70	—
100	AlPO ₄ -5	81	—
160	AlPO ₄ -5	95	4,13
220	AlPO ₄ -5	95	—
290	AlPO ₄ -5	92	4,22

TABLA 5.22.

AlPO₄-5. Influencia de la siembraCOMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,15 P₂O₅ : 1,60 Et₃N : 35 H₂OT_c : 180°CN_c : 800 r.p.m.

SIEMBRA: 10%

t _c (min)	RESULTADOS		
	PRODUCTO	X _c (%)	$\bar{D}_p$ (μm)
10	AlPO ₄ -5	0	—
15	AlPO ₄ -5	10	—
32	AlPO ₄ -5	29	2,54
38	AlPO ₄ -5	37	—
48	AlPO ₄ -5	50	3,57
69	AlPO ₄ -5	61	—
138	AlPO ₄ -5	88	4,10
198	AlPO ₄ -5	97	4,09
268	AlPO ₄ -5	97	—

TABLA 5.23.

SAPO-5. Selección de la fuente de silicio

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : Y Et_3N : 50 H_2O : 0,50 SiO_2 T_c : 200°C N_c : 0 r.p.m. t_c : 24 horas

EXP	Fuente Al	Fuente Si	Y	pH_{GF}	RESULTADOS	
					PRODUCTOS	(%)
P. 34	Gibsita	SiO_2 pp.	1,00	3,3	SAPO-5 Gibsita	64 12
P. 35	Gibsita	SiO_2 pp.	1,50	5,4	SAPO-5 Gibsita	72 13
P. 36	Gibsita	SiO_2 pp.	2,00	5,8	SAPO-5 Gibsita	70 20
P. 37	Gibsita	SiO_2 pp .	2,50	7,2	Gibsita SAPO-34	40 —
P. 38	Gibsita	SiO_2 pg.	1,00	4,1	SAPO-5 Gibsita	65 12
P. 39	Gibsita	SiO_2 pg.	1,50	6,2	SAPO-5 Gibsita	70 15
P. 40	Gibsita	SiO_2 pg.	2,00	6,5	SAPO-5 Gibsita	70 26
P. 41	Gibsita	SiO_2 pg.	2,50	7,7	Gibsita SAPO-34	40 —
P. 42	Isopropóxido	SiO_2 pp .	2,00	5,0	SAPO-5	100
P. 43	Isopropóxido	SiO_2 pg.	2,00	5,8	SAPO-5 SAPO-34	70 —
P. 44	Pseudoboemita	SiO_2 pp.	1,00	—	SAPO-5 Otras fases	24 —

TABLA 5.23. (continuación)

EXP	Fuente Al	Fuente Si	Y	pH _{GF}	RESULTADOS	
					PRODUCTOS	(%)
P. 45	Pseudoboemita	SiO ₂ pp.	1,50	—	SAPO-5	75
P. 46	Pseudoboemita	SiO ₂ pg.	1,00	—	SAPO-5	43
					Otras fases	—
P. 47	Pseudoboemita	SiO ₂ pg.	1,50	—	SAPO-5	75

ABREVIATURAS:

Isopropóxido : Isopropóxido de aluminio

SiO₂ pp. : Sílice precipitadaSiO₂ pg. : Sílice pirogénica

TABLA 5.24.

SAPO-5. Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,25 P_2O_5 : 1,75 Et_3N : 50 H_2O : W SiO_2

FUENTE DE ALUMINIO: Gibbsita

FUENTE DE SILICIO: Sílice precipitada

 T_c : 180°C N_c : 400 r.p.m. t_c : 24 horas

EXP	W	RESULTADOS		
		PRODUCTOS	(%)	Rdto. másico (%)
R. 27	0,10	SAPO-5	100	13,3
R. 28	0,30	SAPO-5	100	13,3
R. 29	0,40	SAPO-5	91	14,2
R. 30	0,50	SAPO-5	100	13,9
R. 31	0,60	SAPO-5	98	14,7
		Gibbsita	2	
R. 32	0,70	SAPO-5	91	14,4
		Gibbsita	2	
R. 33	0,90	SAPO-5	98	15,1
		Gibbsita	2	
R. 34	1,00	SAPO-5	92	16,7
		Gibbsita	2	
R. 35	3,00	SAPO-5	90	17,0
		Gibbsita	2	

TABLA 5.25.

AlPO₄-5. Optimación. Diseño factorial

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : X P₂O₅ : Y Et₃N : Z H₂O

N_c : 400 r.p.m.

t_c : 12 horas

EXP	X	Y	Z	T _c (°C)	X _c (%)
R. 36	1,00	1,00	50	160	67
R. 37	1,50	1,00	50	160	0
R. 38	1,00	2,00	50	160	72
R. 39	1,50	2,00	50	160	70
R. 40	1,00	1,00	100	160	51
R. 41	1,50	1,00	100	160	0
R. 42	1,00	2,00	100	160	45
R. 43	1,50	2,00	100	160	57
R. 44	1,00	1,00	50	200	73
R. 45	1,50	1,00	50	200	0
R. 46	1,00	2,00	50	200	77
R. 47	1,50	2,00	50	200	67
R. 48	1,00	1,00	100	200	50
R. 49	1,50	1,00	100	200	0
R. 50	1,00	2,00	100	200	65
R. 51	1,50	2,00	100	200	75

R. 52	1,25	1,50	75	180	79
R. 53	1,25	1,50	75	180	81
R. 54	1,25	1,50	75	180	81
R. 55	1,25	1,50	75	180	74

TABLA 5.26.

AlPO₄-5. Optimación. Diseño en estrellaCOMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : X P₂O₅ : Y Et₃N : Z H₂ON_c : 400 r.p.m.t_c : 12 horas

EXP	X	Y	Z	T _c (°C)	X _c (%)
R. 56	0,75	1,50	75	180	64
R. 57	1,75	1,50	75	180	0
R. 58	1,25	0,50	75	180	0
R. 59	1,25	2,50	75	180	86
R. 60	1,25	1,50	25	180	82
R. 61	1,25	1,50	125	180	71
R. 62	1,25	1,50	75	140	27
R. 63	1,25	1,50	75	220	0

TABLA 5.27.

AlPO_4 -5. Optimación. Comprobación de la zona óptima

COMPOSICION DEL GEL: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{X P}_2\text{O}_5 : \text{Y Et}_3\text{N} : 35 \text{ H}_2\text{O}$

T_c : 180°C

N_c : 400 r.p.m.

t_c : 12 horas

EXP	X	Y	RESULTADOS			
			PRODUCTOS	$X_{c_{\text{exp}}} (\%)$	$X_{c_{\text{sr}}} (\%)$	$ X_{c_{\text{exp}}} - X_{c_{\text{sr}}} (\%)$
R. 64	1,1125	1,8250	AlPO_4 -5	100	100	0
R. 65	1,0000	1,5700	AlPO_4 -5	94	99	5
R. 66	0,9250	1,3500	AlPO_4 -5*	93	98	5
R. 67	1,0250	1,2500	AlPO_4 -5	92	94	2

* Trazas de gibsita

TABLA 5.28.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación P_2O_5/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : o r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	25
0,5	Gibbsite	23
1	VPI-5 Gibbsite	4 13
1,5	VPI-5 Gibbsite	10 10
2	VPI-5 Gibbsite	40 6
4	VPI-5 Gibbsite	39 3
6	VPI-5 Gibbsite	50 4
8	VPI-5 Gibbsite	45 3
10	VPI-5 Gibbsite	58 4
15	VPI-5 Gibbsite	52 3

TABLA 5.28. (continuación)

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
24	VPI-5	52
	Gibbsite	3
28	VPI-5	51
	Gibbsite	3
32	VPI-5	47
	$AlPO_4-H_3$	15
	Gibbsite	9
48	VPI-5	13
	$AlPO_4-H_3$	60
	Gibbsite	9

TABLA 5.29.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación P_2O_5/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 0,80 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	30
2	VPI-5	14
	$AlPO_4$ -39	58
	Gibbsite	17
4	VPI-5	15
	$AlPO_4$ -39	52
	Gibbsite	11
6	VPI-5	6
	$AlPO_4$ -39	73
	Gibbsite	17
8	VPI-5	3
	$AlPO_4$ -39	74
	Gibbsite	17
15	$AlPO_4$ -39	74
	Gibbsite	17
24	$AlPO_4$ -39	69
	Gibbsite	18

TABLA 5.30.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación P_2O_5/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: $Al_2O_3 : 1,20 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O$ $T_c : 142^\circ C$ $N_c : 0 \text{ r.p.m.}$

$t_c \text{ (h)}$	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	$X_c \text{ (\%)}$
0	Gibbsite	18
2	VPI-5	2
	Gibbsite	10
	$AlPO_4$ -tridimite	57
4	VPI-5	4
	Gibbsite	11
	$AlPO_4$ -tridimite	49
6	VPI-5	4
	Gibbsite	11
	$AlPO_4$ -tridimite	49
8	VPI-5	2
	Gibbsite	1
	$AlPO_4$ -tridimite	57
15	VPI-5	8
	Gibbsite	2
	$AlPO_4$ -tridimite	56
24	VPI-5	9
	Gibbsite	2
	$AlPO_4$ -tridimite	60

TABLA 5.31.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación P_2O_5/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,50 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsita	5
2	$AlPO_4$ -tridimita	52
4	$AlPO_4$ -tridimita	52
6	$AlPO_4$ -tridimita	57
8	$AlPO_4$ -tridimita	54
15	$AlPO_4$ -tridimita	53
24	$AlPO_4$ -tridimita	55

TABLA 5.32.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,80 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	22
2	VPI-5 Gibbsite	36 8
4	VPI-5 Gibbsite	48 8
6	VPI-5 Gibbsite	51 9
8	VPI-5 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ Gibbsite	64 13 9
15	VPI-5 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ Gibbsite	46 18 13
24	VPI-5 $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ Gibbsite	32 23 11

TABLA 5.33.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,00 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1,20 \text{ Pr}_2\text{NH} : 40 \text{ H}_2\text{O}$ $T_c : 142^\circ\text{C}$ $N_c : 0 \text{ r.p.m.}$

$t_c \text{ (h)}$	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	$X_c \text{ (\%)}$
0	Gibbsite	25
2	VPI-5	4
	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	35
	Gibbsite	30
4	VPI-5	3
	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	40
	Gibbsite	22
6	VPI-5	3
	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	40
	Gibbsite	24
8	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	77
	Gibbsite	23
15	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	82
	Gibbsite	18
24	$\text{AlPO}_4\text{-39}$	76
	Gibbsite	12

TABLA 5.34.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,50 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibsita	28
2	AlPO_4 -39	38
	Gibsita	22
4	AlPO_4 -39	47
	Gibsita	19
6	AlPO_4 -39	29
	Gibsita	20
8	AlPO_4 -39	22
	Gibsita	20
15	Gibsita	19
24	Gibsita	8

TABLA 5.35.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relaciones P_2O_5/Al_2O_3 y Pr_2NH/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: $Al_2O_3 : 1,20 P_2O_5 : 1,20 Pr_2NH : 40 H_2O$ $T_c : 142^\circ C$ $N_c : 0 \text{ r.p.m.}$

$t_c \text{ (h)}$	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	$X_c \text{ (\%)}$
0	Gibbsite	22
2	VPI-5 $AlPO_4-H_3$ Gibbsite	31 26 9
4	VPI-5 $AlPO_4-H_3$ Gibbsite	36 28 11
6	VPI-5 $AlPO_4-H_3$ Gibbsite	50 30 12
8	VPI-5 $AlPO_4-H_3$ Gibbsite	14 60 20
15	VPI-5 $AlPO_4-H_3$ Gibbsite	4 75 16
24	$AlPO_4-H_3$ Gibbsite	81 17

TABLA 5.36.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 35 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibsita	25
2	VPI-5	29
	Gibsita	5
4	VPI-5	25
	Gibsita	4
6	VPI-5	35
	Gibsita	4
8	VPI-5	43
	Gibsita	5
15	VPI-5	38
	Gibsita	5
24	VPI-5	39
	Gibsita	7

TABLA 5.37.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 42 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibsita	26
2	VPI-5	49
	Gibsita	7
4	VPI-5	51
	Gibsita	10
6	VPI-5	68
	Gibsita	9
8	VPI-5	55
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	20
	Gibsita	4
15	VPI-5	34
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	23
	Gibsita	11
24	VPI-5	23
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	34
	Gibsita	10

TABLA 5.38.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 45 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibsita	25
2	VPI-5	36
	Gibsita	7
4	VPI-5	81
	Gibsita	6
6	VPI-5	90
	Gibsita	6
8	VPI-5	71
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	11
	Gibsita	9
10	VPI-5	47
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	30
	Gibsita	11
15	VPI-5	24
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	34
	Gibsita	10
24	VPI-5	14
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	45
	Gibsita	17

TABLA 5.39.

VPI-5. Influencia de la composición del gel final

Relaciones P_2O_5/Al_2O_3 , Pr_2NH/Al_2O_3 y H_2O/Al_2O_3 COMPOSICION DEL GEL: 0,90 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	24
2	VPI-5	35
	Gibbsite	7
4	VPI-5	45
	Gibbsite	4
6	VPI-5	57
	Gibbsite	6
8	VPI-5	63
	$AlPO_4-H_3$	11
	Gibbsite	4
15	VPI-5	55
	$AlPO_4-H_3$	35
	Gibbsite	9
24	VPI-5	42
	$AlPO_4-H_3$	46
	Gibbsite	10

TABLA 5.40.

VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 130°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	25
2	Gibbsite	5
4	Gibbsite	5
6	Gibbsite	6
8	Gibbsite	5
15	Gibbsite	6
24	Gibbsite	7

TABLA 5.41.

VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 150°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibsita	25
2	VPI-5	14
	Gibsita	17
4	VPI-5	10
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	6
	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	7
	Gibsita	9
6	VPI-5	8
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	7
	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	10
	Gibsita	5
8	VPI-5	7
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	9
	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	10
	Gibsita	5
15	VPI-5	3
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	11
	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	10
	Gibsita	6
24	VPI-5	2
	$\text{AlPO}_4\text{-H}_3$	15
	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	10
	Gibsita	5

TABLA 5.42.

VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O T_c : 200°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsite	25
2	AlPO_4 -11	5
	Gibbsite	10
4	AlPO_4 -11	15
	Gibbsite	5
6	AlPO_4 -11	36
	Gibbsite	4
8	AlPO_4 -11	45
	Gibbsite	4
15	AlPO_4 -11	76
	Gibbsite	3
24	AlPO_4 -11	90
	Gibbsite	3

TABLA 5.43.

VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O

FUENTE DE ALUMINIO: Pseudoboemita

 T_c : 142°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	VPI-5	0
0,5	VPI-5	0
1	VPI-5	5
1,5	VPI-5	16
2	VPI-5	25
4	VPI-5	37
6	VPI-5	40
8	VPI-5	47
15	VPI-5	52
24	VPI-5	48
30	VPI-5	45

TABLA 5.44.

VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O

FUENTE DE ALUMINIO: Pseudoboemita

 T_c : 150°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	VPI-5	0
2	VPI-5 AlPO_4 -H3	10 4
4	VPI-5 AlPO_4 -H3 AlPO_4 -11	10 6 7
6	VPI-5 AlPO_4 -H3 AlPO_4 -11	9 9 10
8	VPI-5 AlPO_4 -H3 AlPO_4 -11	7 11 7
15	VPI-5 AlPO_4 -H3 AlPO_4 -11	2 53 5
24	VPI-5 AlPO_4 -H3 AlPO_4 -11	1 63 5

TABLA 5.45.

VPI-5. Influencia de la agitación

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O

FUENTE DE ALUMINIO: Gibbsita

 T_c : 142°C N_c : 400 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
0	Gibbsita	25
2	AlPO_4 -tridimita	76
	DHPDPA	3
	Gibbsita	7
4	AlPO_4 -tridimita	25
	DHPDPA	3
	Gibbsita	6
6	AlPO_4 -39	51
	DHPDPA	5
	Gibbsita	6
20	AlPO_4 -39	76
	DHPDPA	12
	Gibbsita	6
25	AlPO_4 -39	81
	DHPDPA	13
	Gibbsita	5
28*	VPI-5	19
	Gibbsita	6

* Producto final de la reacción

ABREVIATURAS:

DHPDPA : Dihidrogenofosfato de dipropilamina

TABLA 5.46.

VPI-5. Influencia de la agitación

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O

FUENTE DE ALUMINIO: Pseudoboemita

 T_c : 142°C N_c : 400 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	x_c (%)
0	DHPDPA	0
2	DHPDPA	7
4	DHPDPA	6
6	DHPDPA	12
8	DHPDPA	15
15	DHPDPA	17
24*	VPI-5	9

* Producto final de la reacción

ABREVIATURAS:

DHPDPA : Dihidrogenofosfato de dipropilamina

TABLA 5.47.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
2,0	AlPO_4 -20	9
	Gibbsite	11
2,5	AlPO_4 -20	69
	Gibbsite	10
3,0	AlPO_4 -20	77
	Gibbsite	10
16,5	AlPO_4 -20	80
	Gibbsite	7
18,0	AlPO_4 -20	90
	Gibbsite	10
19,5	AlPO_4 -20	90
	Gibbsite	10

TABLA 5.48.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel finalRelación P₂O₅/Al₂O₃COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 0,80 P₂O₅ : 0,50 (TMA)₂O : 43 H₂OT_c : 175°CN_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
1,0	AlPO ₄ -20	67
	Gibbsite	26
2,0	AlPO ₄ -20	59
	Gibbsite	25
2,5	AlPO ₄ -20	51
	Gibbsite	25
3,0	AlPO ₄ -20	57
	Gibbsite	24
4,0	AlPO ₄ -20	53
	Gibbsite	23
5,0	AlPO ₄ -20	52
	Gibbsite	23
21,0	AlPO ₄ -20	26
	Gibbsite	21

TABLA 5.49.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,20 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
1,0	AlPO_4 -20	32
	Gibbsite	10
1,3	AlPO_4 -20	65
	Gibbsite	5
1,7	AlPO_4 -20	75
	Gibbsite	4
2,3	AlPO_4 -20	71
2,8	AlPO_4 -20	76
4,5	AlPO_4 -20	78
24,5	AlPO_4 -20	86

TABLA 5.50.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,20 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

ENVEJECIMIENTO: 1 día

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	x_c (%)
1,0	AlPO_4 -20	68
	Gibbsite	4
1,7	AlPO_4 -20	75
2,3	AlPO_4 -20	86
2,7	AlPO_4 -20	85
3,5	AlPO_4 -20	85
5,7	AlPO_4 -20	89
26,7	AlPO_4 -20	98

TABLA 5.51.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,50 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	x_c (%)
0,5	Gibbsite	trazas
0,7	AlPO_4 -20	83
1,0	AlPO_4 -20	79
1,5	AlPO_4 -20	100
18,0	Berlinite	100

TABLA 5.52.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,20 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
2,5	Gibsita AlPO_4 -H3	5 trazas
3,7	AlPO_4 -20 Gibsita AlPO_4 -H3	10 4 trazas
4,2	AlPO_4 -20 Gibsita AlPO_4 -H3	40 5 trazas
6,0	AlPO_4 -20 Gibsita AlPO_4 -H3	42 5 trazas
7,0	AlPO_4 -20 Gibsita AlPO_4 -H3	40 5 trazas
20,0	AlPO_4 -20 Gibsita AlPO_4 -H3	45 5 trazas

TABLA 5.53.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,30 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
2,0	Gibbsite AlPO_4 -H3	7 trazas
2,5	Gibbsite AlPO_4 -H3	8 trazas
2,7	AlPO_4 -20 Gibbsite AlPO_4 -H3	24 6 trazas
3,3	AlPO_4 -20 Gibbsite AlPO_4 -H3	34 6 trazas
4,0	AlPO_4 -20 Gibbsite AlPO_4 -H3	61 6 trazas
15,0	AlPO_4 -20 Gibbsite AlPO_4 -H3	80 5 trazas

TABLA 5.54.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel finalRelación (TMA)₂O/Al₂O₃COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,40 (TMA)₂O : 43 H₂OT_c : 175°CN_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
1,2	Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	10 trazas
2,0	Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	8 trazas
2,2	Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	7 trazas
2,5	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	13 7 trazas
2,7	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	69 6 trazas
3,0	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -H ₃	69 4 trazas
4,0	AlPO ₄ -20 Gibbsite	88 6

TABLA 5.55.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel final
Relación (TMA)₂O/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al ₂ O ₃ : 1,00 P ₂ O ₅ : 0,60 (TMA) ₂ O : 43 H ₂ O	
T _c : 175°C	
N _c : 0 r.p.m.	

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
2,0	AlPO ₄ -20	52
	Gibsita	39
	AlPO ₄ -H3	trazas
2,5	AlPO ₄ -20	55
	Gibsita	39
	AlPO ₄ -H3	trazas
3,0	AlPO ₄ -20	49
	Gibsita	37
	AlPO ₄ -H3	trazas
4,2	AlPO ₄ -20	44
	Gibsita	36
	AlPO ₄ -H3	trazas
22,7	AlPO ₄ -20	42
	Gibsita	36

TABLA 5.56.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel final
Relación H₂O/Al₂O₃

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 (TMA)₂O : 20 H₂O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
0,7	Gibbsite AlPO ₄ -37	6 trazas
1,0	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	10 5 trazas
1,5	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	39 3 trazas
2,2	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	46 3 trazas
2,5	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	45 3 trazas
3,0	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	49 3 trazas
18,0	AlPO ₄ -20 Gibbsite AlPO ₄ -37	43 3 trazas

TABLA 5.57.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel finalRelación H₂O/Al₂O₃COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 (TMA)₂O : 30 H₂OT_c : 175°CN_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
2,0	AlPO ₄ -20	58
	Gibbsite	4
	AlPO ₄ -37	trazas
2,2	AlPO ₄ -20	59
	Gibbsite	4
	AlPO ₄ -37	trazas
2,5	AlPO ₄ -20	62
	Gibbsite	4
	AlPO ₄ -37	trazas
3,0	AlPO ₄ -20	52
	Gibbsite	3
	AlPO ₄ -37	trazas
4,0	AlPO ₄ -20	56
	Gibbsite	3
	AlPO ₄ -37	trazas
18,0	AlPO ₄ -20	72
	Gibbsite	6

TABLA 5.58.

AlPO₄-20. Influencia de la composición del gel finalRelación H₂O/Al₂O₃COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 (TMA)₂O : 75 H₂OT_c : 175°CN_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
2,7	AlPO ₄ -20	57
	Gibbsite	17
	AlPO ₄ -37	trazas
3,5	AlPO ₄ -20	68
	Gibbsite	16
	AlPO ₄ -37	trazas
4,0	AlPO ₄ -20	66
	Gibbsite	14
	AlPO ₄ -37	trazas
4,5	AlPO ₄ -20	67
	Gibbsite	16
	AlPO ₄ -37	trazas
4,8	AlPO ₄ -20	74
	Gibbsite	14
	AlPO ₄ -37	trazas
5,8	AlPO ₄ -20	84
	Gibbsite	15
	AlPO ₄ -37	trazas
21,2	AlPO ₄ -20	89
	Gibbsite	11

TABLA 5.59.

AlPO_4 -20. Influencia de la composición del gel final

Relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 100 H_2O

T_c : 175°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
1,7	Gibbsite	17
2,5	AlPO_4 -20	3
	Gibbsite	18
3,2	AlPO_4 -20	22
	Gibbsite	17
3,7	AlPO_4 -20	54
	Gibbsite	15
4,2	AlPO_4 -20	57
	Gibbsite	13
4,7	AlPO_4 -20	66
	Gibbsite	19
18,0	AlPO_4 -20	64
	Gibbsite	18

TABLA 5.60.

AlPO₄-20. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al₂O₃ : 1,00 P₂O₅ : 0,50 (TMA)₂O : 43 H₂O

T_c : 150°C

N_c : 0 r.p.m.

t _c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X _c (%)
2,7	AlPO ₄ -20	7
	Gibbsite	11
3,5	AlPO ₄ -20	68
	Gibbsite	16
5,5	AlPO ₄ -20	77
	Gibbsite	14
7,0	AlPO ₄ -20	78
	Gibbsite	11
22,0	AlPO ₄ -20	79
	Gibbsite	12
25,0	AlPO ₄ -20	79
	Gibbsite	12

TABLA 5.61.

AlPO_4 -20. Influencia de la temperatura de cristalización

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 43 H_2O

T_c : 200°C

N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
1,2	AlPO_4 -20	25
	Gibbsite	12
1,7	AlPO_4 -20	76
	Gibbsite	11
2,3	AlPO_4 -20	80
	Gibbsite	10
2,8	AlPO_4 -20	67
	Gibbsite	9
3,2	AlPO_4 -20	72
	Gibbsite	9
3,7	AlPO_4 -20	70
	Gibbsite	11
19,0	AlPO_4 -20	70
	Gibbsite	11

TABLA 5.62.

SAPO-20. Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 50 H_2O : 0,40 SiO_2 T_c : 175°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
1,5	Gibsita	13
	SAPO-37	trazas
2,0	Gibsita	10
	SAPO-37	trazas
2,7	Gibsita	12
	SAPO-37	trazas
3,3	SAPO-20	13
	Gibsita	8
	SAPO-37	trazas
4,5	SAPO-20	68
	Gibsita	15
20,8	SAPO-20	90
	Gibsita	10

TABLA 5.63.

SAPO-20. Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 50 H_2O : 0,60 SiO_2		
T_c : 175°C		
N_c : 0 r.p.m.		

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
2,7	Gibbsite	11
	SAPO-20	4
	SAPO-37	trazas
3,0	Gibbsite	10
	SAPO-20	4
	SAPO-37	trazas
3,5	SAPO-20	43
	Gibbsite	16
	SAPO-37	trazas
4,5	SAPO-20	81
	Gibbsite	10
	SAPO-37	trazas
21,5	SAPO-20	94
	Gibbsite	6

TABLA 5.64.

SAPO-20. Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMPOSICION DEL GEL: Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 0,50 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 50 H_2O : 1,00 SiO_2 T_c : 175°C N_c : 0 r.p.m.

t_c (h)	RESULTADOS	
	PRODUCTOS	X_c (%)
3,0	Gibsita	15
	SAPO-20	12
	SAPO-37	trazas
3,8	SAPO-20	56
	Gibsita	15
	SAPO-37	trazas
4,2	SAPO-20	81
	Gibsita	15
5,0	SAPO-20	85
	Gibsita	15
6,5	SAPO-20	86
	Gibsita	14
22,5	SAPO-20	91
	Gibsita	9

TABLA 5.65.

Caracterización. Estabilidad térmica
(tiempo de calcinación: 1 hora)

TAMIZ CALCINADO	T_d (°C)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	x_c (%)
$AlPO_4-5$	600	$AlPO_4-5$	98
	700	$AlPO_4-5$	98
	800	$AlPO_4-5$	94
	900	T + C	100
	1000	T + C	100
SAPO-5	600	SAPO-5	98
	700	SAPO-5	98
	800	SAPO-5	98
	900	SAPO-5	98
	1000	SAPO-5	98
VPI-5	600	$AlPO_4-8$	53
	700	T + C	100
	800	T + C	100
	900	T + C	100
	1000	T + C	100
$AlPO_4-20$	600	$AlPO_4-20$	100
	700	$AlPO_4-20$	95
	800	$AlPO_4-20$	95
	900	T + C	100
	1000	T + C	100

ABREVIATURAS:

T: $AlPO_4$ -tridimita

C: $AlPO_4$ -cristobalita

TABLA 5.66.

Caracterización. Estabilidad térmica del VPI-5

Influencia de la temperatura de secado

FUENTE DE ALUMINIO: Gibsita

T_s (°C)	t_s (h)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	x_c (%)
Ambiente	48	VPI-5	59
		Gibsita	2
60	1	VPI-5	59
		Gibsita	2
	5	VPI-5	37
		Gibsita	2
	10	VPI-5	26
		Gibsita	2
	24	VPI-5	13
		Gibsita	2
100	0,5	VPI-5	11
		AlPO ₄ -8	83
		Gibsita	1
	1	VPI-5	9
		AlPO ₄ -8	50
		Gibsita	1
	5	VPI-5	8
		AlPO ₄ -8	44
		Gibsita	1
	10	VPI-5	6
		AlPO ₄ -8	15
		Gibsita	1
	24	VPI-5	5
		AlPO ₄ -8	10
		Gibsita	1

TABLA 5.67.

Caracterización. Estabilidad térmica del VPI-5
Influencia de la temperatura de secado

FUENTE DE ALUMINIO: Pseudoboemita

T_s (°C)	t_s (h)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
Ambiente	48	VPI-5	52
60	1	VPI-5	31
	5	VPI-5	27
	10	VPI-5	21
	24	VPI-5	15
	0,5	VPI-5 $AlPO_4$ -8	17 83
100	1	VPI-5 $AlPO_4$ -8	5 56
	5	VPI-5 $AlPO_4$ -8	4 26
	10	VPI-5 $AlPO_4$ -8	6 15
	24	VPI-5 $AlPO_4$ -8	5 10

TABLA 5.68.

Caracterización. Estabilidad térmica del VPI-5
Influencia del tratamiento térmico posterior al secado

T_{ca} (°C)	t_{ca} (min)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
100	0	VPI-5	59
		Gibsita	5
	5	VPI-5	26
		Gibsita	5
	10	VPI-5	23
		Gibsita	5
	15	VPI-5	18
		Gibsita	5
	20	VPI-5	15
		AlPO ₄ -8	10
		Gibsita	5
	25	VPI-5	16
		AlPO ₄ -8	15
		Gibsita	5
	30	VPI-5	13
		AlPO ₄ -8	20
		Gibsita	5
	60	VPI-5	14
		AlPO ₄ -8	20
		Gibsita	5
	90	VPI-5	14
		AlPO ₄ -8	20
		Gibsita	5
	120	VPI-5	14
		AlPO ₄ -8	20
		Gibsita	5

TABLA 5.69.

Caracterización. Estabilidad térmica del VPI-5
Influencia del tratamiento térmico posterior al secado

T_{ca} (°C)	t_{ca} (min)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
200	0	VPI-5	59
		Gibbsite	5
	5	VPI-5	14
		$AlPO_4$ -8	20
		Gibbsite	5
	10	VPI-5	11
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	4
	15	VPI-5	11
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	4
	20	VPI-5	12
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	5
	25	VPI-5	11
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	4
	30	VPI-5	10
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	4
	60	VPI-5	11
		$AlPO_4$ -8	25
		Gibbsite	4

TABLA 5.70.

Caracterización. Estabilidad térmica del VPI-5
Influencia del tratamiento térmico posterior al secado

T_{cal} (°C)	t_{cal} (min)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
580	0	VPI-5	59
		Gibbsite	5
	5	VPI-5	5
		$AlPO_4$ -8	28
		Gibbsite	2
	10	VPI-5	6
		$AlPO_4$ -8	30
		Gibbsite	2
	15	VPI-5	6
		$AlPO_4$ -8	33
		Gibbsite	2
	20	VPI-5	6
		$AlPO_4$ -8	34
		Gibbsite	2
	25	VPI-5	5
		$AlPO_4$ -8	35
		Gibbsite	1
	30	VPI-5	5
		$AlPO_4$ -8	36
		Gibbsite	1
	60	VPI-5	5
		$AlPO_4$ -8	35
		Gibbsite	1

TABLA 5.71.

Caracterización. Estabilidad del AlPO_4-5 en diferentes medios.
Sólido no calcinado

MEDIO	t_d (días)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
Aire húmedo	0	AlPO_4-5	98
	13	AlPO_4-5	98
	33	AlPO_4-5	98
	45	AlPO_4-5	98
	50	AlPO_4-5	98
	80	AlPO_4-5	98
Agua destilada	0	AlPO_4-5	98
	5	AlPO_4-5	98
	13	AlPO_4-5	98
	33	AlPO_4-5	95
	45	AlPO_4-5	95
Aguas madres de reacción	0	AlPO_4-5	98
	5	AlPO_4-5	98
	13	AlPO_4-5	88
	33	AlPO_4-5	88
NaCl (1M)	0	AlPO_4-5	98
	1	AlPO_4-5	92
	6	AlPO_4-5	85
	41	AlPO_4-5	84

TABLA 5.72.

Caracterización. Estabilidad del AlPO_4-5 en diferentes medios.

Sólido calcinado

MEDIO	t_d (días)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
Aire húmedo	0	AlPO_4-5	98
	13	AlPO_4-5	98
	33	AlPO_4-5	98
	45	AlPO_4-5	94
	69	AlPO_4-5	93
	80	AlPO_4-5	97
Agua destilada	0	AlPO_4-5	98
	1	AlPO_4-5	98
	6	AlPO_4-5	98
	41	AlPO_4-5	95
Agua sin destilar	0	AlPO_4-5	98
	1	AlPO_4-5	95
	6	AlPO_4-5	98
	41	AlPO_4-5	98
NaCl (1M)	0	AlPO_4-5	98
	1	AlPO_4-5	78
	6	AlPO_4-5	83
	41	AlPO_4-5	72
	62	AlPO_4-5	72

TABLA 5.72. (continuación)

MEDIO	t_d (días)	RESULTADOS	
		PRODUCTOS	X_c (%)
Et_3N (1M)	0	$AlPO_4-5$	98
	1	$AlPO_4-5$	90
	6	$AlPO_4-5$	92
	41	$AlPO_4-5$	80
NaOH (1M)	0	$AlPO_4-5$	98
	1	$AlPO_4-5$	0

TABLA 5.73.

Caracterización. Análisis termogravimétrico del AlPO_4-5

ATMOSFERA: Oxidante (Aire)

MASA INICIAL (mg): 9,833

MASA FINAL (mg): 8,380

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		VARIACION DE MASA	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	(mg)	(%)
25	120	-0,394	-4,007
120	300	-0,797	-8,105
300	700	-0,262	-2,664
TOTAL		-1,453	-14,776

TABLA 5.74.

Caracterización. Análisis termogravimétrico del AlPO_4-5

ATMOSFERA: Inerte (N_2)
 MASA INICIAL (mg): 19,285
 MASA FINAL (mg): 17,252

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		VARIACION DE MASA	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	(mg)	(%)
25	130	-0,257	-1,333
130	330	-1,501	-7,783
330	430	-0,130	-0,674
430	700	-0,145	-0,752
TOTAL		-2,033	-10,542

TABLA 5.75.

Caracterización. Análisis termogravimétrico del SAPO-5

ATMOSFERA: Oxidante (Aire)

MASA INICIAL (mg): 13,317

MASA FINAL (mg): 11,221

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		VARIACION DE MASA	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	(mg)	(%)
25	150	-0,677	-5,086
150	240	-0,258	-1,943
240	300	-0,216	-1,623
300	450	-0,509	-3,828
450	700	-0,436	-3,277
TOTAL		-2,096	-15,757

TABLA 5.76.

Caracterización. Análisis termogravimétrico del VPI-5

ATMOSFERA: Oxidante (Aire)

MASA INICIAL (mg): 13,262

MASA FINAL (mg): 9,559

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		VARIACION DE MASA	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	(mg)	(%)
25	150	-3,248	-24,491
150	300	-0,245	-1,847
300	700	-0,210	-1,584
TOTAL		-3,703	-27,922

TABLA S.77.

Caracterización. Análisis termogravimétrico del AlPO_4-20

ATMOSFERA: Oxidante (Aire)

MASA INICIAL (mg): 27,154

MASA FINAL (mg): 19,873

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		VARIACION DE MASA	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	(mg)	(%)
25	200	-2,413	-8,888
200	300	-1,311	-4,830
300	400	-1,062	-3,913
400	700	-2,495	-9,190
TOTAL		-7,281	-26,821

TABLA 5.78.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: n-butano

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
398	27,71	316,55	8,8045	2,4371
	17,45	199,32	11,8052	3,4174
	11,76	134,29	15,4690	5,3192
	10,11	115,47	17,3452	6,5797
	8,99	102,67	19,3606	7,6068
423	27,25	330,83	4,5924	2,5358
	17,43	211,63	6,0238	3,1956
	11,83	143,66	7,5775	4,5048
	10,20	123,77	8,6358	5,5131
	8,89	107,93	9,6365	6,6157
468	28,41	365,32	2,4326	2,1095
	18,13	233,06	3,2946	2,6594
	11,87	152,56	4,3306	4,4212
	10,41	133,81	4,7210	5,4072
	9,13	117,36	5,3844	7,3220

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \therefore \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.79.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: ciclohexeno

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
498	18,55	265,08	10,5842	2,3479
	12,80	182,91	14,2849	3,2965
	9,99	142,72	16,3522	4,0326
	8,01	114,52	19,3385	5,3499
523	18,58	278,82	6,4301	2,5739
	12,38	185,88	8,0718	3,7428
	8,63	129,58	10,1124	5,4287
	8,12	121,92	10,8810	5,6653
548	18,83	296,12	3,7839	2,5318
	9,89	155,55	5,5025	5,0017
	8,71	137,05	5,9799	5,2931
	7,87	123,77	6,5217	6,3642

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.80.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: benceno

T_a (K)	Q_{He} ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	v ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
473	31,66	429,80	6,8050	2,3152
	15,65	212,38	9,9908	3,3614
	11,95	162,19	12,0792	4,2846
	9,46	128,37	14,2542	5,6206
498	15,77	225,39	5,6547	3,3532
	12,01	171,68	6,6678	4,3292
	9,84	140,58	7,6433	5,3023
	8,03	114,82	8,9055	6,7603
523	28,50	427,83	2,4480	2,3771
	15,94	239,20	3,3559	3,3953
	13,39	201,02	3,7404	3,9825
	10,79	161,97	4,2304	4,9450
	8,94	134,11	4,9847	6,1109

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)

v : Velocidad intersticial $\left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right)$ siendo $\begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$

 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico

α : $\frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v}$ $\therefore$ siendo $\begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$

TABLA 5.81.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: o-xileno

T_a (K)	Q_{He} ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	v ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
523	30,51	457,92	6,5147	2,6499
	17,02	255,48	9,1131	3,0986
	12,25	183,92	11,2408	3,7817
	9,89	148,49	13,0473	4,9840
	8,89	133,42	14,4761	5,7094
543	29,44	458,71	4,0309	2,4624
	17,05	265,63	5,6396	3,2607
	11,81	184,06	7,0763	4,1541
	9,90	154,21	8,1336	5,1285
	8,73	136,00	9,1630	6,0120
563	30,20	401,30	2,6057	2,9421
	16,85	223,84	3,7234	4,0126
	12,33	163,82	4,5155	4,8529
	9,91	131,74	5,1365	5,8640
	8,67	115,27	5,6622	6,9042

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.82.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: m-xileno

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
523	30,56	458,70	4,7288	2,7159
	17,02	255,48	6,7407	3,7032
	12,18	182,86	8,2537	4,6701
	9,93	149,02	9,5396	5,3067
	8,92	133,85	10,2850	6,0093
543	29,08	453,16	2,9686	2,5983
	16,97	264,38	4,0624	3,3719
	11,85	184,72	5,1918	4,6378
	9,85	153,45	6,0206	5,9029
	8,78	136,86	6,5573	6,3276
563	30,05	399,29	1,8286	2,7798
	16,51	219,43	2,7618	4,2046
	11,98	159,19	3,2353	4,9097
	9,80	130,20	3,8893	6,5595
	8,67	115,15	4,2519	8,0265

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \therefore \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.83.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO: p-xileno

T_a (K)	Q_{He} ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	v ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
523	30,77	461,83	8,9342	1,9109
	12,15	182,30	15,9024	3,6509
	10,29	154,43	18,1114	4,1164
	8,60	129,12	20,5671	5,3103
543	30,43	474,22	5,6036	2,1084
	17,62	274,60	7,9498	2,9479
	12,25	190,95	10,1588	4,1660
	10,25	159,70	11,4306	5,0274
563	30,25	488,70	3,6757	2,6601
	18,36	296,62	4,9674	3,0666
	11,85	191,53	6,4976	4,1371
	9,95	160,77	7,2986	4,7490
	8,75	141,45	8,3280	6,0157

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{\text{He}} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{\text{amb}}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{\text{amb}}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.84.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en SAPO-5

ADSORBATO: o-xileno

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
563	17,29	326,86	22,8953	1,7379
	12,40	234,42	27,3650	2,2772
	10,56	199,56	29,6523	2,6468
588	29,56	583,52	8,4338	1,9473
	16,81	331,81	10,2210	2,5924
	10,29	203,24	13,7428	4,7434
	8,88	175,36	15,0270	5,5761
613	30,34	627,54	4,0231	2,3626
	16,95	350,55	5,2563	3,6381
	12,35	255,43	6,4430	5,2440
	10,46	216,38	7,2731	6,1509
	8,85	183,03	8,0032	7,2058

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{He} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{amb}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{amb}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \therefore \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.85.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en SAPO-5

ADSORBATO: m-xileno

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
563	30,46	575,73	15,4066	1,3276
	16,96	320,69	20,0252	2,9139
	12,60	238,27	22,8334	3,9504
	10,44	197,42	25,1990	6,7407
588	28,99	572,25	7,0051	1,7048
	17,32	342,03	9,3418	2,9541
	12,22	241,17	11,4840	4,1179
	10,42	205,65	13,7778	5,6336
	8,94	176,44	15,5019	7,2744
613	30,61	630,06	3,7391	2,7656
	16,69	343,51	5,2103	5,0526
	12,87	264,91	6,2015	6,9981
	10,59	218,06	7,1169	8,6853

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{He} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{amb}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{amb}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.86.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en SAPO-5

ADSORBATO: p-xileno

T_a (K)	Q_{He} (ml·min ⁻¹)	v (cm·min ⁻¹)	μ (min)	$\alpha \cdot 10^3$ (min)
563	18,14	342,83	18,6689	4,1049
	12,98	245,30	20,1767	4,9809
	10,67	201,63	22,0030	5,3633
	9,31	175,93	22,9056	6,2964
588	28,85	569,50	7,6467	2,4160
	12,00	236,91	12,1445	6,3269
	9,99	197,26	13,2957	7,3118
	9,05	178,67	14,4418	8,4295
613	28,71	590,87	5,0166	2,3739
	13,02	267,88	7,8959	5,3656
	10,56	217,37	8,7911	7,1490
	8,99	185,03	10,1977	9,0151

ABREVIATURAS:

 T_a : Temperatura de adsorción (K) Q_{He} : Caudal volumétrico del gas portador (Helio)
$$v : \text{Velocidad intersticial} \left(v = \frac{Q_{He} \cdot T_a}{S \cdot \epsilon \cdot T_{amb}} \right) \text{ siendo } \begin{cases} S: \text{Sección transversal de la columna} \\ \epsilon: \text{Porosidad del lecho} \\ T_{amb}: T. \text{ ambiente (K)} \end{cases}$$
 μ : Momento de primer orden del pico cromatográfico
$$\alpha : \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} \quad \text{siendo } \begin{cases} \sigma^2: \text{Momento de segundo orden del pico cromatográfico} \\ L: \text{Longitud de la columna} \end{cases}$$

TABLA 5.87.

Caracterización. Espectroscopía infrarroja
Bandas de absorción

BANDAS DE ABSORCION (cm^{-1})	
AlPO_4-5	SAPO-5
400 - 1200	400 - 1200
1500 - 1800	1500 - 1800
2350 - 2400	2350 - 2400
2800 - 3000	2800 - 3000
-----	3400 - 3500
3500 - 3900	3500 - 3900

TABLA 5.88.

Caracterización. Catálisis

CATALIZADOR: Fe/AlPO ₄ -5	
TEMPERATURA: 280 °C	VELOCIDAD ESPACIAL: 1 mol·h ⁻¹ ·Kg ⁻¹
PRESION: 21 Kg·cm ⁻²	RELACION MOLAR H ₂ /CO: 1

COMPOSICION DEL EFLUENTE					
	% peso	% moles	<i>Distribución de hidrocarburos</i>		
CO	92,79	49,92		% peso	% moles
H ₂	6,65	49,74	Metano	27,37	48,39
H ₂ O	0,21	0,18	Etileno	8,07	8,16
CO ₂	0,13	0,04	Etano	3,88	3,66
Alcoholes	0,00	0,00	Propileno	46,12	31,09
Hidrocarburos	0,22	0,12	Propano	10,28	6,61
<i>Distribución de alcoholes</i>			Butenos	0,00	0,00
	% peso	% moles	Butanos	4,28	2,09
Metanol	0,00	0,00	C ₅₋₁₂ al	0,00	0,00
Etanol	0,00	0,00	C ₅₋₁₂ ar	0,00	0,00
i-propanol	0,00	0,00	C ₁₃₊	0,00	0,00
n-propanol	0,00	0,00			
PARAMETROS DE REACCION					
<i>Conversiones (%)</i>		<i>Rendimientos (%)</i>		<i>Selectividades (%)</i>	
CO	0,53	CO ₂	0,09	CO ₂	16,35
H ₂	0,92	Alcoholes	0,00	Alcoholes	0,00
		CH ₄	0,11	CH ₄	20,92
		Olef. C ₂ -C ₄	0,25	Olef. C ₂ -C ₄	47,38
		Paraf. C ₂ -C ₄	0,08	Paraf. C ₂ -C ₄	15,35
		Hidroc. C ₅₊	0,00	Hidroc. C ₅₊	0,00

TABLA 5.89.

Caracterización. Catálisis

CATALIZADOR: Fe/SAPO-5	
TEMPERATURA: 280 °C	VELOCIDAD ESPACIAL: 1 mol·h ⁻¹ ·Kg ⁻¹
PRESION: 21 Kg·cm ⁻²	RELACION MOLAR H ₂ /CO: 1

COMPOSICION DEL EFLUENTE				
	% peso	% moles	<i>Distribución de hidrocarburos</i>	
CO	90,25	49,61		
H ₂	6,34	48,42	Metano	17,02 40,22
H ₂ O	1,38	1,18	Etileno	5,13 6,93
CO ₂	0,65	0,23	Etano	9,17 11,56
Alcoholes	0,05	0,02	Propileno	14,72 13,26
Hidrocarburos	1,33	0,54	Propano	6,04 5,19
<i>Distribución de alcoholes</i>			Butenos	7,23 4,88
	% peso	% moles	Butanos	9,13 5,96
Metanol	14,57	22,08	C _{5-12 al}	25,95 10,49
Etanol	36,59	38,50	C _{5-12 ar}	2,74 0,92
i-propanol	7,03	5,65	C ₁₃₊	2,87 0,59
n-propanol	41,81	33,77		
PARAMETROS DE REACCION				
<i>Conversiones (%)</i>		<i>Rendimientos (%)</i>		<i>Selectividades (%)</i>
CO	3,25	CO ₂	0,44	CO ₂ 13,61
H ₂	5,64	Alcoholes	0,06	Alcoholes 1,95
		CH ₄	0,42	CH ₄ 13,02
		Olef. C ₂ -C ₄	0,77	Olef. C ₂ -C ₄ 23,69
		Paraf. C ₂ -C ₄	0,66	Paraf. C ₂ -C ₄ 20,24
		Hidroc. C ₅₊	0,90	Hidroc. C ₅₊ 27,49

TABLA 5.90.

Caracterización. Catálisis

CATALIZADOR: Fe/HZSM-5(1)	
TEMPERATURA: 280 °C	VELOCIDAD ESPACIAL: 1 mol·h ⁻¹ ·Kg ⁻¹
PRESION: 21 Kg·cm ⁻²	RELACION MOLAR H ₂ /CO: 1

COMPOSICION DEL EFLUENTE					
	% peso	% moles	<i>Distribución de hidrocarburos</i>		
CO	76,52	45,81		% peso	% moles
H ₂	5,21	43,37	Metano	22,74	43,63
H ₂ O	5,04	4,69	Etileno	3,28	3,58
CO ₂	6,51	2,48	Etano	20,50	21,04
Alcoholes	0,02	0,01	Propileno	6,57	4,68
Hidrocarburos	6,70	3,63	Propano	18,11	12,77
<i>Distribución de alcoholes</i>			Butenos	2,69	1,38
	% peso	% moles	Butanos	13,13	6,89
Metanol	51,20	65,03	C _{5-12 al}	11,19	5,23
Etanol	48,80	34,97	C _{5-12 ar}	0,30	0,13
i-propanol	0,00	0,00	C ₁₃₊	1,49	0,60
n-propanol	0,00	0,00			
PARAMETROS DE REACCION					
<i>Conversiones (%)</i>		<i>Rendimientos (%)</i>		<i>Selectividades (%)</i>	
CO	17,98	CO ₂	4,44	CO ₂	24,73
H ₂	22,35	Alcoholes	0,02	Alcoholes	0,10
		CH ₄	2,84	CH ₄	15,81
		Olef. C ₂ -C ₄	1,81	Olef. C ₂ -C ₄	10,09
		Paraf. C ₂ -C ₄	7,02	Paraf. C ₂ -C ₄	39,08
		Hidroc. C ₅₊	1,83	Hidroc. C ₅₊	10,19

TABLA 5.91.

Caracterización. Catálisis

CATALIZADOR: Fe/HZSM-5(2)	
TEMPERATURA: 280 °C	VELOCIDAD ESPACIAL: 1 mol·h ⁻¹ ·Kg ⁻¹
PRESION: 21 Kg·cm ⁻²	RELACION MOLAR H ₂ /CO: 1

COMPOSICION DEL EFLUENTE					
	% peso	% moles	<i>Distribución de hidrocarburos</i>		
CO	69,67	41,96		% peso	% moles
H ₂	5,81	48,61	Metano	11,18	30,19
H ₂ O	0,01	0,02	Etileno	11,11	17,15
CO ₂	18,52	7,10	Etano	2,97	4,28
Alcoholes	0,40	0,15	Propileno	15,01	15,44
Hidrocarburos	5,59	2,16	Propano	3,15	3,09
<i>Distribución de alcoholes</i>			Butenos	11,70	9,03
	% peso	% moles	Butanos	3,11	2,32
Metanol	31,92	43,70	C ₅₋₁₂ al	41,24	18,38
Etanol	30,12	28,64	C ₅₋₁₂ ar	0,00	0,00
i-propanol	0,00	0,00	C ₁₃₊	0,53	0,12
n-propanol	37,96	27,66			
PARAMETROS DE REACCION					
<i>Conversiones (%)</i>		<i>Rendimientos (%)</i>		<i>Selectividades (%)</i>	
CO	24,98	CO ₂	12,69	CO ₂	50,81
H ₂	13,09	Alcoholes	0,50	Alcoholes	2,01
		CH ₄	1,18	CH ₄	4,72
		Olef. C ₂ -C ₄	4,56	Olef. C ₂ -C ₄	18,26
		Paraf. C ₂ -C ₄	1,06	Paraf. C ₂ -C ₄	4,24
		Hidroc. C ₅₊	4,99	Hidroc. C ₅₊	19,96

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO AlPO_4 -5

6.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS

Los objetivos fundamentales de los experimentos previos realizados en el estudio de la síntesis del tamiz molecular de base aluminofosfato tipo AlPO_4 -5 fueron:

- Selección de las materias primas adecuadas: fuente de aluminio y promotor de cristalización.
- Selección de un procedimiento de preparación del gel.

Para estos experimentos se fijaron las condiciones de operación (experimento previo base) en los siguientes valores (Wilson y col., 1982; Jahn y col., 1989):

- *Composición del gel:* $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 50 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ Promotor}$
- *Formación del gel:*

Gel ácido: Temperatura: ambiente
 Tiempo de agitación: 45 minutos
 Envejecimiento: 0 horas

Gel final: Temperatura: ambiente
 Tiempo de agitación: 45 minutos
 Envejecimiento: 0 horas

- *Cristalización:* Temperatura: 200 °C
 Agitación: 0 r.p.m.
 Tiempo: 24 horas
- *Tratamiento final:* Lavado con agua y filtrado
 Secado a 100 °C

En todos ellos se utilizó ácido ortofosfórico (H_3PO_4 85%) como fuente de fósforo, llevándose a cabo la síntesis en reactores discontinuos sin agitación, de 12,5 ml de capacidad.

i) Selección de la fuente de aluminio

La naturaleza de los reaccionantes en general y de las fuentes de aluminio en particular influye de manera decisiva en la síntesis de los tamices moleculares, ya que condiciona la reactividad del gel de partida. Como fuentes de aluminio se ensayaron: *pseudoboemita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *isopropóxido de aluminio* ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$), compuestos ambos mencionados en distintas publicaciones para la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Wilson y col., 1982; Yang y col., 1988; Choudhary, 1987; 1988), *gibsita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *aluminato sódico* (NaAlO_2) y *sulfato de aluminio hidratado* ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), materias primas de bajo coste empleadas en este Departamento para la síntesis de zeolitas, que pudieran constituir una alternativa competitiva para la obtención de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ a escala industrial.

En la Tabla 5.1 se resumen los resultados alcanzados en una serie de experimentos realizados en las condiciones del experimento previo base utilizando trietilamina (Et_3N) como promotor.

De los cinco compuesto utilizados, la pseudoboemita, isopropóxido de aluminio y gibsita conducen a $\text{AlPO}_4\text{-5}$, aunque en el caso de la gibsita éste aparece impurificado por otros aluminofosfatos no porosos con estructuras tipo tridimita y cristobalita (D' Yvoire, 1961; Bennett y col., 1986), así como por gibsita sin reaccionar debido a su alta estabilidad estructural. Cuando se utiliza aluminato sódico o sulfato de aluminio como materias primas, el producto de reacción es amorfo o formado por fases cristalinas densas, lo que parece indicar que la presencia de cationes Na^+ o aniones SO_4^{2-} , AlO_2^- , ajenos a la composición del gel, pudieran inhibir la cristalización del $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

A la vista de los resultados obtenidos se seleccionó la gibsita como fuente de aluminio, por las razones anteriormente expuestas y por ser una materia prima no empleada hasta la fecha en la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

ii) Selección del promotor

Se ha investigado la influencia de la naturaleza de diferentes compuestos orgánicos como posibles promotores de cristalización en la síntesis de AlPO_4-5 . Los materiales empleados fueron: *triethylamina* (Et_3N), *tripropilamina* (Pr_3N), *dibutilamina* (Bu_2NH), *diisopropilamina* ($i\text{-Pr}_2\text{NH}$), *triethanolamina* ($(\text{EtOH})_3\text{N}$), *etanol* (EtOH) e *isopentanol* ($i\text{-PeOH}$). Los compuestos aminados utilizados se citan como promotores de cristalización en la bibliografía sobre síntesis de AlPO_4-5 (Lok y col., 1983; Wilson y col., 1982; 1983), mientras que los compuestos alcohólicos se seleccionaron teniendo en cuenta tanto su tamaño molecular similar al de los aminados ($i\text{-PeOH}$), como su capacidad para formar enlaces por puentes de hidrógeno entre sí y con las moléculas de agua, adquiriendo un tamaño real como agregado molecular similar al de los compuestos aminados (EtOH) (Bellamy, 1966), y por tanto, con posibilidades de orientar hacia la estructura de tamaño de poro grande del aluminofosfato AlPO_4-5 .

Los resultados alcanzados en las condiciones del experimento previo base utilizando isopropóxido de aluminio como fuente de aluminio se resumen en la Tabla 5.2.

Se observa que sólo cuando una trialquilamina o trialcoholamina se utiliza como agente promotor se produce la formación de AlPO_4-5 sin la presencia de impurezas. Las dialquilaminas conducen a mezclas de AlPO_4-5 y 11 en diferentes proporciones, mientras que con los alcoholes utilizados sólo se sintetiza una fase densa con estructura similar a la de la tridimita.

El hecho de que varios compuestos orgánicos con diferentes tamaños y estructuras moleculares actúen como promotores de cristalización del AlPO_4-5 demuestra que el único requerimiento estérico para la molécula del promotor es que su diámetro cinético no exceda al del poro de los canales de la estructura que se desea obtener (Wilson y col., 1983). Así, en el caso del AlPO_4-5 con un diámetro de poro de 8 Å, son moléculas ramificadas como las trialquilaminas las que pueden utilizarse como promotores.

Sin embargo, además de las condiciones relativas al tamaño molecular,

es de desear que los promotores de cristalización del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sean compuestos básicos para situar el pH del gel final en los valores adecuados, sin necesidad de añadir compuestos extraños a la composición del gel que puedan afectar a su cristalización. Este hecho puede ser el determinante de que la utilización de alcoholes de tamaños moleculares similares a las trialkilaminas como promotores de cristalización no conduzcan a la síntesis de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sino a la de $\text{AlPO}_4\text{-tridimita}$, cuya formación se ve favorecida para pH bajos del gel final.

A la vista de los resultados se seleccionó la trietilamina como el promotor del resto del trabajo experimental realizado.

iii) Selección del procedimiento de preparación de los geles

Las variables que influyen tanto en la preparación del gel ácido como del gel final de un aluminofosfato son: temperatura, tiempo de agitación, envejecimiento, velocidad de agitación, pH y presencia de cationes.

Para el estudio de la influencia de estas variables se utilizaron las condiciones de operación y composición del experimento previo base, gibsita como fuente de aluminio y trietilamina como promotor.

a) Temperatura

Los resultados obtenidos (Tabla 5.3) se presentan en la Figura 6.1 de la forma cristalinidad de los productos de reacción frente a temperatura de formación del gel. Puede observarse que al aumentar la temperatura de formación del gel ácido aumenta la cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$, disminuyendo ligeramente, aunque no se elimina totalmente, la proporción de gibsita y de fases densas, probablemente por una mejor desestructuración de la gibsita a mayor temperatura.

Por el contrario la formación del gel final a temperaturas superiores a la ambiente no favorece la eliminación de gibsita permaneciendo constante la composición del producto de reacción. Esto demuestra que es en la etapa

de formación del gel ácido cuando puede lograrse la desestructuración de la gibsita para formar las especies amorfas de aluminofosfato hidratado.

b) Tiempo de agitación y envejecimiento

Durante la formación del gel ácido tiene lugar la reacción entre la fuente de aluminio y el ácido ortofosfórico. La cinética de esta reacción depende de la proporción relativa utilizada y como consecuencia, el pH de la mezcla precursora o gel ácido aumenta con el tiempo de agitación, estabilizándose una vez que se alcanza el equilibrio de formación del aluminofosfato amorfo (Tabla 5.4).

Cuando se adiciona el promotor al gel ácido para obtener el gel final, el pH aumenta primero bruscamente y luego de forma más lenta hasta un determinado valor donde se estabiliza. Durante este período se produce la reorganización de las especies de aluminofosfato amorfo entorno al promotor, de suma importancia para la formación de una estructura cristalina porosa determinada.

Para determinar la influencia del tiempo de agitación se realizaron una serie de experimentos en los cuales se variaron los tiempos de agitación de los geles ácido y final. Los resultados se presentan en la Figura 6.2.

Puede observarse que el tiempo de agitación del gel ácido tiene un efecto considerable sobre el pH del gel y sobre la cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sintetizado. Tiempos menores de 45 minutos producen una disminución de la cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$, mientras tiempos mayores no influyen apreciablemente en la misma. Por lo tanto es necesario un tiempo de agitación mayor de 45 minutos para conseguir la estabilización del pH del gel ácido y por lo tanto el equilibrio en la formación de especies de aluminofosfato amorfo, que permita alcanzar una cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ elevada. Sin embargo el tiempo de agitación del gel ácido no afecta a la proporción de impurezas cristalinas en el producto de reacción.

El tiempo de agitación del gel final, en el intervalo de 15 a 195

minutos estudiado, no tiene una influencia apreciable sobre los productos obtenidos en la cristalización, aunque sí sobre el pH del gel que aumenta al hacerlo esta variable debido a la mayor extensión de la reacción de neutralización entre el H_3PO_4 y la amina promotora.

La velocidad de agitación en el intervalo de 300 a 1500 r.p.m. no influye en la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

De todo ello se deduce que el gel ácido debe agitarse durante al menos 45 minutos para conseguir favorecer la formación del $\text{AlPO}_4\text{-5}$; mientras que el gel final es necesario agitarlo durante un tiempo corto (15 minutos), suficiente para conseguir la homogeneización del gel final.

Finalmente se encontró que el envejecimiento de ambos geles en el intervalo de 0 a 96 horas a temperatura ambiente no influye en la cristalinidad o presencia de impurezas en el producto de reacción.

c) pH del gel y presencia de cationes

Los resultados previos obtenidos muestran que el crecimiento del aluminofosfato $\text{AlPO}_4\text{-5}$ está fuertemente influido por el valor del pH de los geles. En la Tabla 5.5 se presentan los resultados alcanzados en experimentos realizados variando el pH del gel final bien añadiendo disoluciones acuosas de NO_3H , NaOH o $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ al gel o aumentando la proporción de P_2O_5 o promotor.

Se puede observar cómo cuando el pH disminuye por la adición de H_3PO_4 o de NO_3H , la proporción de $\text{AlPO}_4\text{-tridimita}$ aumenta desapareciendo el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en el producto de reacción.

Para valores del pH superiores a 6 obtenidos por adición de NaOH o $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ no cristaliza apareciendo otras fases densas. Sin embargo cuando el pH 6 se consigue añadiendo mayor proporción de amina al gel, el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sí cristaliza. Esto puede indicar que la presencia de cationes (Na^+ , NH_4^+) en el gel de reacción inhibe la cristalización del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Así, cuando se añade al gel NaCl , sin modificar su pH, sólo

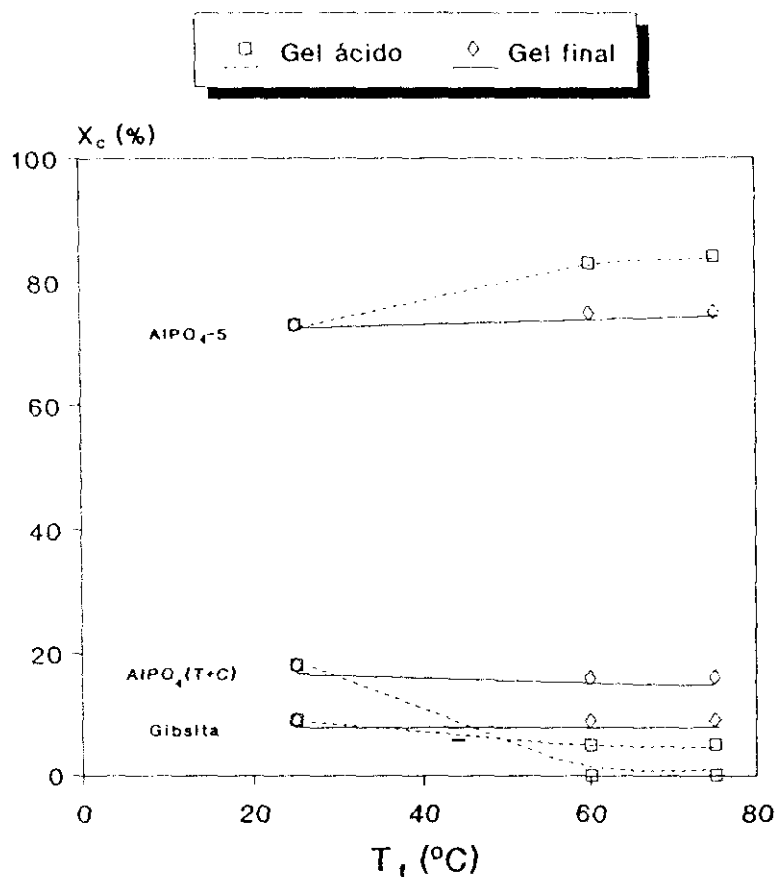


FIGURA 6.1. AlPO_4-5 . Selección del procedimiento de preparación de los geles. Influencia de la temperatura de formación de los geles.

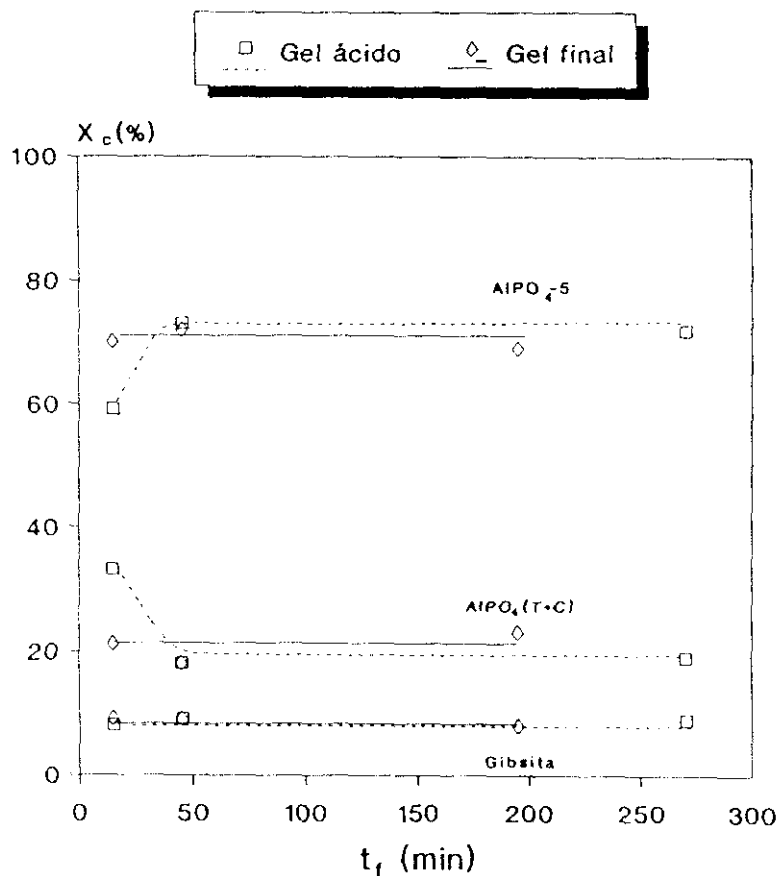


FIGURA 6.2. AlPO_4-5 . Selección del procedimiento de preparación de los geles. Influencia del tiempo de agitación de los geles.

aparecen fases densas en el producto de reacción, confirmando así esta hipótesis.

Estos resultados explicarían asimismo los obtenidos al utilizar aluminato sódico o sulfato de aluminio como materias primas (Tabla 5.1).

6.1.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES CONTROLABLES

Seleccionados en los experimentos previos:

- *Fuente de aluminio:* Gibbsita
- *Promotor:* Trietilamina
- *Procedimiento de preparación de los geles:*
 - * Temperatura: ambiente
 - * Tiempo de agitación del gel ácido: 45 minutos
 - * Tiempo de agitación del gel final: 15 minutos

Se investigó la influencia de las siguientes variables:

- Composición del gel final
- Temperatura de cristalización, T_c
- Velocidad de agitación durante la cristalización, N_c
- Incorporación de silicio

i) Composición del gel final

La composición del gel final se estableció en función de las tres relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 , Et_3N/Al_2O_3 y H_2O/Al_2O_3 .

a) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

La relación P_2O_5/Al_2O_3 influye sobre el pH del gel final, ya que al aumentar esta relación, manteniendo constantes las otras relaciones molares, disminuye el pH del mismo, lo que puede afectar tanto a la

cinética del proceso como a la naturaleza de las fases sintetizadas.

Inicialmente se determinó la influencia de esta variable sobre la naturaleza de las fases cristalizadas, para lo cual se realizaron dos series de experimentos con una relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,00 y 1,50 respectivamente, variando la razón $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0,8 y 1,75. Los resultados alcanzados para un tiempo de reacción de 24 horas (Tablas 5.6 y 5.7) se representan en la Figura 6.3.a,b de la forma cristalinidad del AlPO_4 -5 sintetizado y pH del gel final frente a la razón $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

En ambas series de experimentos, cuando la razón $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta y consecuentemente el pH del gel final disminuye, la cantidad de gibsita sin reaccionar también disminuye, desapareciendo para valores de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 1,15. Sin embargo, se favorece la formación de AlPO_4 -tridimita, fase no porosa que llega a ser el principal producto de reacción cuando el pH del gel final es inferior a 2,8. Como consecuencia, la cristalinidad del AlPO_4 -5 pasa por un máximo, cuyo valor aumenta al hacerlo la proporción de promotor en el gel.

Para determinar la influencia de la relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre la cinética de cristalización y sobre el tamaño de partícula del AlPO_4 -5 sintetizado se realizaron tres experimentos para valores de esta relación molar de 1,05, 1,15 y 1,25 (Tablas 5.8 a 5.10). En la Figura 6.4.a,b se ha representado la variación de la cristalinidad y del diámetro medio equivalente, frente al tiempo de cristalización.

Puede observarse cómo el período de nucleación no parece verse afectado por la razón molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por el contrario al aumentar esta relación aumentan tanto la velocidad de crecimiento como la cristalinidad máxima del AlPO_4 -5 sintetizado. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el carácter autocatalítico del proceso de cristalización del AlPO_4 -5 y la mayor desestructuración de la gibsita, que implica una concentración más elevada de especies amorfas de aluminofosfatos en el gel de reacción.

El diámetro medio equivalente de los productos de reacción (Figura 6.4.b), aumenta más rápidamente al igual que la cristalinidad al hacerlo la

razón P_2O_5/Al_2O_3 , tendiendo a un diámetro medio equivalente similar en los tres experimentos cuando se ha alcanzado la cristalinidad máxima.

En la Figura 6.5.a,b,c se presentan las microfotografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras de $AlPO_4-5$ tomadas a tiempos cortos de reacción en cada uno de los tres experimentos. En ellas se observa cómo los tamaños de partículas son algo mayores en el experimento realizado con la mayor relación molar P_2O_5/Al_2O_3 presentando también mayor intercrecimiento cristalino.

El mejor ataque de la gibsita en la etapa de formación del gel con mayor formación de especies aluminofosfato amorfo hace que el rendimiento másico de la reacción aumente con la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 , tal como puede apreciarse en la Tabla 6.1.

TABLA 6.1.

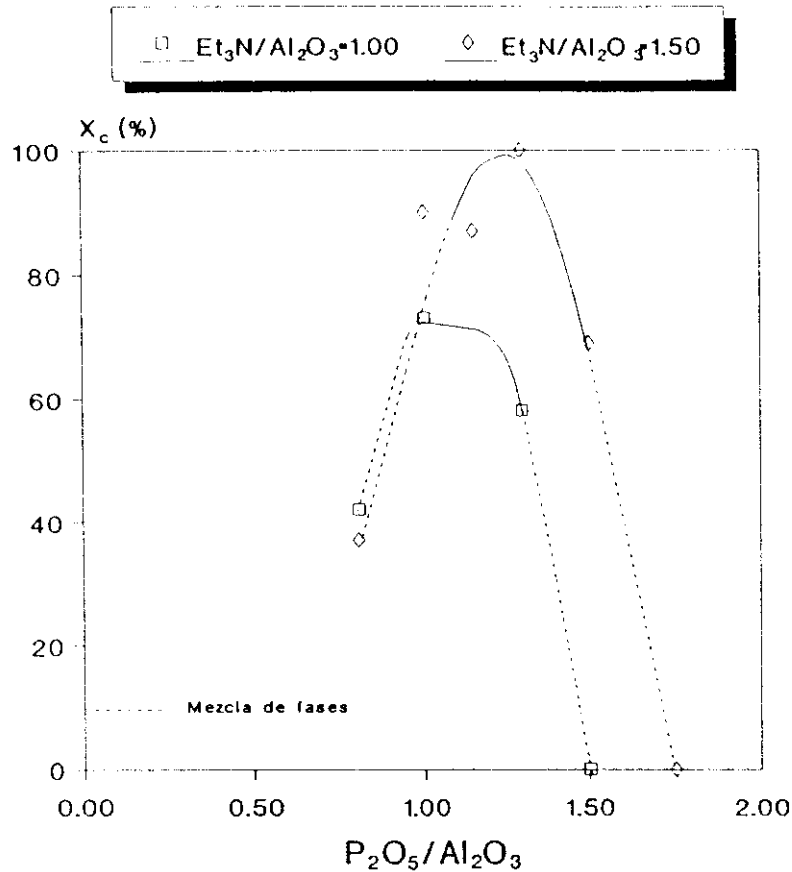
P_2O_5/Al_2O_3	1,05	1,15	1,25
Rdto. másico (masa $AlPO_4-5$ /masa gel, %)	11,0	12,5	13,7

b) Relación molar Et_3N/Al_2O_3

La influencia de la relación molar Et_3N/Al_2O_3 sobre la naturaleza y cristalinidad de las fases sintetizadas se presenta en la Figura 6.6.a,b. En ella se han representado los resultados obtenidos al variar esta relación entre 0,75 y 6,00 (Tabla 5.11) en la forma cristalinidad y pH del gel final frente a la relación molar Et_3N/Al_2O_3 respectivamente, para un tiempo de reacción de 24 horas.

Cuando la relación Et_3N/Al_2O_3 aumenta en el intervalo 0,75 a 1,70, lo hace también la cristalinidad y pureza del $AlPO_4-5$. Para valores superiores, la mayor proporción de amina eleva el pH del gel por encima de 6,0, lo que afecta a la solubilidad de la gibsita que aparece sin

a)



b)

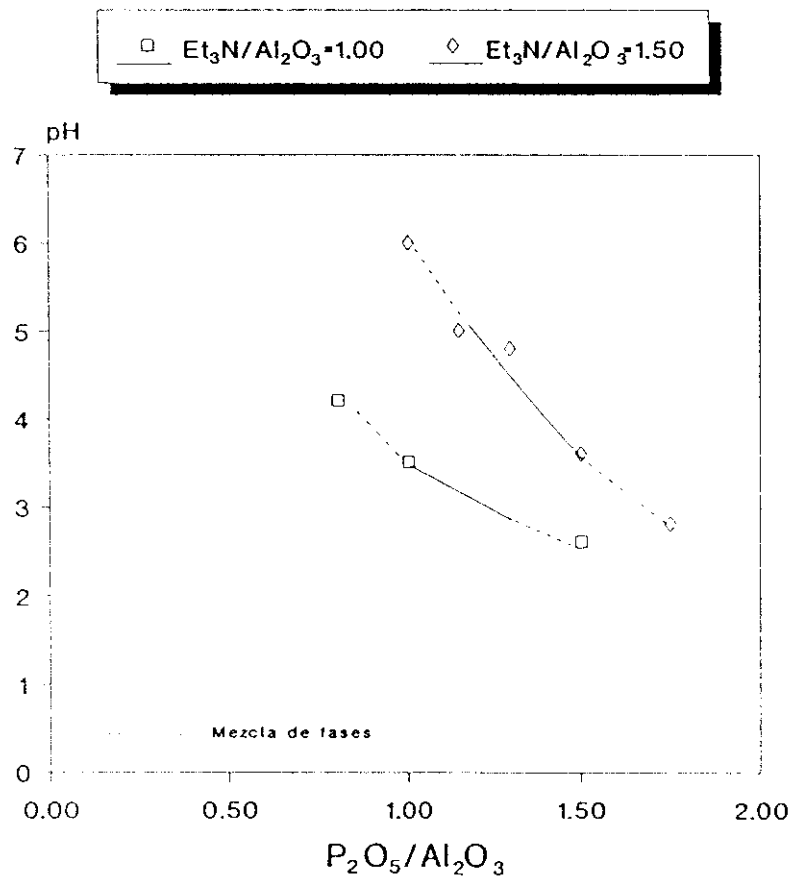
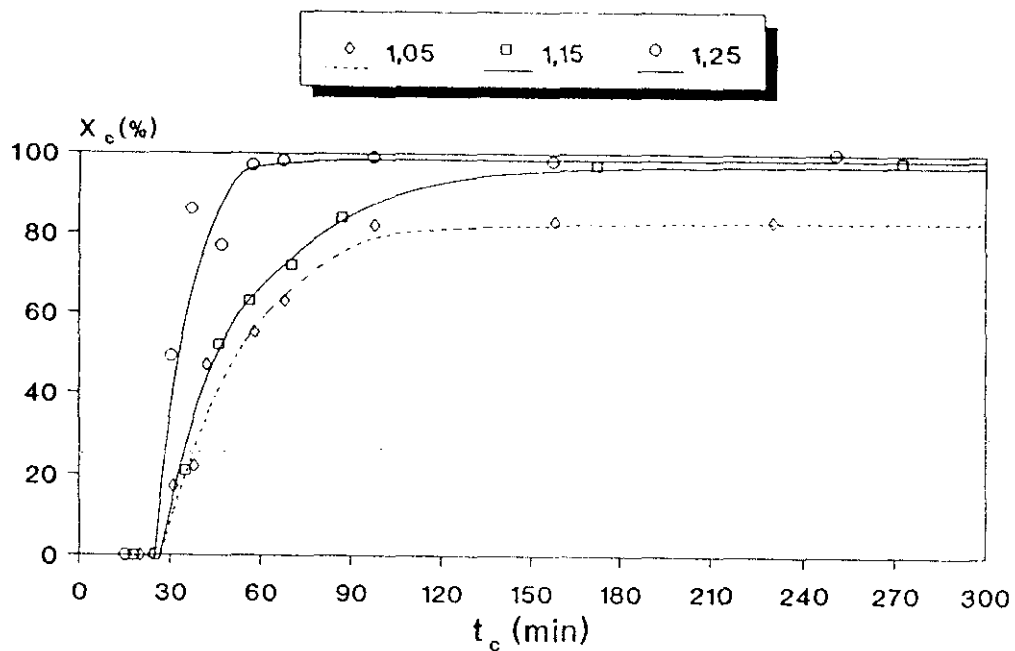


FIGURA 6.3. $AlPO_4-5$. Influencia de la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 .
a) Cristalinidad. b) pH.

a)



b)

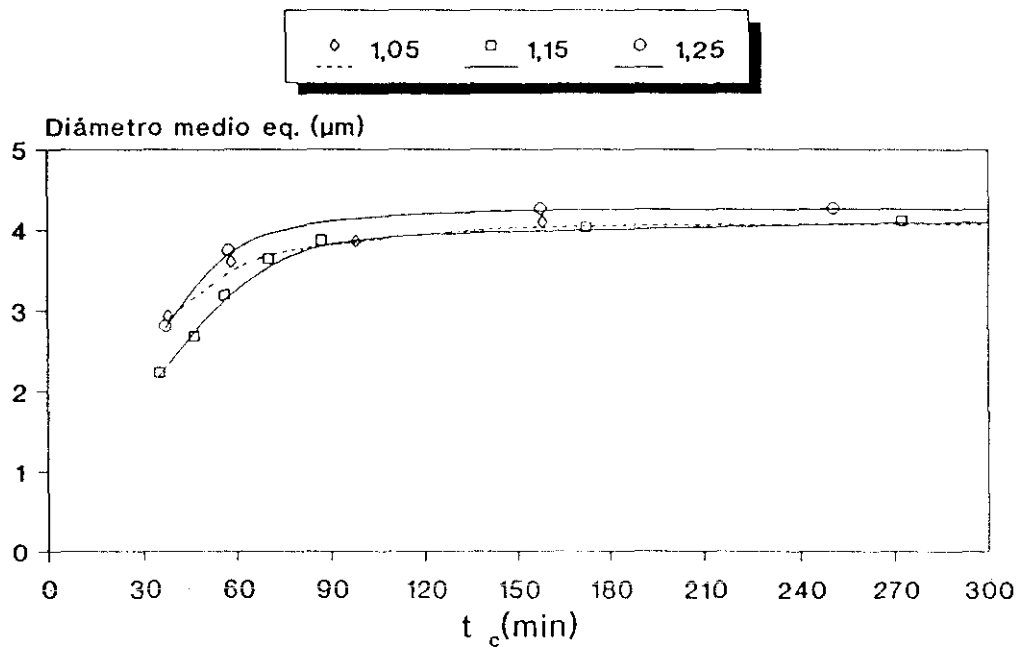


FIGURA 6.4. $AlPO_4$ -5. Influencia de la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 .

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

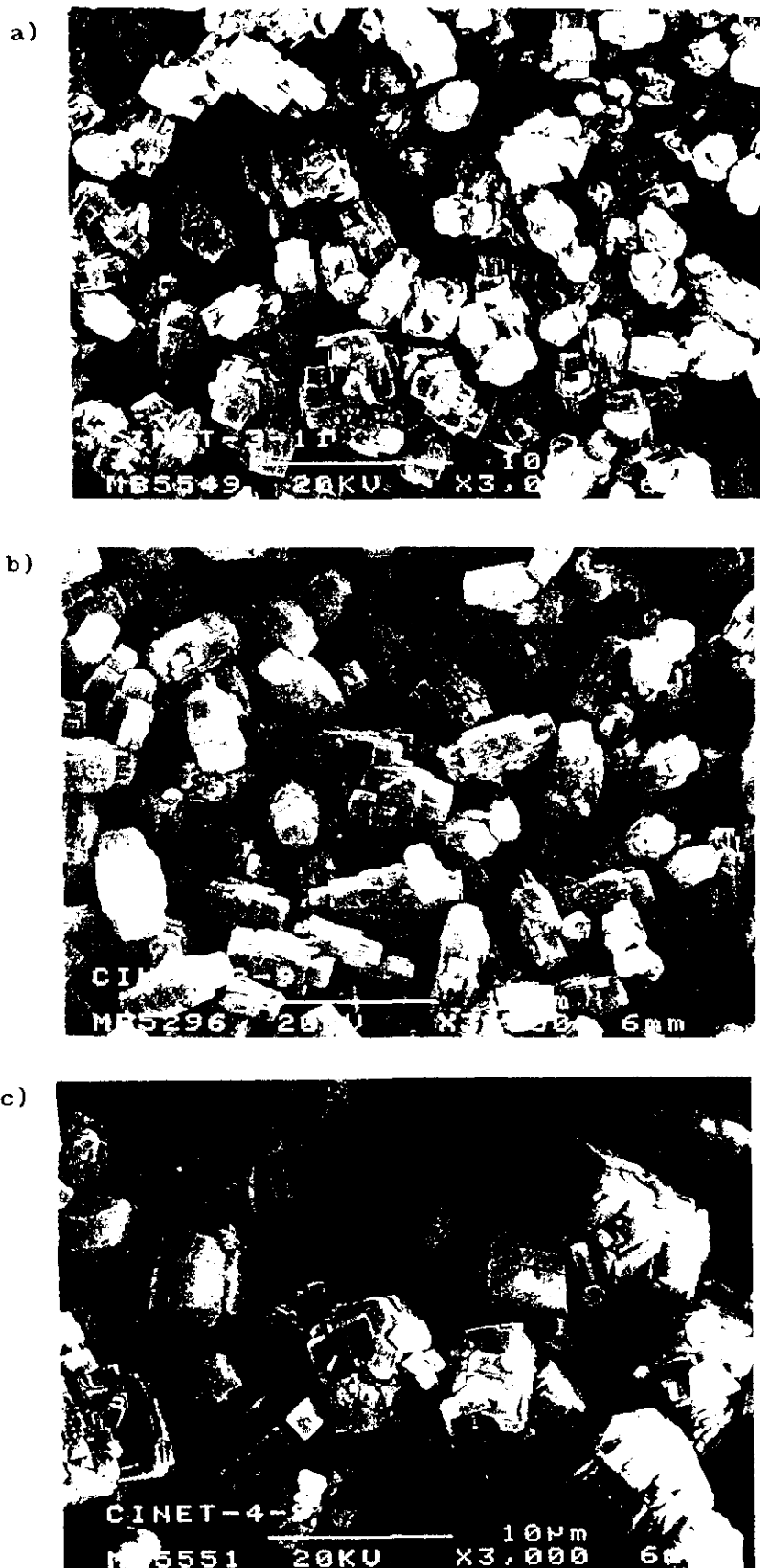


FIGURA 6.5. AlPO_4-5 Influencia de la relación molar $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Al}_2\text{O}_3}$.
 a) $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.05$ b) $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.15$ c) $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.25$.

desestructurar en el producto de reacción en cantidades crecientes.

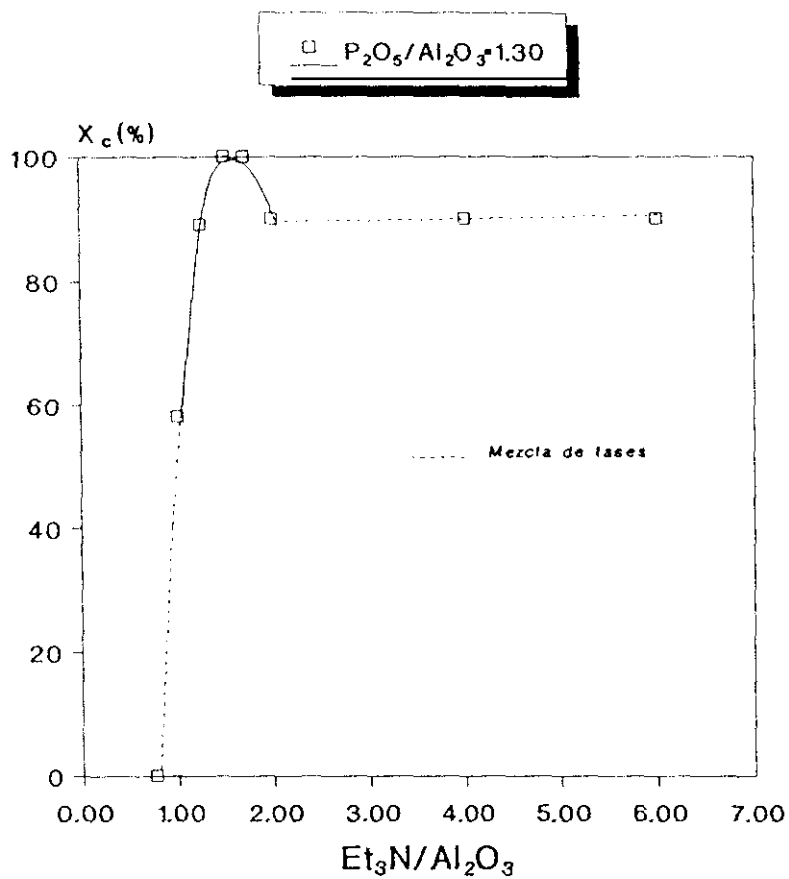
En la Figura 6.7.a,b se ha representado la variación de la cristalinidad y del diámetro medio equivalente frente al tiempo de cristalización para los valores de la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,30, 1,60 y 1,90 (Tablas 5.9, 5.12 y 5.13).

Puede observarse cómo el período de nucleación aumenta con esta relación debido a que esta etapa termina cuando las especies de aluminofosfato amorfo se han ordenado en torno a las moléculas de trietilamina dando lugar a los núcleos cristalinos del AlPO_4 -5. Por tanto, cuanto menor sea la concentración de promotor, menor será la duración de la etapa de nucleación y será también menor el número de núcleos cristalinos formados. Por esta misma razón, al aumentar la relación $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentan tanto la velocidad de crecimiento, como el valor de la cristalinidad máxima. Así, mientras que para una relación $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,30$ la cristalinidad máxima no supera el 80%, para una relación $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,90$ el producto es 100% cristalino, reduciéndose el tiempo de cristalización en dos horas.

En cuanto a la distribución de tamaños de partícula (Figura 6.7.b), el diámetro medio equivalente a tiempos cortos de reacción aumenta más rápidamente al disminuir la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel final, ya que se forman un menor número de núcleos que comienzan a crecer antes. Asimismo, el menor valor del diámetro medio equivalente a elevados tiempos de cristalización se obtiene para la mayor relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El hecho de que no haya excesivas diferencias entre los diámetros medios de los productos obtenidos con $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,30$ y 1,60 es debido a la menor cristalinidad del primero, que de haber llegado al 100%, hubieran presentado un tamaño medio de cristal claramente mayor.

En las Figuras 6.5.b y 6.8.a,b se presentan las microfotografías de muestras correspondientes a cada uno de los tres experimentos realizados con las diferentes relaciones molares $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudiadas. En ellas es de destacar la diferente morfología de los cristales de AlPO_4 -5 sintetizados con relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,90$, claramente hexagonal, así como su mayor anchura y menor longitud. Este hecho puede ser debido a que la presencia de

a)



b)

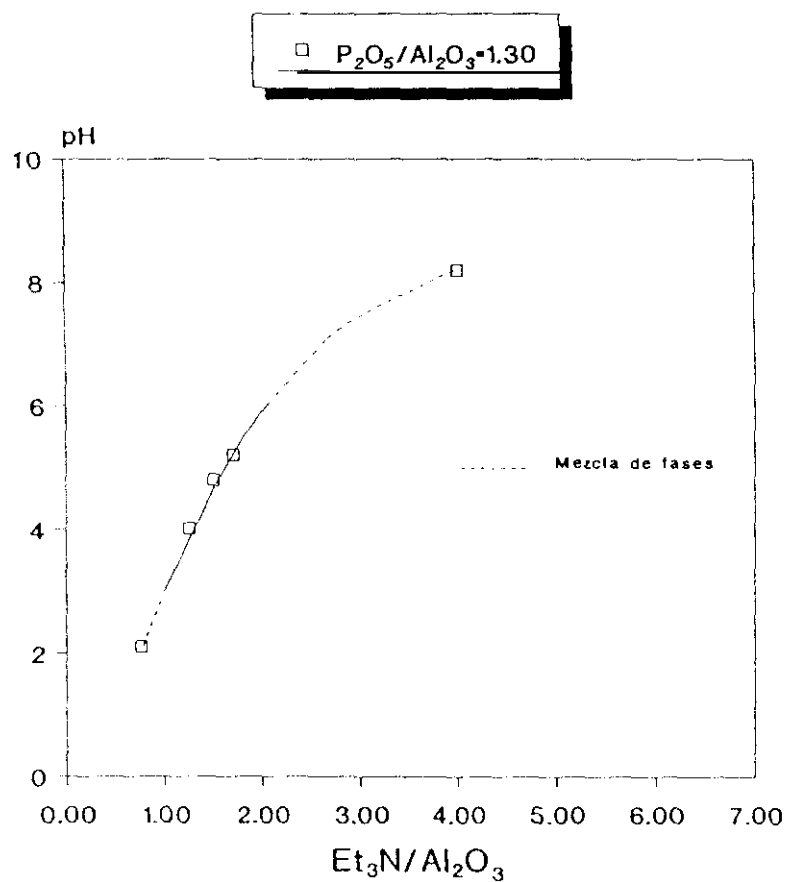


FIGURA 6.6. $AlPO_4-S$. Influencia de la relación molar Et_3N/Al_2O_3 .
a) Cristalinidad. b) pH.

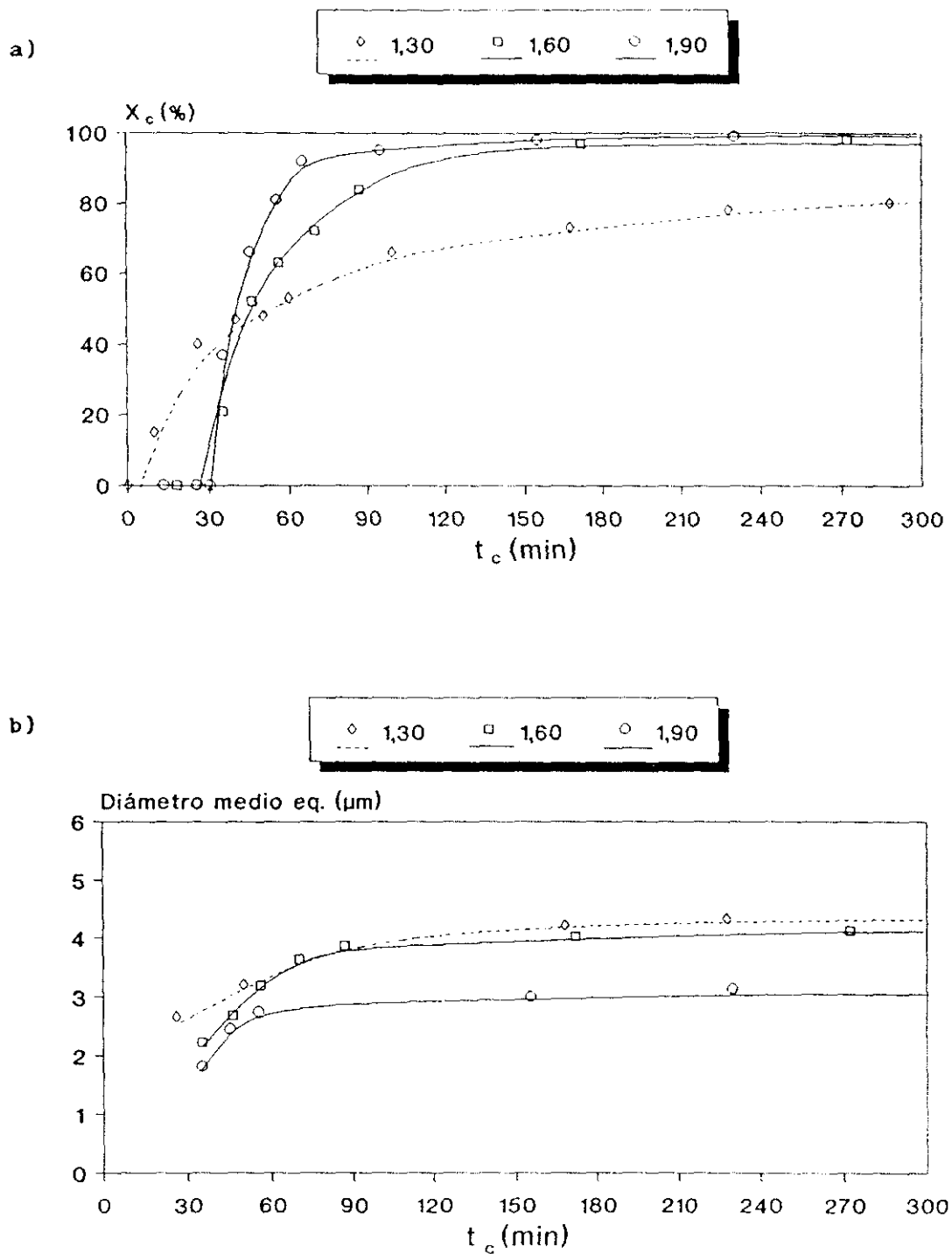


FIGURA 6.7. AlPO_4 -5. Influencia de la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.



FIGURA 6.8. $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Influencia de la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.30$ b) $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.90$.

un mayor número de moléculas de trietilamina durante la nucleación permite una mejor distribución de las especies de aluminofosfato amorfo alrededor de dichas moléculas, evitando así el intercrecimiento que se observa en los otros productos.

Por último, el estudio de los rendimientos máxicos de las reacciones demuestra que la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no influye en la masa de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ que se obtiene como producto de reacción.

c) Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para determinar la influencia de esta variable sobre la naturaleza y cristalinidad de las fases sintetizadas, se realizaron dos series de experimentos variando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en los intervalos de 25 a 100 y de 25 a 300 para geles con composición $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1,00$; $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,00$ y $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=1,30$; $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,50$ respectivamente, Tablas 5.14 y 5.15. En la Figura 6.9.a,b se han representado la cristalinidad y pH del gel final frente a la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para un tiempo de reacción de 24 horas.

En ambos grupos de experimentos, una razón molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de 50 conduce a un producto de reacción de menor cristalinidad, apareciendo subproductos no porosos indeseables: gibsita no reaccionada, AlPO_4 -cristobalita y AlPO_4 -tridimita, como consecuencia de que disminuye el pH del gel final. Cuando esta relación molar disminuye hasta un valor igual a 25 la cristalinidad también disminuye, sin que aparezcan las impurezas. De los resultados anteriores se deduce que para ambos grupos de experimentos el valor de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debe estar comprendido entre 25 y 75.

Dentro de este intervalo de composiciones se realizaron tres experimentos cinéticos para relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 35, 50 y 75. Los resultados obtenidos (Tablas 5.9, 5.16 y 5.17) se representan en la Figura 6.10.a,b de la forma cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ obtenido y diámetro medio equivalente frente al tiempo de reacción.

En la Figura 6.10.a se observa que el período de nucleación aumenta ligeramente cuando disminuye la relación molar H_2O/Al_2O_3 , debido seguramente a la mayor concentración de trietilamina que, como ya se ha expuesto previamente, alarga el período de nucleación.

La velocidad de crecimiento es similar en los tres experimentos, pero se observa que la cristalinidad máxima disminuye al aumentar esta relación. Debido a la mayor dilución del medio, la ordenación de las especies de aluminofosfato amorfo en torno al promotor se dificulta, dando lugar a un menor número de núcleos cristalinos. Asimismo, la solubilidad de la gibsitita se ve afectada, por lo que en el experimento realizado a mayor H_2O/Al_2O_3 (Tabla 5.17) aparece en cantidades importantes en los primeros momentos de reacción (19%) disminuyendo con el tiempo de reacción. Como consecuencia, el diámetro medio equivalente máximo aumenta cuando la relación H_2O/Al_2O_3 disminuye (Figura 6.10.b).

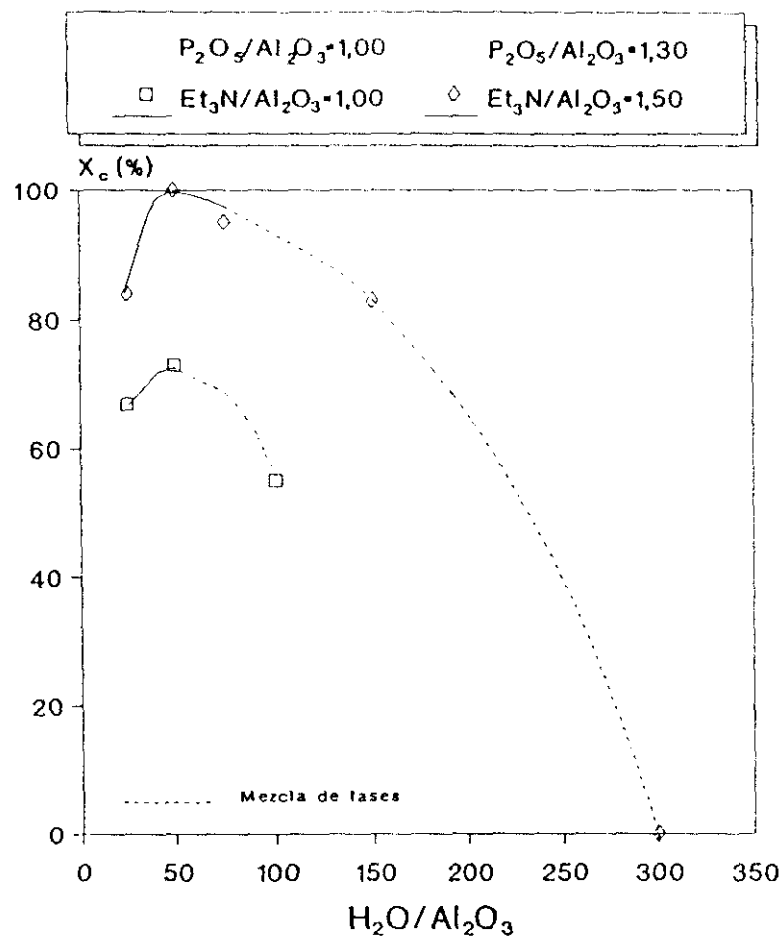
En las Figuras 6.5.b, 6.11.a,b y 6.12.a,b,c se muestran las microfotografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido de muestras de los tres experimentos donde se aprecia la diferencia de tamaños existentes entre los cristales de cada uno de los experimentos realizados variando la relación molar H_2O/Al_2O_3 , especialmente en el caso de menor relación molar confirmándose los análisis de distribuciones de tamaños de partícula.

Los rendimientos máxicos (Tabla 6.2) aumentan al disminuir la relación molar H_2O/Al_2O_3 , ya que aumenta la concentración de los geles de reacción y por tanto para la misma masa de gel, habrá una mayor proporción de fase sólida frente a fase líquida.

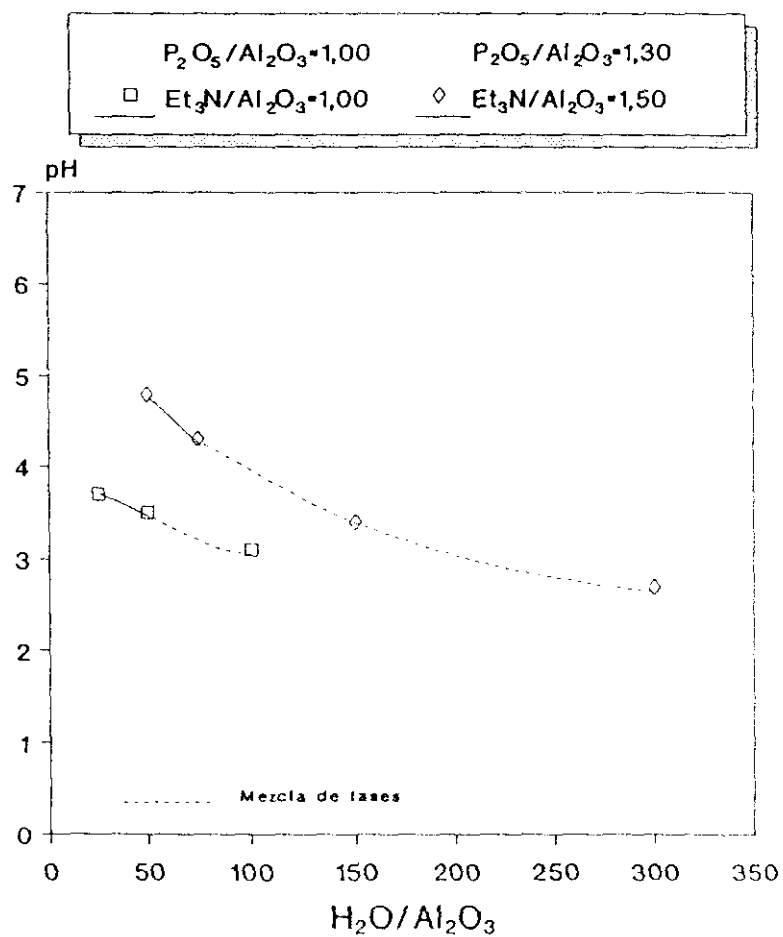
TABLA 6.2

H_2O/Al_2O_3	35	50	75
Rdto. másico (masa $AlPO_4$ -5/masa gel, %)	12,5	8,9	7,1

a)

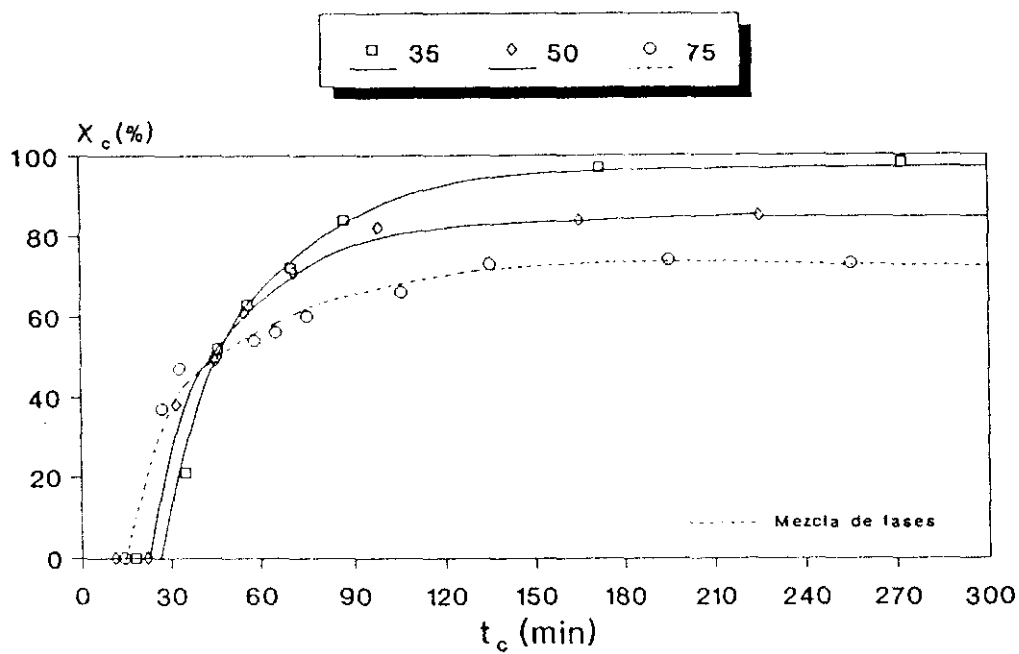


b)

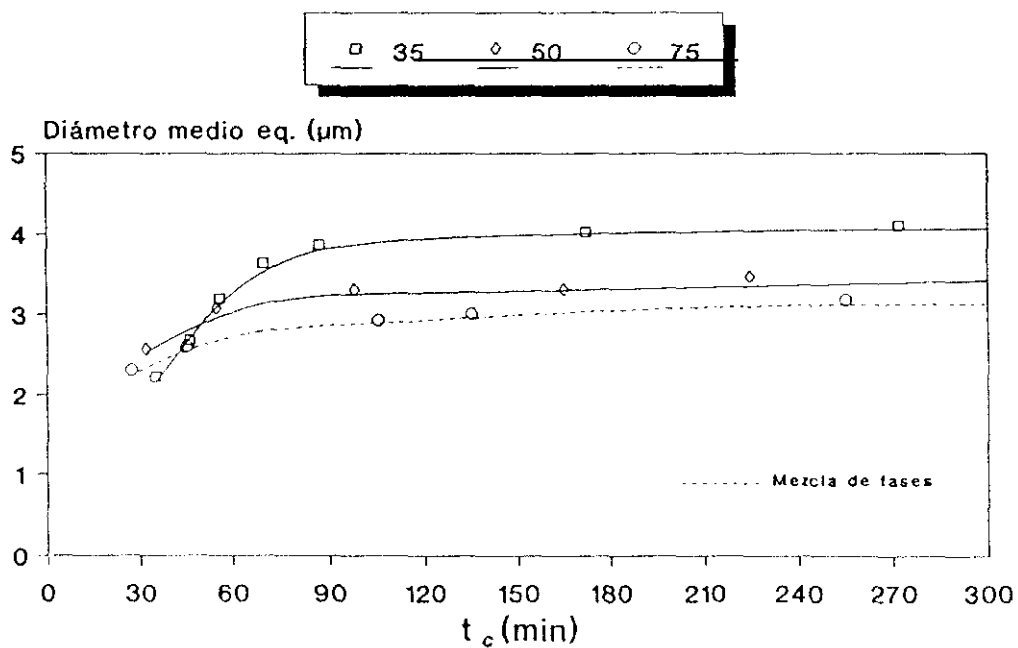
FIGURA 6.9. $AlPO_4-5$. Influencia de la relación molar H_2O/Al_2O_3 .

a) Cristalinidad. b) pH.

a)



b)

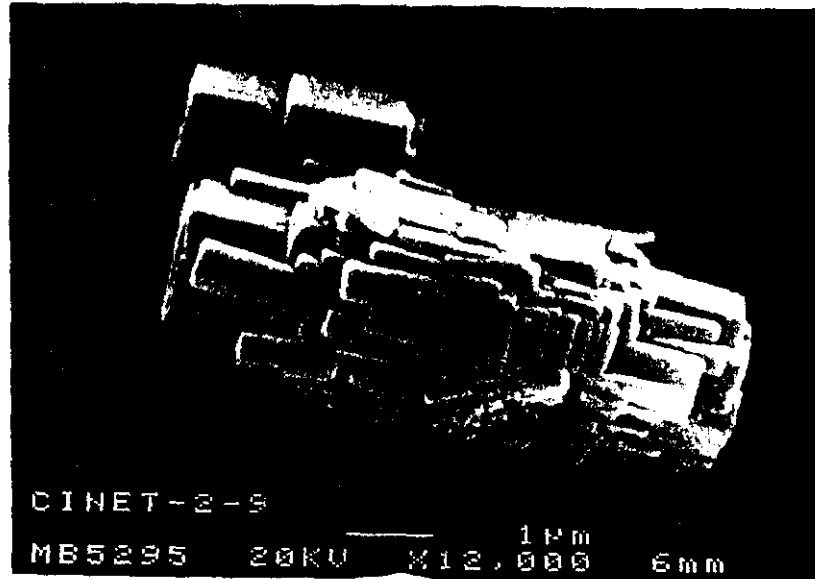
FIGURA 6.10. AlPO_4-5 . Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

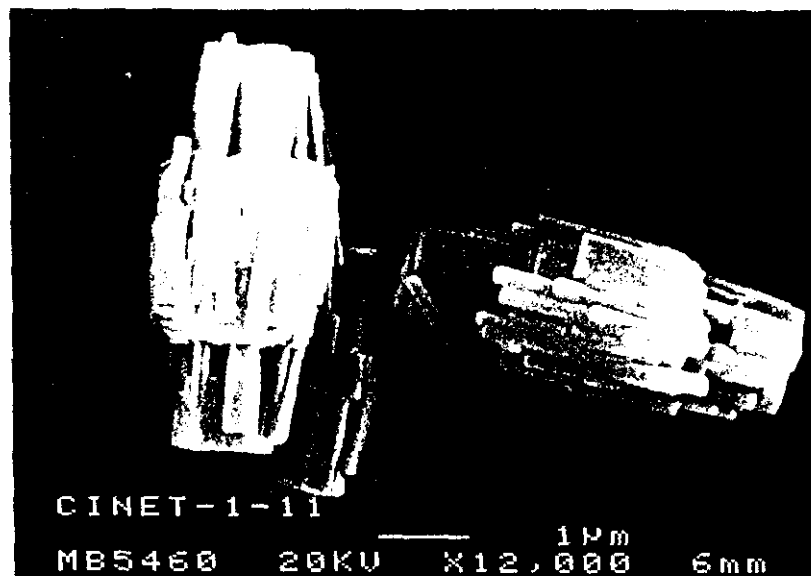


FIGURA 6.11. AlPO_4-5 . Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
 a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ (3000 aumentos)

a)



b)



c)

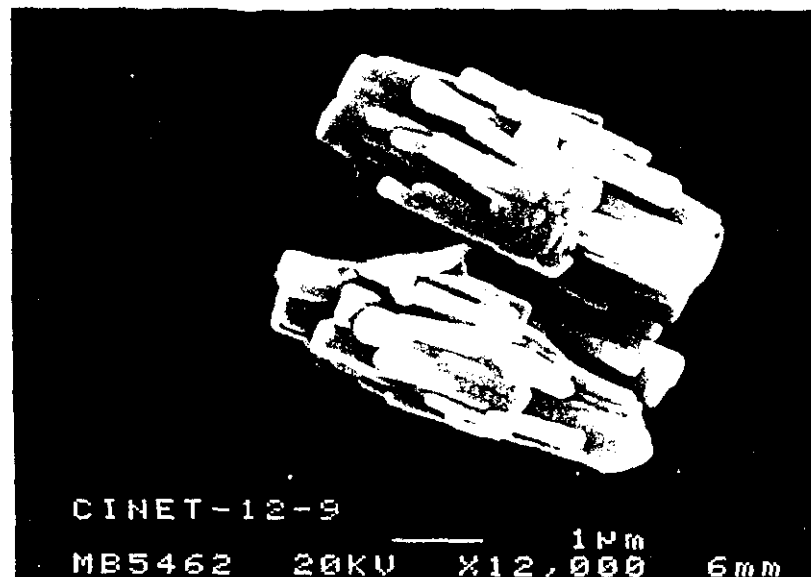


FIGURA 6.12. Al_2O_3 -5. Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 aumentos).
 a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100\%$ b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50\%$ c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75\%$

Resumiendo, de los ensayos realizados para determinar la influencia de la composición del gel sobre la formación y cinética de cristalización del AlPO_4-5 empleando gibsita como fuente de aluminio y trietilamina como promotor de cristalización parece deducirse la existencia de unos valores óptimos de las tres relaciones molares que definen dicha composición, que conducirían a un producto de reacción con máxima cristalinidad y pureza, así como máximo rendimiento en AlPO_4-5 .

ii) Temperatura de cristalización, T_c

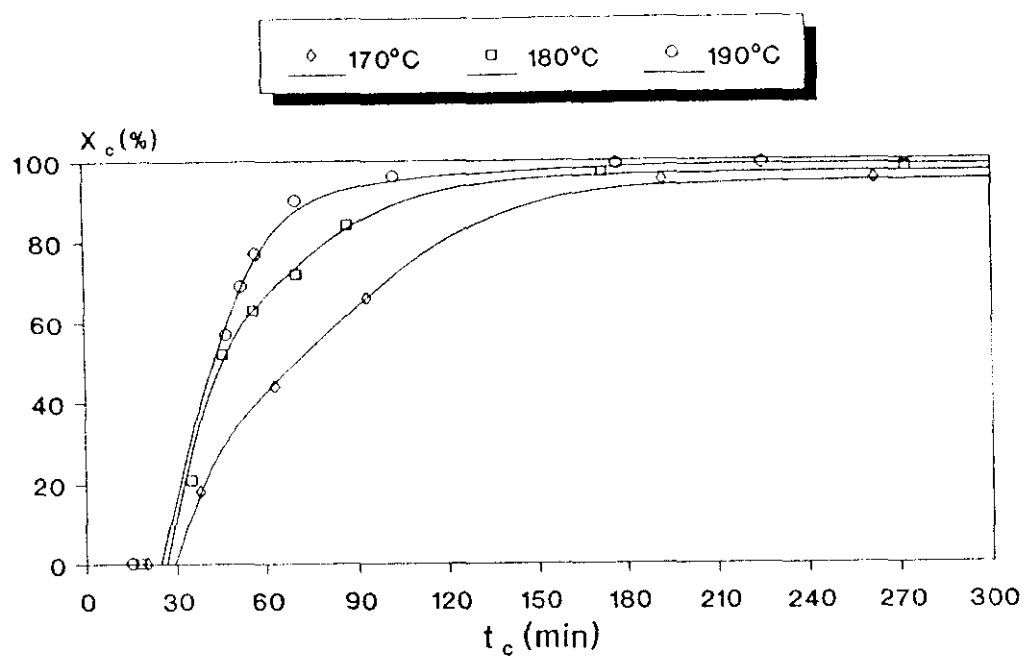
Para estudiar la influencia de esta variable se llevaron a cabo tres experimentos cinéticos en los que la temperatura de cristalización se varió entre 170 y 190°C. Los resultados alcanzados (Tablas 5.9, 5.18 y 5.19) se presentan en la Figura 6.13.a,b de la forma cristalinidad y diámetro equivalente frente a tiempo de reacción.

En el intervalo de temperaturas estudiado la cristalinidad final obtenida en todos los casos es superior al 90%, apreciándose que al aumentar la temperatura de cristalización disminuye ligeramente el período de nucleación y aumenta claramente la velocidad de crecimiento. Como consecuencia de la menor nucleación se produce un aumento del diámetro medio equivalente final desde 2,17 μm a 170°C hasta 7 μm a 190°C.

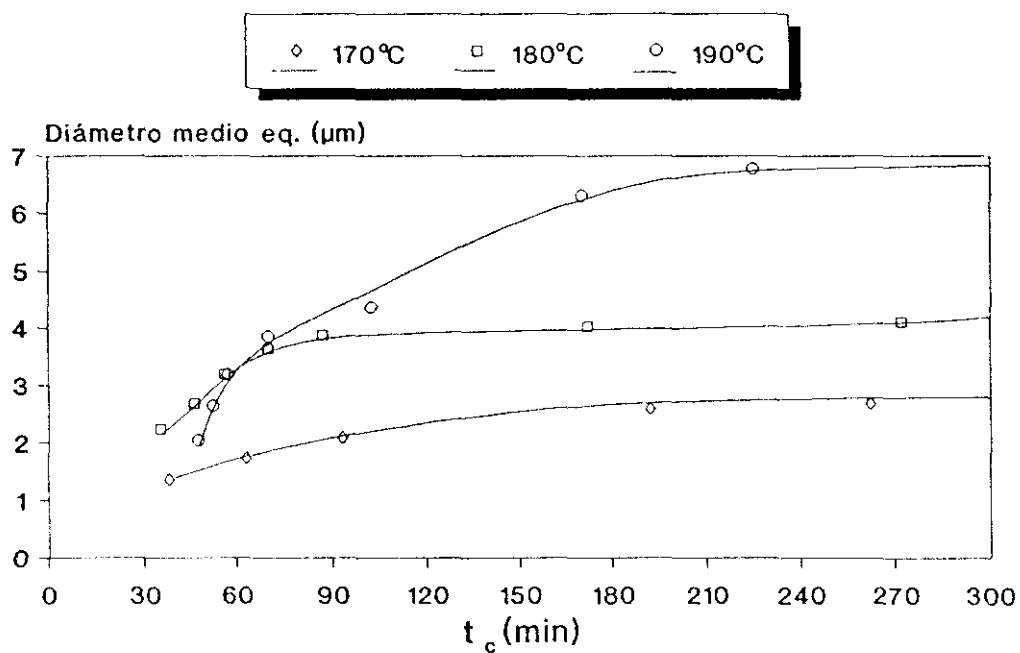
En las Figuras 6.5.b, 6.14.a,b, 6.12.a y 6.15.a,b se presentan las microfotografías de muestras obtenidas a un tiempo de reacción de 180 minutos en cada uno de los tres experimentos realizados, donde se observa con gran claridad la diferencia existente entre los tamaños de cristales del producto obtenido al variar la temperatura de cristalización.

Para una determinada composición del gel, la temperatura no afecta apreciablemente al rendimiento másico de la reacción.

a)



b)

FIGURA 6.13. AlPO_4-5 . Influencia de la temperatura de cristalización.

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

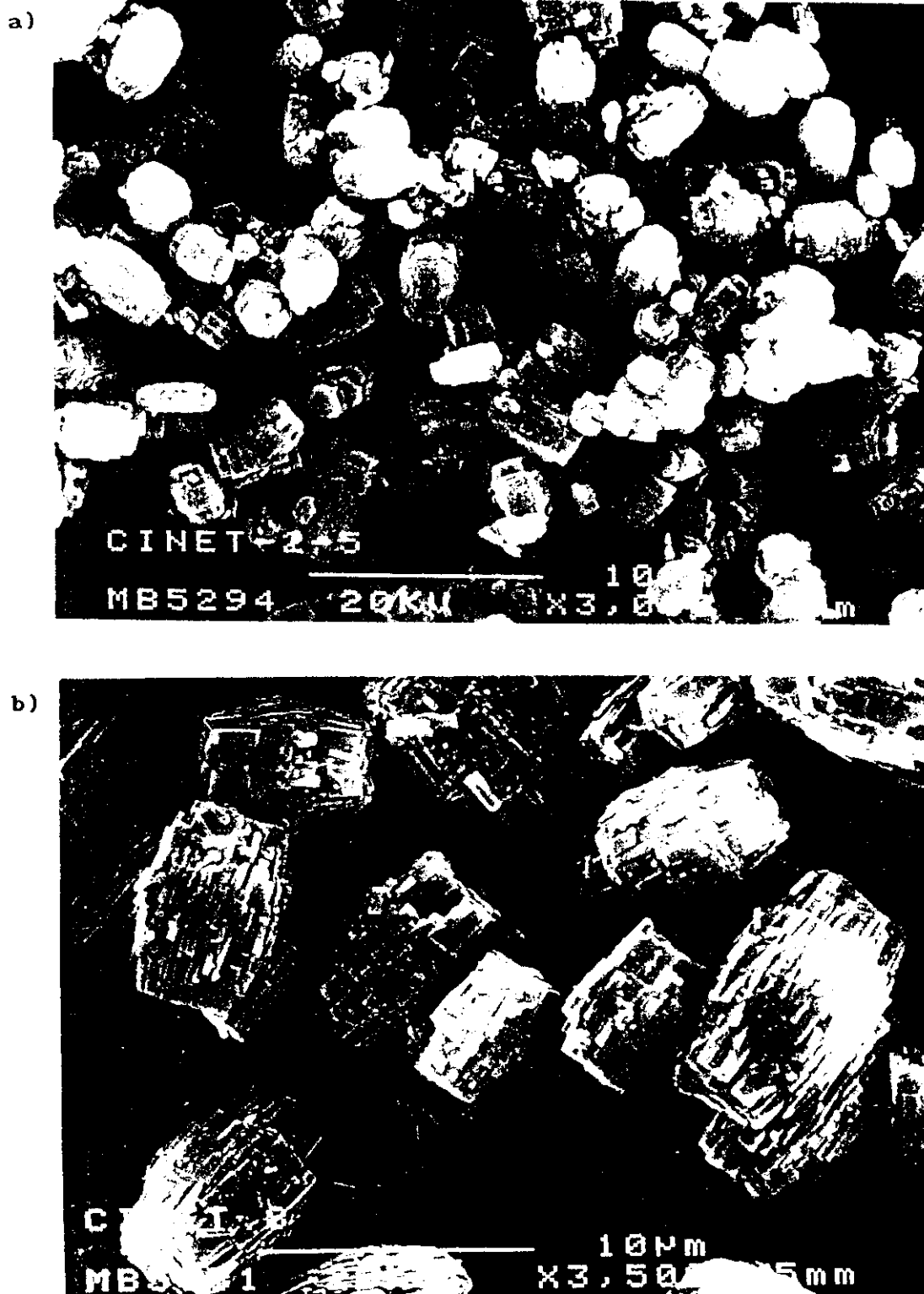
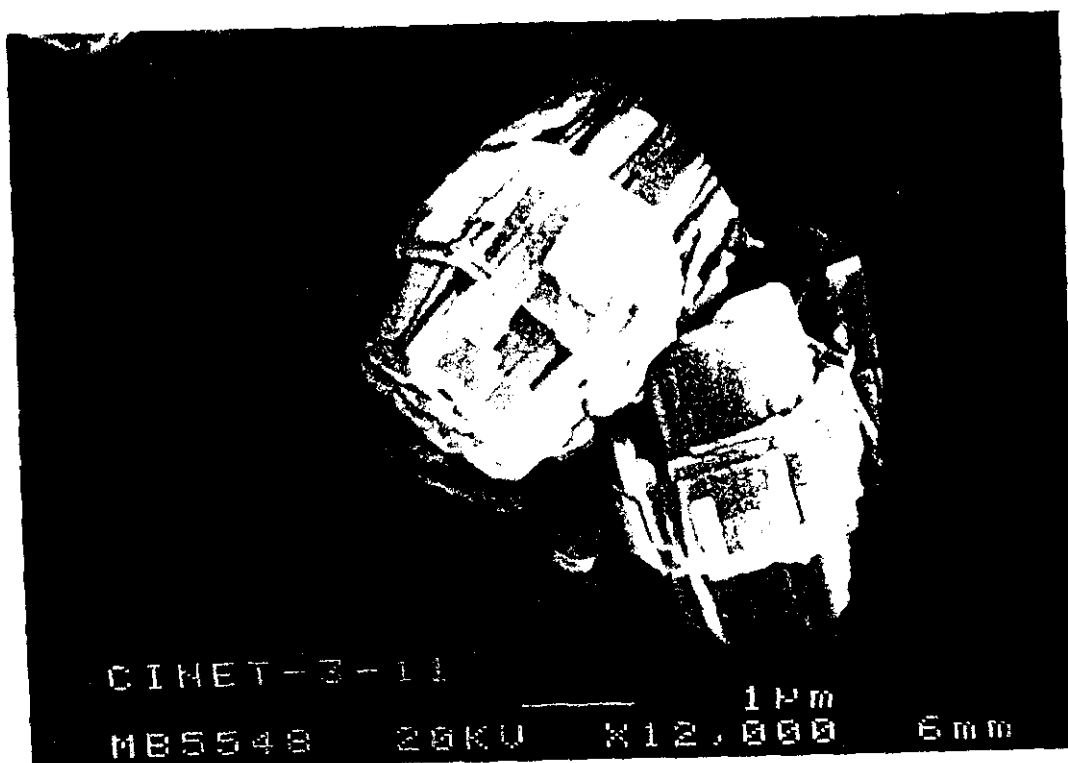


FIGURA 6.14. AlPO_4-5 . Influencia de la temperatura de cristalización.

a) $T_c = 173^\circ\text{C}$ b) $T_c = 190^\circ\text{C}$ (30° aumentos).

a)



b)

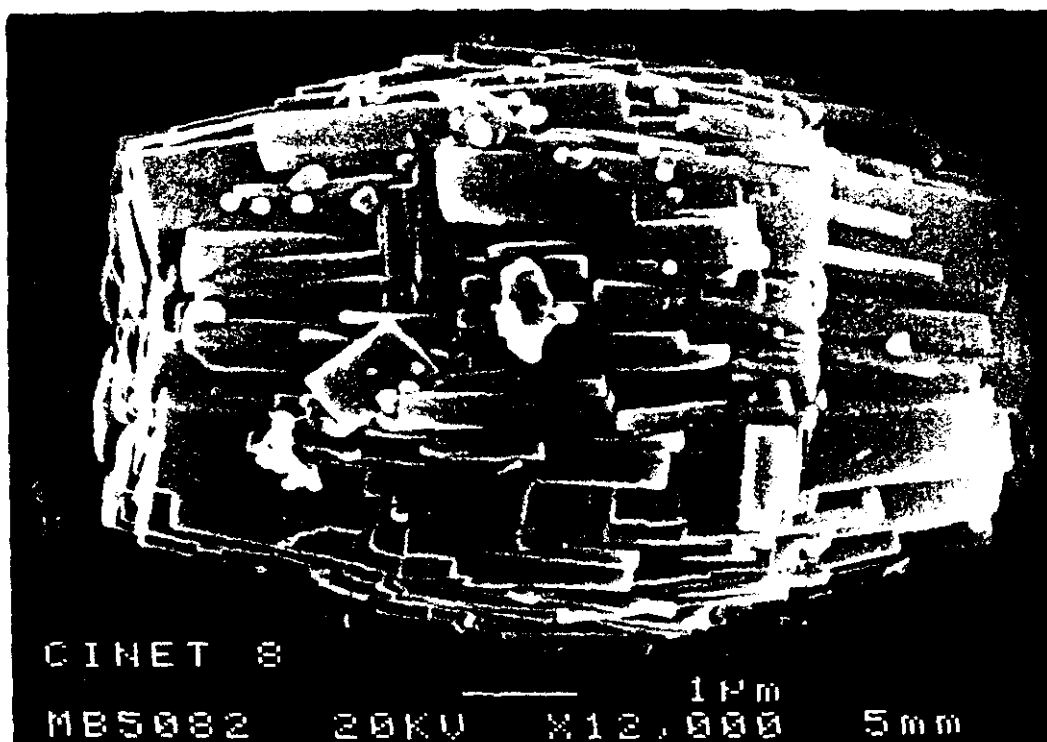


FIGURA 6.15. AlPO_4-5 . Influencia de la temperatura de cristalización.
a) $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$. (12 $^{\circ}\text{C}$ aumentos).

iii) Velocidad de agitación, N_c

La velocidad de agitación se varió en el intervalo de 0 a 800 r.p.m. Las cinéticas de cristalización obtenidas (Tablas 5.9, 5.20 y 5.21) se presentan en la Figura 6.16.a,b de la forma cristalinidad y diámetro medio equivalente frente a tiempo de reacción.

En los tres experimentos realizados se aprecian cinéticas de reacción similares entre sí, con cristalinidades y diámetros medios equivalentes finales prácticamente coincidentes. Unicamente es de destacar un período de nucleación ligeramente superior en el experimento realizado con $N_c=800$ r.p.m., probablemente debido a que la intensa agitación provoque la disgregación de parte de los núcleos de AlPO_4-5 formados, alargando la etapa de nucleación.

En el experimento realizado a 0 r.p.m. el AlPO_4-5 se degrada a AlPO_4 -cristobalita para tiempos de reacción mayores de 15 horas, llegando a ser esta la única fase presente en el medio a las 22 horas. Posiblemente, cuando no existe agitación en el autoclave de 1 litro utilizado, una buena parte del promotor (de densidad inferior a la del agua) se separa del resto de los componentes del gel, provocando la transformación de la estructura del AlPO_4-5 en AlPO_4 -cristobalita. Este hecho pone de manifiesto la importancia de la presencia del promotor no sólo durante la etapa de nucleación sino también durante el crecimiento de los cristales.

En las Figuras 6.12.a y 6.17.a,b se muestran las microfotografías de muestras correspondientes a cada uno de los experimentos realizados con diferentes velocidades de agitación, donde se puede apreciar la similitud existente entre los tamaños de los cristales sintetizados. Sólo cabe destacar la morfología más redondeada de los cristales obtenidos con una velocidad de agitación de 800 r.p.m., debido a la mayor fricción existente entre ellos en el medio de reacción. Por último en la Figura 6.17.c se muestra una microfotografía del AlPO_4-5 impurificado por AlPO_4 -cristobalita en el experimento realizado a 0 r.p.m. para un tiempo de reacción de 15 horas.

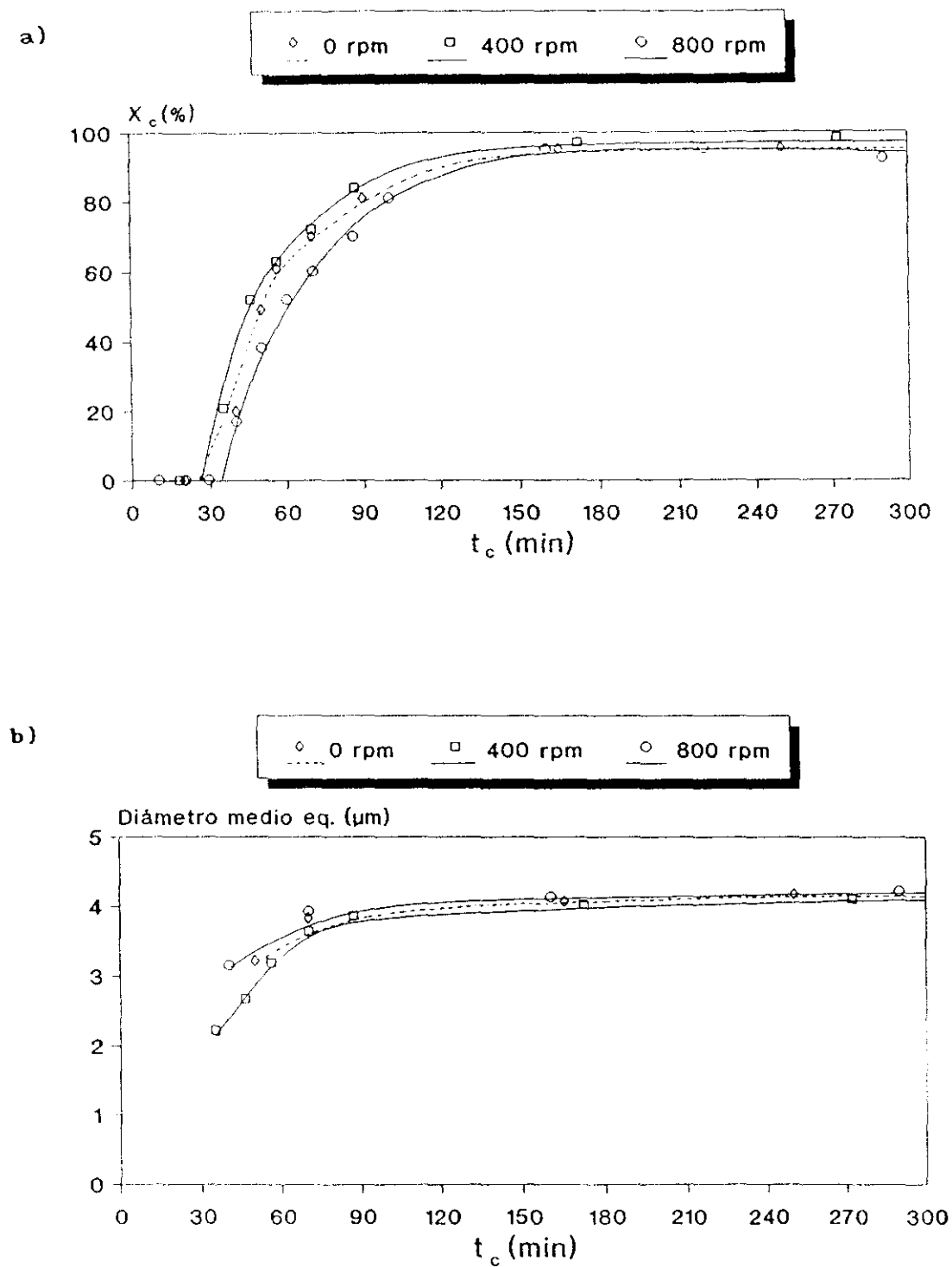


FIGURA 6.16. AlPO_4-5 . Influencia de la velocidad de agitación.

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

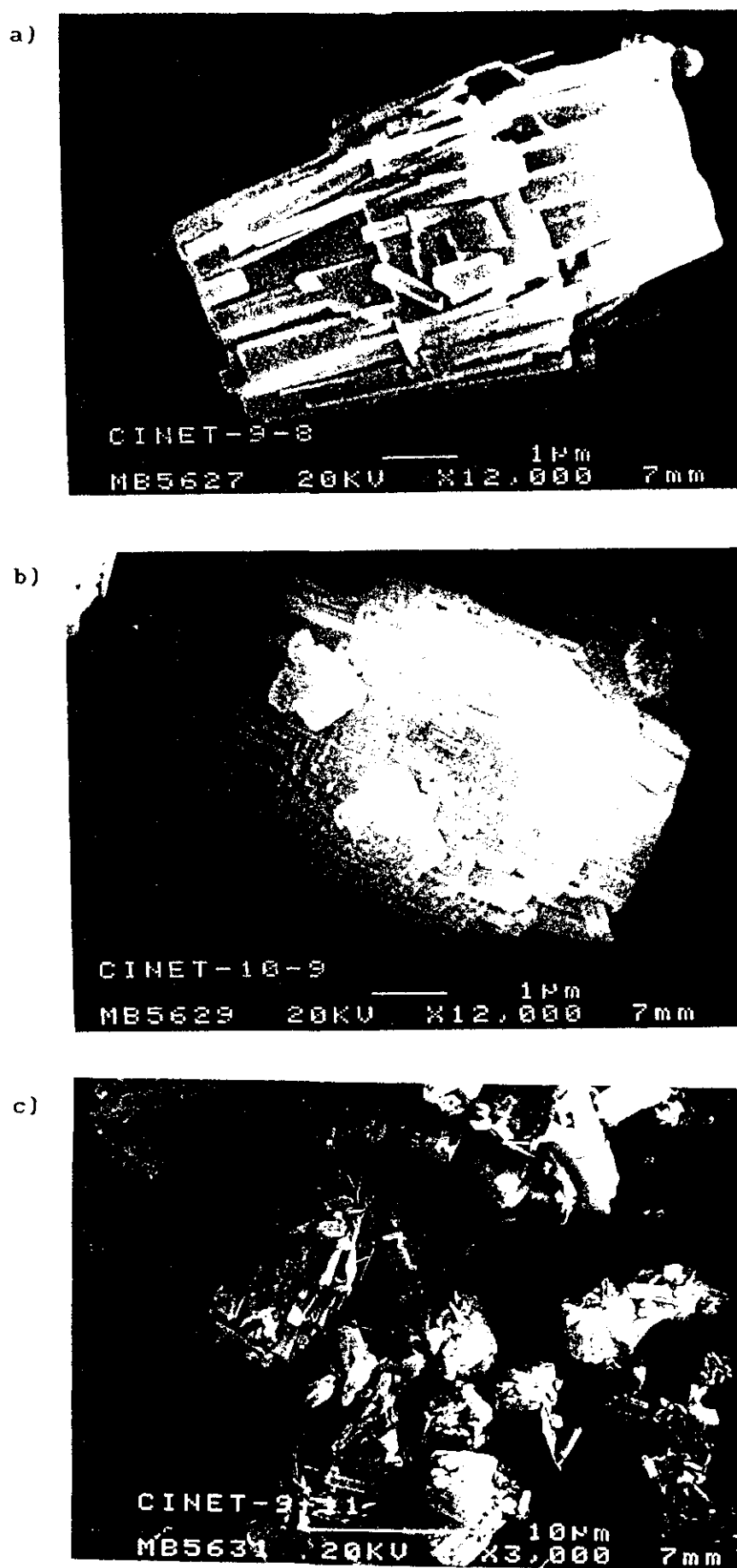


FIGURA 6.17. AlPO_4-5 . Influencia de la velocidad de agitación.

a) $N_c=0$ r.p.m. b) $N_c=800$ r.p.m. c) $N_c=3$ r.p.m. (impurificación de AlPO_4 cristalinita)

iv) Siembra

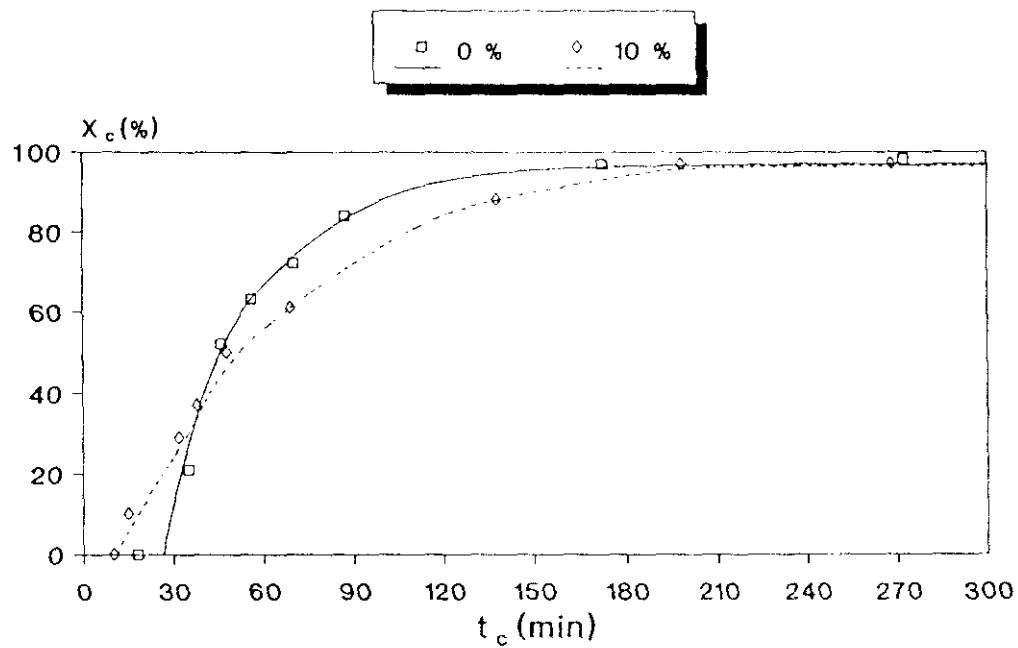
Se realizaron dos experimentos cinéticos de síntesis del AlPO_4-5 , uno de ellos sin siembra (Tabla 5.9) y el otro con un 10% en peso de siembra de AlPO_4-5 , en polvo seco totalmente cristalino y diámetro medio equivalente de $4,16 \mu\text{m}$, respecto a la masa de Al_2O_3 existente en el gel final de reacción (Tabla 5.22). Los resultados se muestran en la Figura 6.18.a.b de la forma cristalinidad del AlPO_4-5 y diámetro medio equivalente del mismo frente al tiempo de reacción.

Puede observarse que la siembra disminuye la duración de la etapa de nucleación, pues existen cristales de AlPO_4-5 que actúan como núcleos de cristalización desde el comienzo de la reacción. Sin embargo la velocidad de crecimiento disminuye, seguramente por el menor número de núcleos formados en la etapa de nucleación. La cristalinidad final obtenida es similar en ambos experimentos.

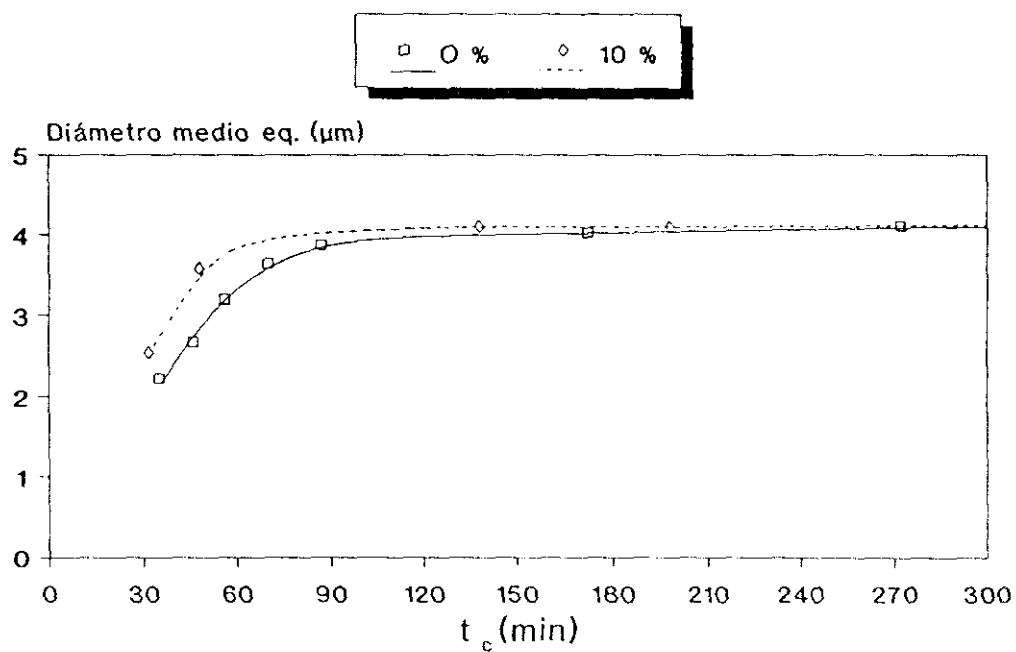
El diámetro medio equivalente a tiempos de reacción inferiores a 70 minutos ($X_c < 60-70\%$) es mayor en el experimento realizado con siembra debido a la propia siembra, tendiendo luego ambos productos a un valor asintótico del diámetro medio equivalente de $4\mu\text{m}$.

Analizando las curvas de distribución de tamaños de partícula (D.T.P.), representadas en la Figura 6.19, es de destacar sin embargo, que la distribución de tamaños en las muestras del experimento realizado con siembra son sensiblemente diferentes a las distribuciones de tamaños en las muestras del resto de experimentos. En el experimento con siembra la distribución de tamaños de partícula presenta una mayor uniformidad del tamaño de los cristales, provocando esto que el diámetro medio se aproxime más al diámetro más probable o diámetro que poseen un mayor número de partículas.

a)



b)

FIGURA 6.18. AlPO_4-5 . Influencia de la siembra.

a) Cinética de Cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

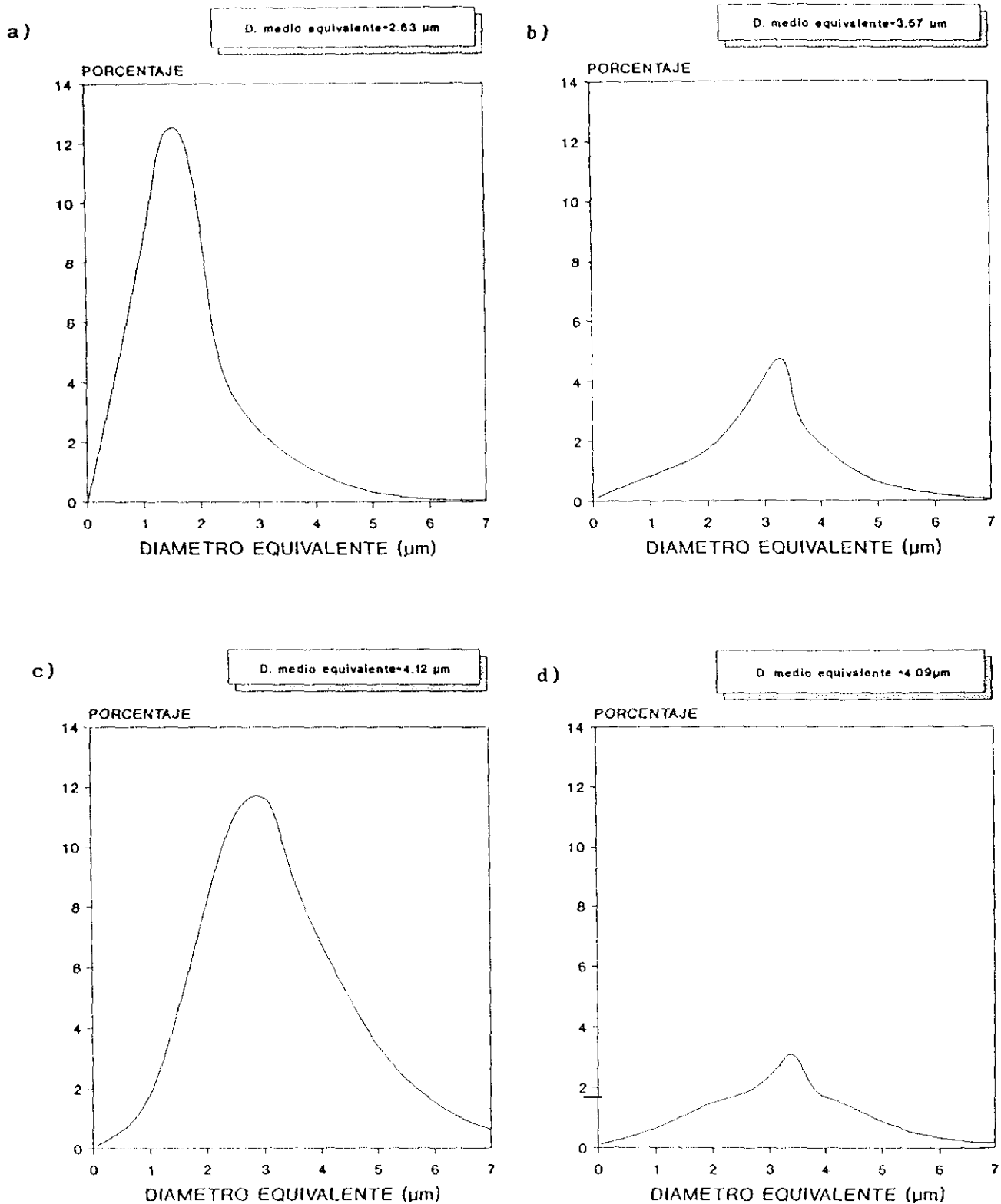


FIGURA 6.19. AlPO_4-5 . Influencia de la siembra.

- a) Siembra=0 %, $t_c=45$ min. b) Siembra=10 %, $t_c=45$ min.
 c) Siembra=0 %, $t_c=300$ min. d) Siembra=10 %, $t_c=300$ min.

v) *Incorporación de silicio: Síntesis de SAPO-5*

La incorporación de silicio a la estructura cristalina de los aluminofosfatos por sustitución isomórfica de aluminio o de fósforo, da lugar a una nueva familia de tamices moleculares denominados silicoaluminofosfatos o SAPO (Lok y col., 1984), tal y como se indicó en el Apartado 2.2.1. de la Introducción. Esta sustitución afecta fundamentalmente a su acidez superficial y por tanto a la actividad catalítica del mismo, ya que el silicio teóricamente puede sustituir al aluminio, al fósforo o a ambos. Si el silicio (SiO_2) sustituye al aluminio (AlO_2^-) la carga estructural neta sería positiva, dando aparición a propiedades de intercambio aniónico; si por el contrario sustituye al fósforo (PO_2^+), resultaría una estructura aniónica similar a la de las zeolitas, con propiedades de intercambio catiónico.

a) Selección de la fuente de silicio

Para la síntesis de SAPO-5 se fijaron inicialmente unas condiciones de operación similares a las del AlPO_4 -5 en los experimentos previos (Apartado 6.1.1.), incorporándose la fuente de silicio al gel final en una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0,50$. Las síntesis se llevaron a cabo en reactores discontinuos sin agitación, de 12,5 ml de capacidad.

Como fuente de silicio se ensayaron: *sílice pirogénica* materia prima mencionada en diferentes publicaciones sobre la síntesis del SAPO-5 (Lok y col., 1984; Derouane y col., 1987) y *sílice precipitada*, materia prima de bajo coste, empleada en este departamento en la síntesis de zeolitas de diferentes estructuras y características.

Con estas fuentes de silicio se realizaron dos series de experimentos en los que la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se varió entre 1,00 y 2,50, y como fuente de aluminio se utilizaron gibsita e isopropóxido de aluminio y pseudoboemita con fines comparativos. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.23.

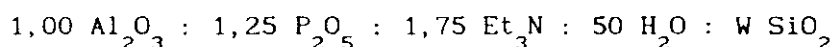
Con ambas fuentes de sílice, independientemente de la fuente de

aluminio utilizada, se sintetiza SAPO-5 con similares cristalinidades ($X_c \geq 70\%$). Cuando se emplea gibsita, ésta aparece impurificando el producto de reacción y su proporción aumenta al hacerlo la relación molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como consecuencia del aumento del pH del gel final. Asimismo, para ambas fuentes de silicio y valores de $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2,00$ en el caso de la pseudoboemita y del isopropóxido de aluminio o $\geq 2,50$ en el caso de la gibsita, se favorece la formación del SAPO-34.

A la vista de los resultados se seleccionó la sílice precipitada como fuente de silicio para la síntesis del SAPO-5.

b) Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para conseguir la eliminación de la gibsita del producto de reacción sin disminuir el pH del gel final se fijaron las relaciones molares del gel final en los siguientes valores:



variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el intervalo de 0,10 a 3,00. Los resultados obtenidos (Tabla 5.24), se resumen en la Tabla 6.3, donde se ha incluido la composición, determinada mediante microanálisis acoplado a microscopio electrónico de barrido, de los productos sintetizados.

En todos ellos se obtuvo SAPO-5 con cristalinidad superior al 90%, apareciendo una pequeña proporción de gibsita en el producto final ($\approx 2\%$) para valores de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a 0,50. Los rendimientos máxicos crecieron al aumentar la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 5.24) debido a una mayor concentración de sólidos en el gel final.

Los resultados de composición química de los productos sintetizados se han representado en la Figura 6.20.a,b de la forma relación atómica $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ en el SAPO-5 frente a $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ en gel y relaciones $\text{P}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ y $\text{Al}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ en el SAPO-5 frente a $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ en el SAPO-5, respectivamente.

TABLA 6.3.

GEL FINAL		$X_c (\%)$	SAPO-5	
(SiO_2/Al_2O_3)	(P_2O_5/Al_2O_3)		(SiO_2/Al_2O_3)	(P_2O_5/Al_2O_3)
0,10	1,25	100	0,198	0,959
0,30	1,25	100	0,302	0,945
0,40	1,25	91	0,303	0,954
0,50	1,25	100	0,345	0,935
0,60	1,25	98*	0,303	0,925
0,70	1,25	91*	0,472	0,950
0,90	1,25	98*	0,486	0,947
1,00	1,25	92*	0,637	0,926
3,00	1,25	90*	1,021	0,891

* Impureza de gibsita (2%)

En la Figura 6.20.a se observa que la relación molar $Si/(Al+P+Si)$ en SAPO-5 es siempre menor a la correspondiente al gel final, es decir, que la incorporación de silicio en la estructura cristalina del SAPO-5 no es total, quedando una parte del silicio en las aguas madres de reacción. Asimismo se observa que en el intervalo 0,00 - 0,20 de la relación $Si/(Al+P+Si)$ en el gel, dicha variación es prácticamente lineal, tendiendo después hacia un valor asintótico.

La relación atómica $P/(Al+P+Si)$ del SAPO-5 (Figura 6.20.b) disminuye más rápidamente que la $Al/(Al+P+Si)$ cuando aumenta la relación $Si/(Al+P+Si)$. Esto indica que aunque el silicio sustituye tanto al aluminio como al fósforo cuando se incorpora a la estructura cristalina del SAPO-5, lo hace de forma preferente con el fósforo, lo que implica la aparición de una carga aniónica en el tamiz molecular, mejorando así presumiblemente su acidez superficial y sus propiedades catalíticas. La carga aniónica es mayor cuanto mayor es la sustitución de fósforo por silicio o lo que es lo mismo a la vista de los resultados, cuanto mayor es la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en el gel final.

En la Figura 6.21.a,b se muestra a modo de ejemplo una microfotografía de los SAPO-5 obtenidos con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 del gel de 0,50 y

3,00, respectivamente. En ambos se aprecia una morfología y tamaño de cristales similares a los de $\text{AlPO}_4\text{-5}$, con una clara simetría hexagonal y el característico intercrecimiento cristalino. Asimismo, en la microfotografía del producto obtenido con una mayor relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa una mayor cantidad de SiO_2 amorfa, no incorporada a la estructura del SAPO-5.

Finalmente, en la Figura 6.22.a,b se presentan los espectros de infrarrojos de dos muestras de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y SAPO-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0,344$) respectivamente (Tabla 5.87) con fines comparativos.

Las diferentes bandas de absorción que se observan pueden asignarse a las vibraciones moleculares presentadas en la Tabla 6.4, de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía (Hedge y col., 1988; Halik y col., 1989; Davis y col., 1989).

TABLA 6.4.

VIBRACIONES MOLECULARES DE $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Y SAPO-5

INTERVALO DE ABSORCION (cm^{-1})		VIBRACION
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	SAPO-5	
400-1200	400-1200	Anillos estructurales de 4 y 6 miembros
1500-1800	1500-1800	Enlaces C-C del promotor de cristalización
2350-2400	2350-2400	Enlaces C-N del promotor de cristalización
2800-3000	2800-3000	Enlaces C-H del promotor de cristalización
----	3400-3500	Grupos hidroxilo Si-OH
3500-3900	3500-3900	Grupos hidroxilo P-OH y Al-OH

La diferencia más notable entre ambos tamices es la presencia de vibraciones correspondientes a grupos Si-OH terminales en el tamiz molecular SAPO-5, siendo el resto de las vibraciones similares en ambos

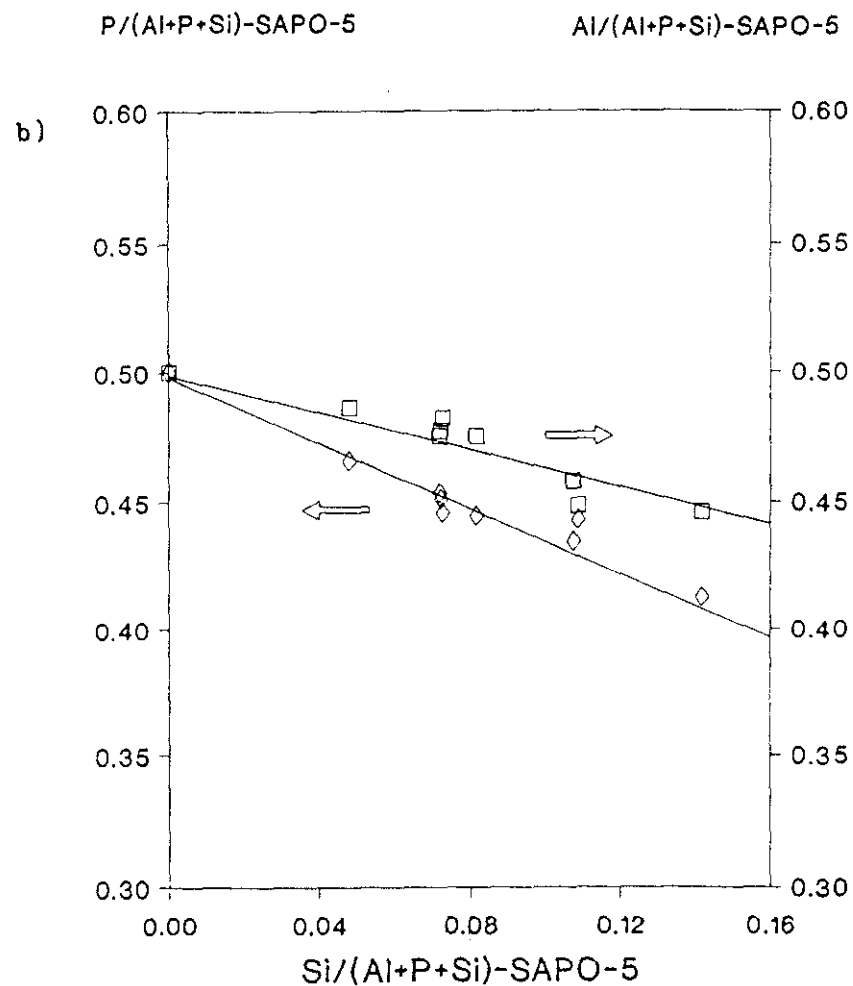
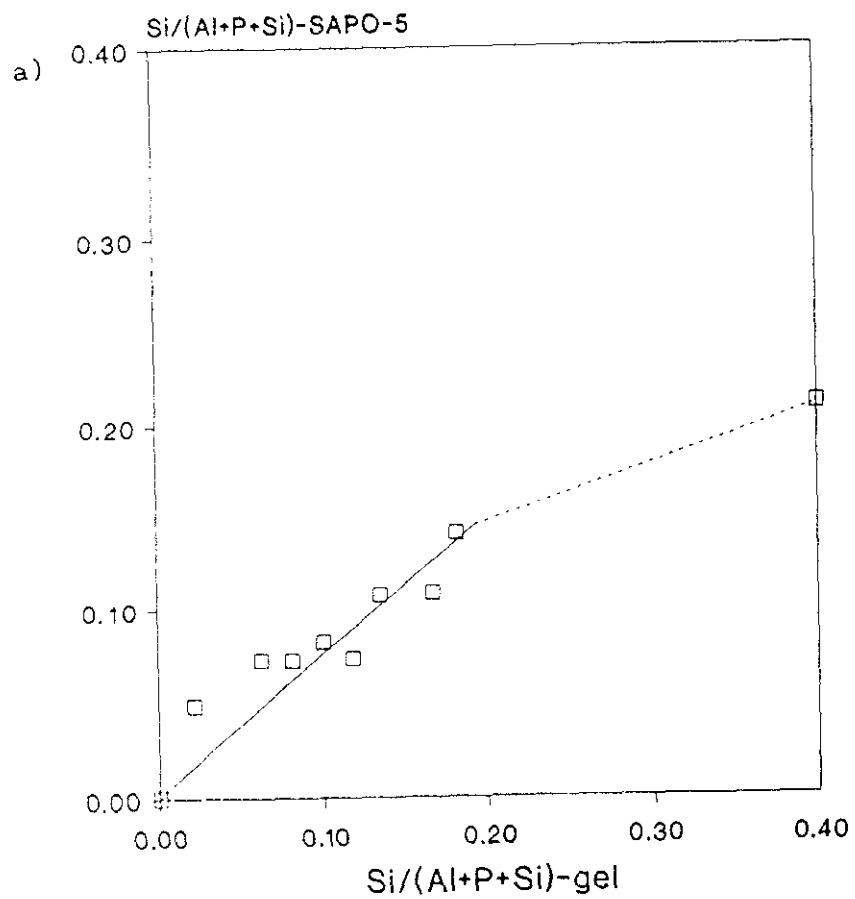
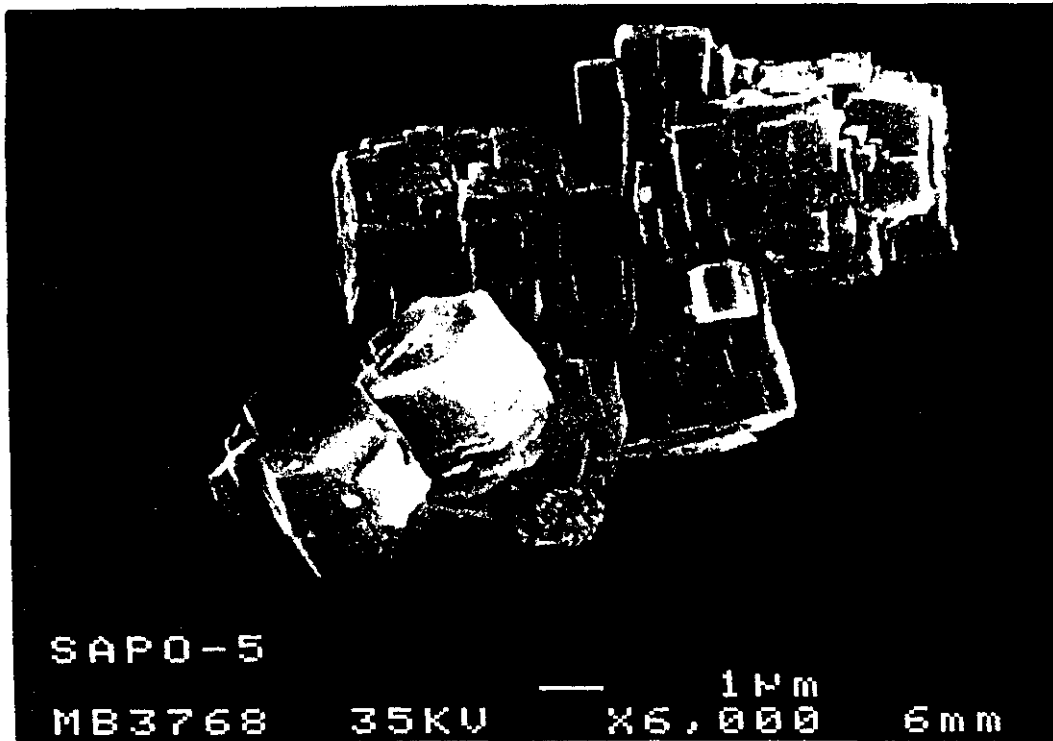


FIGURA 6.20. AlPO_4 -5. Incorporación de silicio.

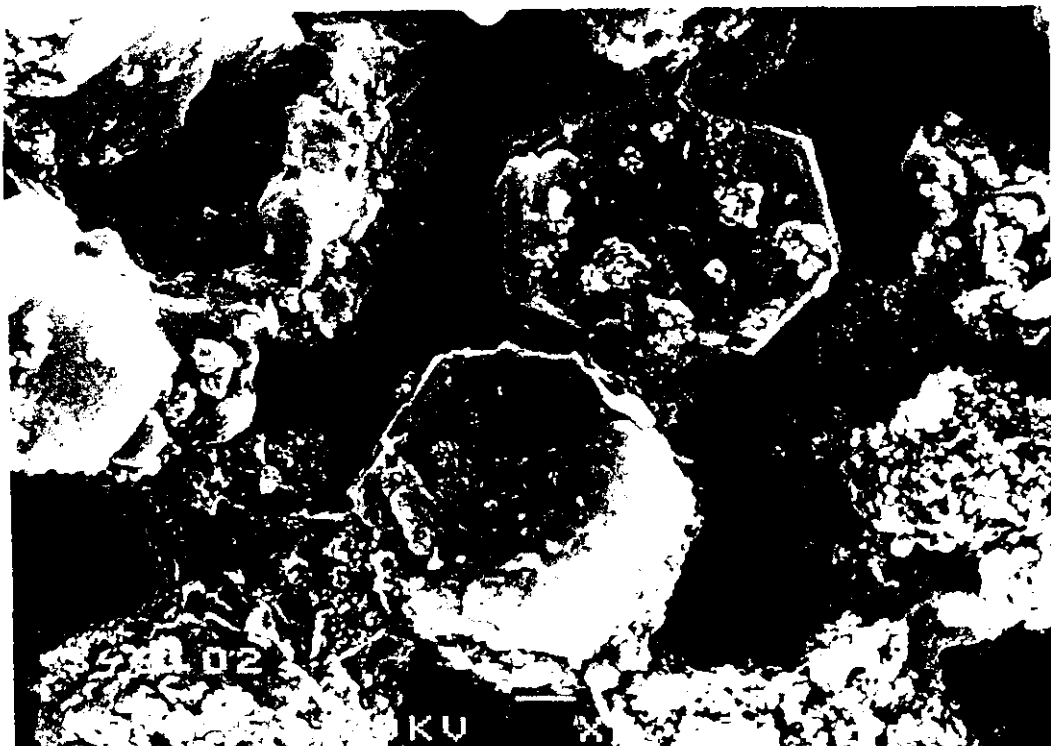
a) Incorporación de silicio.

b) Sustitución de fósforo y aluminio por silicio.

a)



b)

FIGURA 6.21. AlPO₄-5. Incorporación de silicio.a) SiO₂/Al₂O₃=0.50 b) SiO₂/Al₂O₃=3.00 (impurificado con silice).

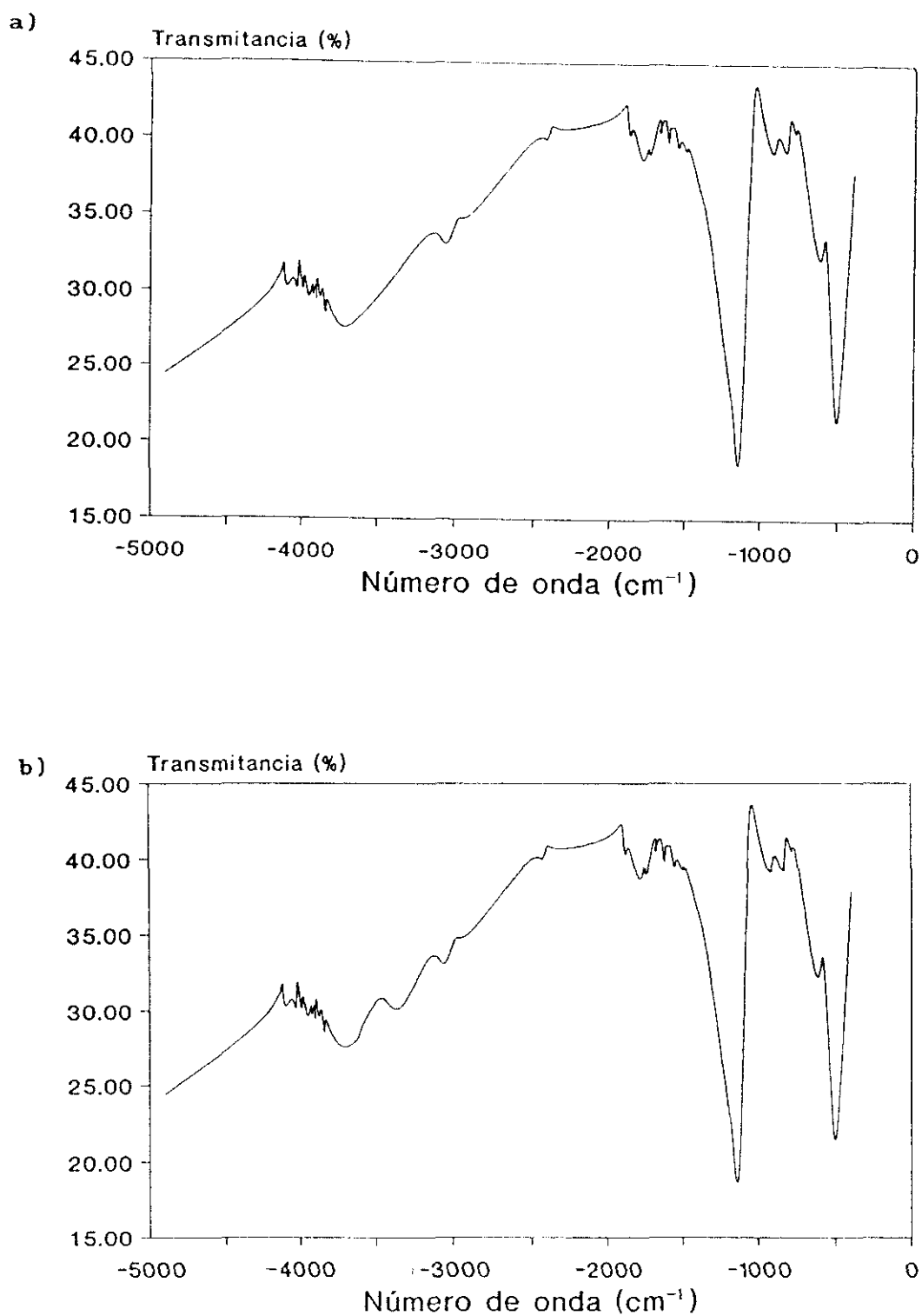


FIGURA 6.22. AlPO_4-5 . Incorporación de silicio.

a) Espectro infrarrojo de AlPO_4-5 .

b) Espectro infrarrojo de SAPO_4-5 .

tamices moleculares. Esta diferencia confirma la incorporación del silicio a la estructura cristalina del SAPO-5.

6.1.3. OPTIMACION DE LA COMPOSICION DEL GEL Y TEMPERATURA DE CRISTALIZACION

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la gran influencia que tienen la composición del gel final (expresada en forma de las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 (X), Et_3N/Al_2O_3 (Y), H_2O/Al_2O_3 (Z) y la temperatura de cristalización (T_c) sobre la síntesis de $AlPO_4-5$. Por ello se pensó en optimar los valores de estas cuatro variables o factores para conseguir un $AlPO_4-5$ de máxima cristalinidad (X_c).

i) Primer diseño factorial

Así pues, se planteó un diseño factorial con 16 experimentos (N) correspondientes a un diseño factorial puro (2^4) y 4 experimentos (r) de replicación del punto central. Los niveles entre los que se han variado los cuatro factores de este diseño factorial de experimentos se recogen en la Tabla 6.5 y en la 6.6 se ha resumido la matriz de experimentación, así como los valores de la cristalinidad del $AlPO_4-5$ (X_c) obtenidos en los diferentes ensayos de síntesis realizados (Tabla 5.25).

A partir de los valores de la respuesta, aplicando las ecuaciones que se recogen en el apartado 9.3.1. del Apéndice, se han determinado las influencias de los factores e interacciones entre ellos, que se resumen en la Tabla 6.7.

Asimismo, a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de replicación del punto central, se han calculado para la variable respuesta (X_c) diferentes parámetros estadísticos: respuesta media de los experimentos, respuesta media de los puntos centrales, desviación típica, error experimental, curvatura e intervalo de confianza de la curvatura o efecto de curvatura. Para ello se ha empleado el test t de Student (Davies O.L., 1979) con valores de la t de Student correspondientes a cuatro grados de libertad y niveles de confianza del 90, 95, 99 y 99,9%. Los valores de

TABLA 6.5.

AlPO₄-5. Optimación. Niveles de los factores

FACTOR	NIVEL INFERIOR (-1)	PUNTO CENTRAL (0)	NIVEL SUPERIOR (+1)
X	1,00	1,25	1,50
Y	1,00	1,50	2,00
Z	50	75	100
T _c (°C)	160	180	200

TABLA 6.6.

AlPO₄-5. Optimación. Matriz de experimentación y variable respuesta

EXP	n° ORDEN	X	Y	Z	T _c	X _c (%)
R. 36	4	-1	-1	-1	-1	67
R. 37	9	+1	-1	-1	-1	0
R. 38	5	-1	+1	-1	-1	72
R. 39	8	+1	+1	-1	-1	70
R. 40	15	-1	-1	+1	-1	51
R. 41	6	+1	-1	+1	-1	0
R. 42	14	-1	+1	+1	-1	45
R. 43	11	+1	+1	+1	-1	57
R. 44	1	-1	-1	-1	+1	73
R. 45	12	+1	-1	-1	+1	0
R. 46	7	-1	+1	-1	+1	77
R. 47	3	+1	+1	-1	+1	67
R. 48	10	-1	-1	+1	+1	50
R. 49	16	+1	-1	+1	+1	0
R. 50	13	-1	+1	+1	+1	65
R. 51	2	+1	+1	+1	+1	75
R. 52	17	0	0	0	0	79
R. 53	18	0	0	0	0	81
R. 54	19	0	0	0	0	81
R. 55	20	0	0	0	0	74

estos parámetros se recogen en la Tabla 6.8. Por comparación entre la magnitud de la influencia de cada efecto o interacción con la del error experimental, se deducen los niveles de confianza o significación presentados asimismo en la Tabla 6.7.

Tomando como variables significativas aquellos efectos e interacciones con un nivel de confianza o significación superior al 95% se obtienen los siguientes resultados:

- *Factores individuales:*

Los cuatro factores individuales (X , Y , Z , T_c) son claramente significativos, especialmente X e Y con un nivel de confianza superior al 99,9%.

- *Interacciones binarias:*

La interacción binaria XY de los dos factores individuales más significativos posee a su vez un nivel de confianza superior al 99,9%. Para la interacción XZ su significación es superior al 95%. Ninguna otra es significativa por encima de este valor; aunque la interacción YT_c posee un nivel de confianza superior al 90%.

- *Interacciones ternarias:*

La interacción YZT_c es la única con un nivel de confianza superior al 95%.

- *Interaccion cuaternaria:*

No es significativa.

El hecho de que la curvatura tenga un valor superior al del efecto de curvatura (Tabla 6.8), indica la existencia de una curvatura apreciable en el sistema, que deberá verse reflejada en la función objetivo de este estudio incluyéndose los términos cuadráticos, cuyos valores se han de determinar mediante la realización de un diseño factorial complementario.

TABLA 6.7.

AlPO₄-5. Optimación. Influencia de los factores e interacciones

FACTOR O INTERACCION	INFLUENCIA	SIGNIFICACION (%)
X	-28,875	>99,9
Y	35,875	>99,9
XY	31,375	>99,9
Z	-10,375	>99,9
XZ	9,125	>95,0
YZ	-0,625	<90,0
XYZ	-0,625	<90,0
T _c	5,625	>95,0
XT _c	-1,875	<90,0
YT _c	4,375	>90,0
XYT _c	-0,625	<90,0
ZT _c	3,625	<90,0
XZT _c	1,625	<90,0
YZT _c	5,375	>95,0
XYZT _c	-0,125	<90,0

TABLA 6.8.

AlPO₄-5. Optimación. Parámetros estadísticos

NIVEL CONFIANZA (%)	t	$\bar{X}_c$ (%)	$\bar{X}_{c_{pc}}$ (%)	s	$t \cdot s / \sqrt{r}$	C	$t \cdot s \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{r}}$
90	2,35	48,1	78,8	3,32	3,91	30,69	4,37
95	3,19	48,1	78,8	3,32	5,28	30,69	5,91
99	5,84	48,1	78,8	3,32	9,70	30,69	10,84
99,9	12,94	48,1	78,8	3,32	21,48	30,69	24,01

ii) Segundo diseño factorial

Se ha planificado por lo tanto un diseño en estrella, que junto con el diseño factorial realizado constituye un diseño compuesto. El diseño en estrella queda dimensionado por un parámetro α que se determina en función del número de factores ($F=4$) y la condición de ortogonalidad del diseño: $\alpha=2^{(F/4)}$. Por lo tanto en este caso $\alpha=2$.

La matriz de experimentación correspondiente al diseño en estrella, así como los valores de la variable respuesta obtenidos en los ocho experimentos realizados (Tabla 5.26) se han recogido en la Tabla 6.9.

TABLA 6.9.

AlPO₄-5. Optimación. Diseño en estrella
Matriz de experimentación y variable respuesta

EXP	X	Y	Z	T _c	X _c (%)
R. 56	$-\alpha=-2$	0	0	0	64
R. 57	$+\alpha=+2$	0	0	0	0
R. 58	0	$-\alpha=-2$	0	0	0
R. 59	0	$+\alpha=+2$	0	0	86
R. 60	0	0	$-\alpha=-2$	0	82
R. 61	0	0	$+\alpha=+2$	0	71
R. 62	0	0	0	$-\alpha=-2$	27
R. 63	0	0	0	$+\alpha=+2$	0

El ajuste mediante el algoritmo de Fletcher y Reeves (1964) de los resultados de la variable respuesta a diferentes funciones polinómicas de los factores con influencias significativas (superficies de respuesta), ha permitido obtener la siguiente función válida para la región experimental del diseño factorial compuesto:

$$X_c (\%) = 78,5407 - 14,9566X + 19,1226Y - 4,3682Z - 0,3740T_c + 15,6862XY + 4,5623XZ + 2,6860YZT_c - 10,4948X^2 - 7,7449Y^2 + 0,6200Z^2 - 15,1218T_c^2 \quad [6.1]$$

La ecuación [6.1] reproduce los resultados experimentales con un error medio absoluto del 5%, y puesto que se trata de una ecuación de segundo grado respecto de X, Y, Z y T_c , debe presentar valores máximos o mínimos para dichas variables.

Del análisis de las derivadas parciales primera y segunda de la función superficie de respuesta (ecuación [6.1]) respecto a cada una de las cuatro variables (ecuaciones [6.2] a [6.9]) se desprende la existencia de máximos de X_c respecto a las variables X, Y y T_c , así como un mínimo respecto a Z:

$$\frac{\delta X_c}{\delta X} = - 14,9566 + 15,6862Y + 4,5623Z - 20,9896X \quad [6.2]$$

$$\frac{\delta X_c}{\delta Y} = 19,1226 + 15,6862X + 2,6860ZT_c - 15,4898Y \quad [6.3]$$

$$\frac{\delta X_c}{\delta Z} = - 4,3682 + 4,5623X + 2,6860YT_c + 1,2400Z \quad [6.4]$$

$$\frac{\delta X_c}{\delta T_c} = - 0,3740 + 2,6860YZ - 30,2426T_c \quad [6.5]$$

$$\frac{\delta^2 X_c}{\delta X^2} = - 20,9896 \quad [6.6]$$

$$\frac{\delta^2 X_c}{\delta Y^2} = - 15,4898 \quad [6.7]$$

$$\frac{\delta^2 X_c}{\delta Z^2} = 1,2400 \quad [6.8]$$

$$\frac{\delta^2 X_c}{\delta T_c^2} = -30,2426 \quad [6.9]$$

Para obtener el óptimo del campo experimental (máxima X_c) se ha de resolver el sistema formado por las ecuaciones [6.2] a [6.5] igualadas a 0, fijando la variable Z respecto a la cual no existe un óptimo y calculando el valor de las restantes variables, X, Y, T_c . En la Tabla 6.10 se presentan los valores óptimos calculados para las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 , Et_3N/Al_2O_3 y temperatura de cristalización (T_c) en el intervalo de variables estudiado, así como el valor de la cristalinidad máxima, para diferentes relaciones molares H_2O/Al_2O_3 .

TABLA 6.10.

AlPO₄-5. Optimación

Influencia de la relación molar H_2O/Al_2O_3 sobre el óptimo de cristalinidad

Z	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$	X	$\frac{P_2O_5}{Al_2O_3}$	Y	$\frac{Et_3N}{Al_2O_3}$	T_c	$T_c (^{\circ}C)$	$X_c (\%)$
-2,0	25	-0,83	1,04	0,43	1,71	-0,09	178,2	104
-1,8	30	-0,64	1,09	0,62	1,81	-0,11	177,8	102
-1,6	35	-0,46	1,14	0,81	1,90	-0,13	177,4	100
-1,4	40	-0,29	1,18	0,98	1,99	-0,13	177,4	98
-1,2	45	-0,13	1,22	1,13	2,07	-0,13	177,4	97
-1,0	50	0,04	1,26	1,30	2,15	-0,13	177,4	96
-0,8	55	0,19	1,30	1,45	2,22	-0,12	177,7	94
-0,6	60	0,35	1,34	1,60	2,30	-0,10	178,0	94
-0,4	65	0,52	1,38	1,76	2,38	-0,08	178,5	93
-0,2	70	0,68	1,42	1,99	2,49	-0,05	179,1	92
0,0	75	0,77	1,44	2,00	2,50	-0,01	179,8	92
0,2	80	0,93	1,48	2,00	2,50	0,02	180,4	92
0,4	85	0,88	1,47	2,00	2,50	0,05	181,1	92
0,6	90	0,87	1,47	2,00	2,50	0,09	181,8	92
0,8	95	0,89	1,47	2,00	2,50	0,12	182,5	93
1,0	100	0,91	1,48	2,00	2,50	0,16	183,1	93
1,2	105	0,93	1,48	2,00	2,50	0,19	183,8	93
1,4	110	0,96	1,49	2,00	2,50	0,22	184,4	94
1,6	115	0,97	1,49	2,00	<u>2,50</u>	<u>0,25</u>	185,0	95
1,8	120	0,99	1,50	2,00	2,50	<u>0,28</u>	185,6	95
<u>2,0</u>	<u>125</u>	1,02	1,51	2,00	2,50	0,29	185,8	96

En la Figura 6.23.a,b se han representado tridimensionalmente dichos valores óptimos en función de la relación H_2O/Al_2O_3 , variando la orientación de los ejes. De los resultados obtenidos se observa que las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 y Et_3N/Al_2O_3 aumentan simultáneamente al tiempo que lo hace la relación molar H_2O/Al_2O_3 , mientras que el valor óptimo de la temperatura de cristalización está comprendido entre 177,3 y 185,8°C, presentando un valor mínimo para una relación molar H_2O/Al_2O_3 entre 35 y 50.

La cristalinidad teórica máxima es en todo el intervalo estudiado superior al 92%, siendo en la zona de relaciones molares H_2O/Al_2O_3 inferiores donde se obtienen las cristalinidades máximas más altas; llegando incluso a ser teóricamente superiores al 100% para H_2O/Al_2O_3 menores de 35. Sin embargo la excesiva concentración y viscosidad de estos geles hace difícil su homogeneización, mediante agitación, durante las etapas de formación del gel y reacción.

De la forma de la ecuación [6.1] y de las influencias significativas obtenidas, se aprecia que las relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 y Et_3N/Al_2O_3 (X e Y) son las variables que mayor influencia tienen sobre la cristalinidad del $AlPO_4-5$, por lo que fijados los valores de H_2O/Al_2O_3 (Z) y T_c se puede determinar la zona óptima para estas relaciones molares.

En la Figura 6.24.a,b,c,d se representan las superficies de respuesta dadas por la ecuación [6.1] para valores de la relación molar H_2O/Al_2O_3 de 35, 50, 75 y 100 respectivamente y una temperatura de cristalización de 180°C. Asimismo en la Figura 6.25 se presenta la superficie de respuesta en forma tridimensional para una relación molar H_2O/Al_2O_3 de 35 y una temperatura de cristalización de 180°C.

iii) Comprobación del óptimo

A fin de comprobar la bondad de la superficie de respuesta obtenida al optimizar las variables X e Y, fijados los valores de $H_2O/Al_2O_3 = 35$ y temperatura de cristalización = 180°C, se realizaron cuatro experimentos en la zona del óptimo. Los valores de X, Y y condiciones de operación

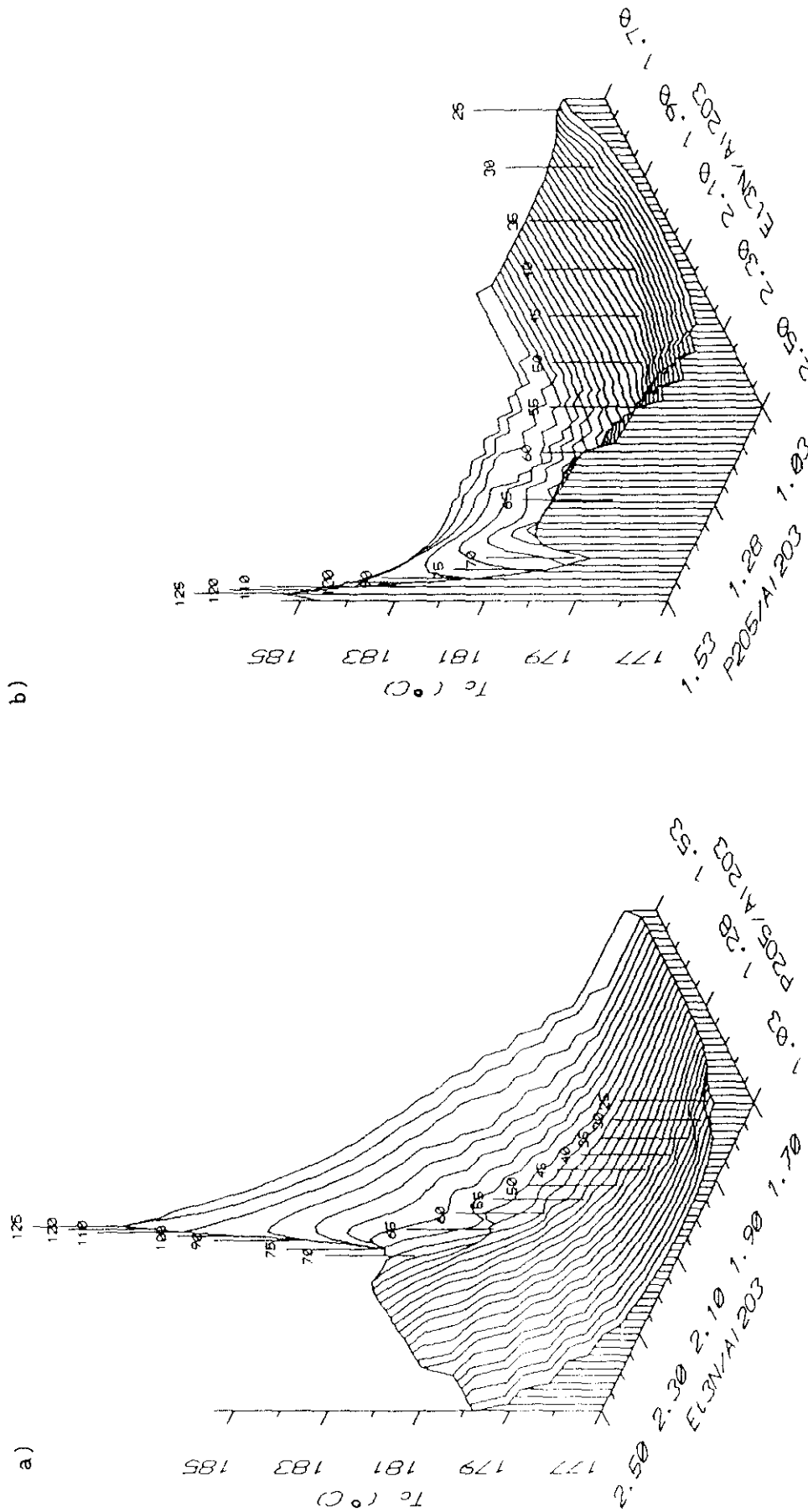


FIGURA 6.23. AlPO_4 -5. Óptimos de cristalinidad en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

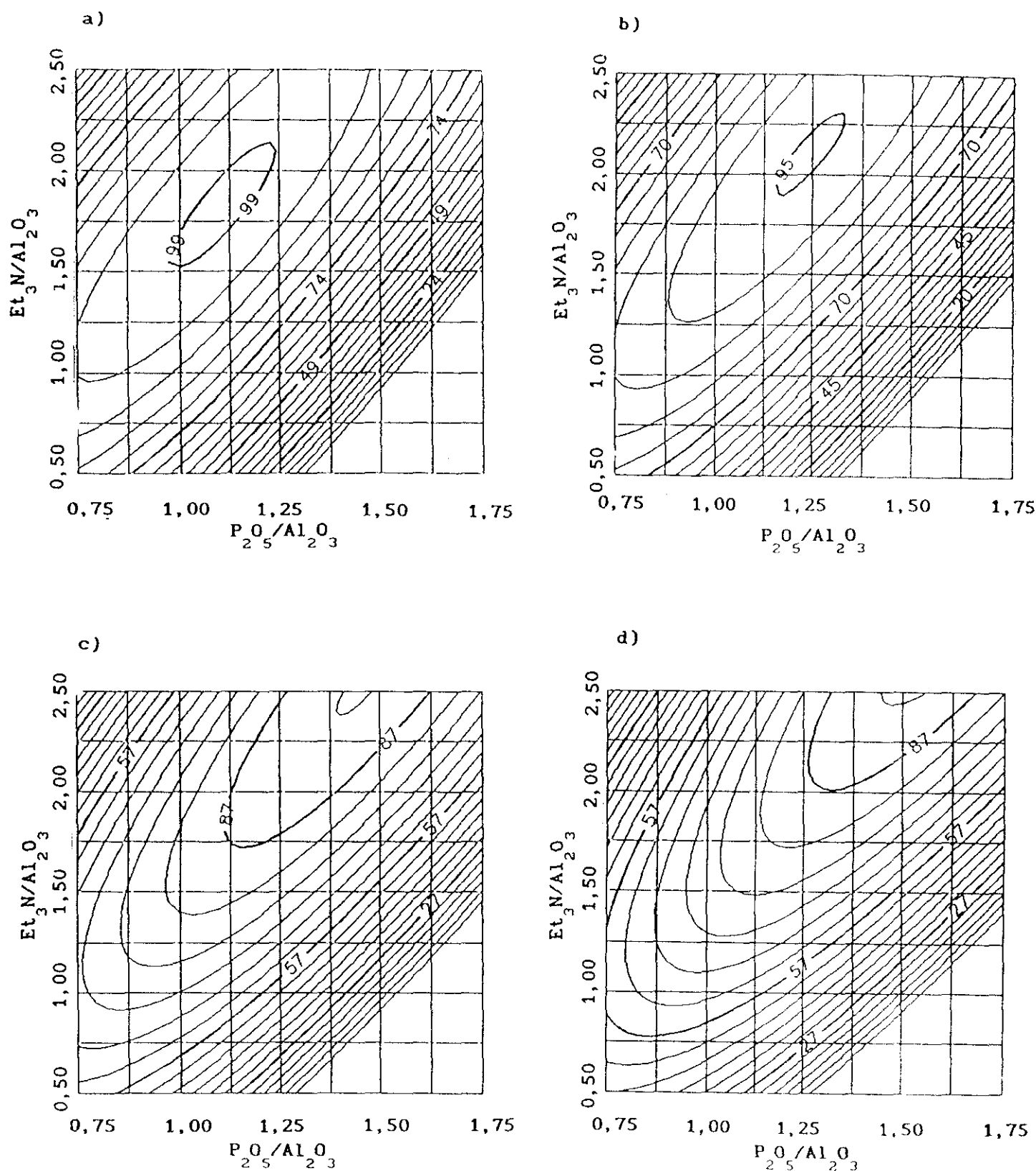


FIGURA 6.24. AlPO_4-5 . Optimización. Superficies de respuesta ($T_c = 180^\circ\text{C}$).

- a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$
 c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ d) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$

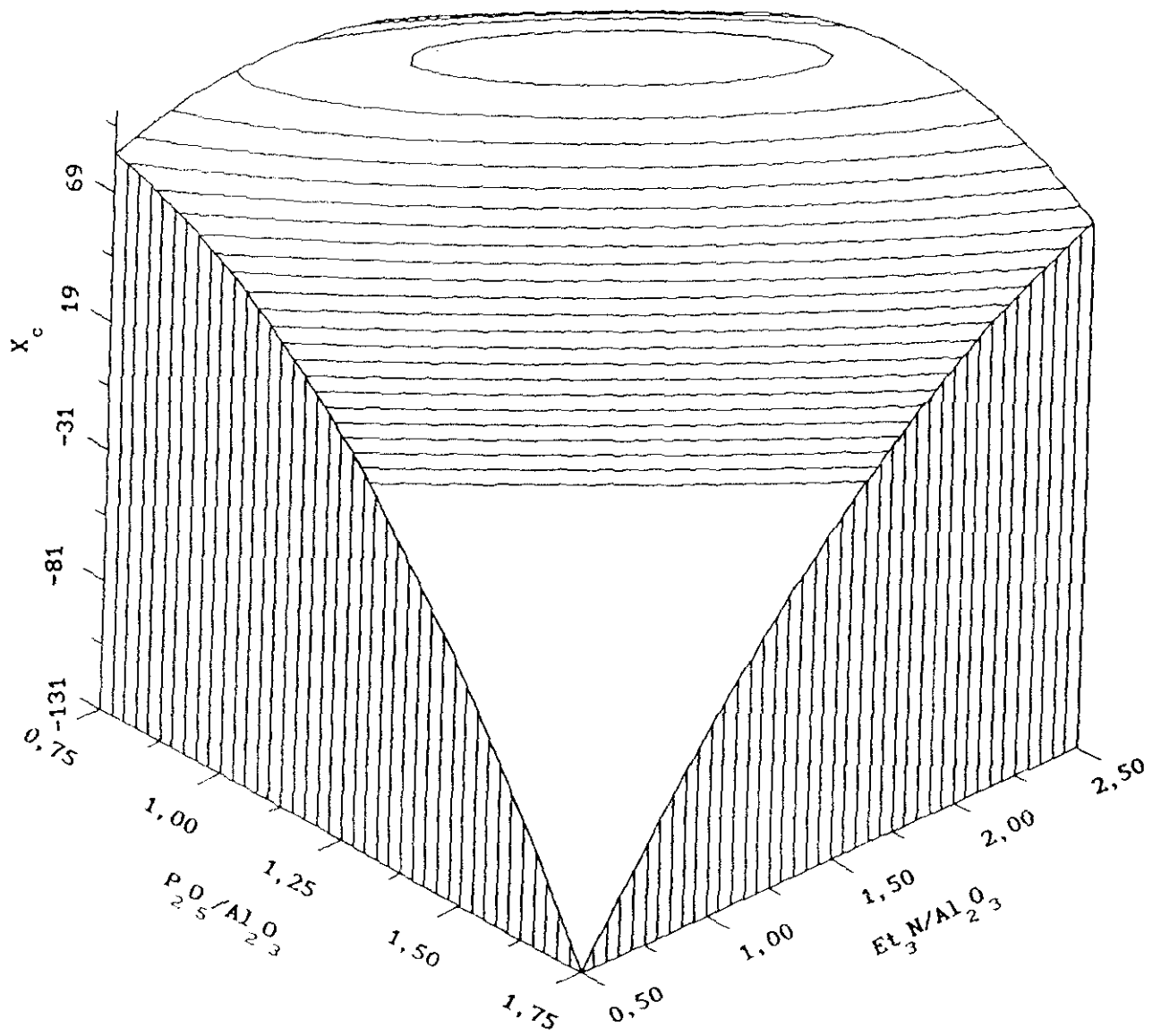


FIGURA 6.25. AlPO₄-5. Optimación. Superficie de respuesta tridimensional
 ($H_2O/Al_2O_3=35$, $T_c = 180\text{ }^{\circ}C$)

utilizadas, así como los resultados de cristalinidades experimentales obtenidas (X_c) y predichas por la superficie de respuesta ($X_{c_{sr}}$) (ecuación [6.1]) se presentan en la Tabla 5.27. Se observa una diferencia entre X_c y $X_{c_{sr}}$ inferior al 5%, lo que confirma la bondad de la superficie de respuesta obtenida.

6.1.4. ESTUDIO CINETICO

i) Consideraciones generales. Clasificación modelos de cristalización

Al estudiar la influencia de las distintas variables controlables se ha comprobado cómo para una determinada composición del gel final, la cinética de cristalización o formación del $AlPO_4-5$ presenta dos períodos, uno inicial o de nucleación, de corta duración, y otro de crecimiento de los cristales formados en el primer período. La forma en S de las curvas cinéticas demuestra el carácter autocatalítico del proceso, cuya velocidad aumenta claramente con la temperatura. Resultados similares se han observado en la síntesis de zeolitas tanto de baja (A, X, Y) como de alta relación Si/Al (ZSM-5, ZSM-11) (Costa y col., 1980; 1985).

Para explicar la formación de zeolitas se han propuesto diferentes modelos que Thompson y col., (1985) clasificaron en tres grandes grupos, cuyas características más sobresalientes se recogen en la Tabla 6.11.

Asimismo en los últimos años han aparecido nuevos modelos cinéticos, mezcla de los ya existentes, a los que se les ha denominado modelos combinados, entre los que destaca por su alta capacidad predictiva y fundamento teórico el modelo general desarrollado por Thompson y col., (1984, 1985) para la síntesis de cualquier tipo de zeolita. En la Tabla 6.12 se presentan las características generales de dicho modelo.

Con el fin de adquirir información sobre el mecanismo de formación del aluminofosfato $AlPO_4-5$ utilizando gibsita, ácido ortofosfórico y trietilamina como fuentes de aluminio, fósforo y promotor respectivamente, se planteó un estudio cinético en el que se mantuvo constante la

TABLA 6.11.

Características generales de los modelos cinéticos

TIPO DE MODELO	CARACTERISTICAS PRINCIPALES	BIBLIOGRAFIA
<i>Empíricos</i>	- No basados en teoría fundamental - No predictivos - Constantes arbitrarias	Kerr, 1966 Chao, 1981 Barrer, 1982
<i>Ingeniería de la reacción</i>	- Fases tratadas como elementos - No consideración de la distribución de tamaños de partículas - Capacidad semipredictiva - Fáciles de resolver a) Reactor discontinuo: ecuaciones diferenciales ordinarias b) Reactor continuo de tanque agitado: ecuaciones algebraicas	Liu, 1969 Thompson, 1980 Thompson, 1982 Costa, 1980
<i>Balance de población</i>	- Basados en teoría fundamental - Consideración de la distribución de tamaños de partículas - Capacidad predictiva - Difíciles de resolver a) Reactor discontinuo: ecuaciones diferenciales en derivadas parciales b) Reactor continuo de tanque agitado: ecuaciones diferenciales ordinarias	Randolph, 1962 Zhdanov, 1971 Meise, 1973 Kacirek, 1976

TABLA 6.12.

Características generales del modelo de Thompson

- Existencia de tres fases: amorfa, fluída y cristalina.
- Número de celdas unitaria totales presentes en las tres fases, constante durante la cristalización
- Basado en teoría fundamental del balance de población
- Velocidades de reacción de primer orden
- Nucleación homogénea
- Velocidad de crecimiento constante (crecimiento del cristal independiente del tamaño)
- Nucleación y crecimiento ocurren en la fase fluída. No existen transformaciones directas entre la fase amorfa y la fase cristalina

composición del gel ($P_2O_5/Al_2O_3 = 1,15$: $Et_3N/Al_2O_3 = 1,60$: $H_2O/Al_2O_3 = 35$), el volumen de reacción (1000 cm^3) y la velocidad de agitación durante la cristalización ($N_c = 400 \text{ r.p.m.}$), modificando la temperatura de cristalización en el intervalo de 170 a 190°C (Tablas 5.9, 5.18 y 5.19).

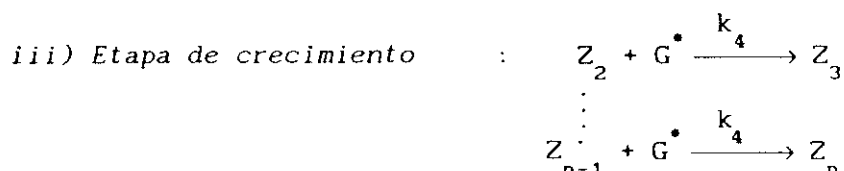
Para este estudio se consideró tiempo cero de la cristalización el instante en que la temperatura de cristalización en el interior del autoclave alcanzase un valor de 130°C (mínima temperatura a la que se sintetiza $AlPO_4-5$). Esta suposición salva el inconveniente de la corta duración de los períodos de nucleación del $AlPO_4-5$ que hace que dicho período haya terminado y comenzado la etapa de crecimiento cuando se alcanza la temperatura de cristalización en el reactor.

ii) Mecanismo de reacción. Modelo cinético

De acuerdo con el modelo de Thompson y col., (1984; 1985) y con el desarrollado en este departamento para la síntesis de zeolitas (Costa y col., 1980), se propuso un mecanismo de reacción basado en la probable disolución de las celdas unitarias del sólido amorfo del gel (G) para dar

especies activas en disolución (G^*), siendo esta etapa reversible. A partir de dichas especies en disolución se forman los núcleos de sólido cristalino (Z_1) que crecen a partir de la fase fluída; es decir, pueden suponerse las siguientes etapas:

i) Etapa transf. de materia



siendo:

- G , concentración de celdas unitarias en la fase gel
- G^* , concentración de celdas unitarias en la fase líquida
- Z_i , concentración de cristales con i celdas unitarias en la fase cristalina
- k_1, k_2 , constantes de velocidad asociadas por la disolución reversible del gel
- k_3 , constante de velocidad asociada a la nucleación de los cristales
- k_4 , constante de velocidad asociada al crecimiento de los cristales

Las ecuaciones de velocidad de cada etapa pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{dG}{dt} = -k_1 G + k_2 G G^* \quad [6.10]$$

$$\frac{dG^*}{dt} = k_1 G - k_2 G G^* - 2k_3 G^{*2} - k_4 G^* \sum_{i=2}^{\infty} Z_i \quad [6.11]$$

$$\frac{dZ_2}{dt} = k_3 G^{*2} - k_4 G^* Z_1 \quad [6.12]$$

$$\vdots$$

$$\frac{dZ_1}{dt} = k_4 G^* Z_{1-1} - k_4 G^* Z_1 \quad [6.13]$$

Si se tiene en cuenta que $\sum_{i=2}^{\infty} Z_i$ representa la suma desde $i=2$ a ∞ de las concentraciones de cristales que contienen i celdas unitarias, o lo que es lo mismo, la concentración total de cristales (Z_t), las ecuaciones [6.11] a [6.13] pueden modificarse del siguiente modo:

$$\frac{dG^*}{dt} = k_1 G - k_2 G G^* - 2k_3 G^{*2} - k_4 G^* Z_t \quad [6.14]$$

$$\frac{dZ_t}{dt} = k_3 G^{*2} \quad [6.15]$$

El modelo cinético formado por las ecuaciones [6.10], [6.14] y [6.15] podrá resolverse una vez que se conozcan las condiciones iniciales.

Para resolver el modelo se ha utilizado un balance de población para la distribución del tamaño de los cristales (Thompson y col., 1985), cuya deducción se encuentra descrita en el apartado 9.4.1. del Apéndice, y en el que se ha tenido en cuenta tanto la utilización de un reactor discontinuo como la no presencia de siembra en el gel de reacción:

$$\frac{\delta n}{\delta t} + Q \frac{\delta n}{\delta L} = 0 \quad [6.16]$$

con las condiciones límite:

$$n(L, 0) = n_0(L) = 0 \quad [6.17]$$

$$n(0, t) = n^0(t) = \frac{B(t)}{Q(t)} \quad [6.18]$$

siendo:

- t , tiempo de reacción, $[t]$
- L , dimensión característica del cristal, $[L]$
- n , función de densidad de población o número de cristales por unidad de volumen y L , $[n \cdot L^{-4}]$
- n_0 , número de cristales por unidad de volumen y dimensión característica L a tiempo 0, $[n \cdot L^{-4}]$
- n^0 , número de cristales de dimensión característica 0 o núcleos cristalinos por unidad de volumen, $[n \cdot L^{-4}]$
- τ , tiempo de residencia en el reactor, $[t]$
- $B(t)$, velocidad de nucleación, $[n \cdot L^{-3} \cdot t^{-1}]$
- $Q(t)$, velocidad de crecimiento, $[L \cdot t^{-1}]$

La resolución de las ecuaciones [6.16] a [6.18] permite calcular la función de densidad de población $n(L,t)$, que en realidad representa la distribución de tamaños de cristales a lo largo del tiempo.

Finalmente, la ecuación [6.14] puede expresarse en función de la función densidad de población y de las velocidades de nucleación (B) y crecimiento de los cristales (Q), mediante un balance de materia en la fase fluída, de la siguiente forma:

$$\frac{dG^*}{dt} = \underbrace{\left[k_1 G - k_2 G G^* \right]}_{(1)} - \underbrace{\left[N_c B \right]}_{(2)} - \underbrace{\left[\rho \phi_a \int \frac{Q}{2} L^2 n dL \right]}_{(3)} \quad [6.19]$$

siendo:

- N_c número de celdas unitarias en núcleo de cristal
- ρ densidad de celdas unitarias
- ϕ_a factor de forma superficial

y en la que los términos (1), (2) y (3) representan:

- (1): término de disolución reversible del gel
- (2): término de desaparición de celdas unitarias por nucleación
- (3): término de desaparición de celdas unitarias por crecimiento

La resolución de la ecuación diferencial en derivadas parciales del

balance de población (ecuación [6.16]) puede realizarse generando un conjunto finito de momentos de dicha ecuación y resolviendo el correspondiente sistema de ecuaciones (Thompson y col., 1985). El momento de grado i se define como:

$$m_i = \int_0^{\infty} L^i n(L) dL \quad [6.20]$$

Si la ecuación [6.16] se multiplica por L^i y se integra para todo L (apartado 9.4.2. del Apéndice), el resultado será un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de más fácil resolución (Randolph y col., 1962; 1971):

$$\frac{dm_0}{dt} = Qn^0 = B \quad [6.21]$$

$$\frac{dm_1}{dt} = Qm_0 \quad [6.22]$$

$$\frac{dm_2}{dt} = 2Qm_1 \quad [6.23]$$

$$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{dm_i}{dt} = iQm_{i-1} \end{array} \quad \text{para } i > 0 \quad [6.24]$$

Así, la resolución de los cuatro primeros momentos conduce a:

$$m_0(t) = Bt \quad [6.25]$$

$$m_1(t) = \frac{BQ}{2} t^2 \quad [6.26]$$

$$m_2(t) = \frac{BQ^2}{3} t^3 \quad [6.27]$$

$$m_3(t) = \frac{BQ^3}{4} t^4 \quad [6.28]$$

pudiéndose calcular a partir de ellos los parámetros más característicos del sistema:

- Tamaño medio del cristal:

$$\bar{L} = \frac{m_1}{m_0} \quad [6.29]$$

- Desviación estándar de la distribución de tamaños:

$$\sigma = \sqrt{\frac{m_2}{m_0} - \bar{L}^2} \quad [6.30]$$

- Volumen y masa total de cristales por unidad de volumen

$$M_T = \rho V_T = \rho \phi_v m_3 \quad [6.31]$$

siendo:

- ϕ_v el factor de forma volumétrico de los cristales

Finalmente, la resolución de los balances de materia permitirá calcular asimismo la conversión (X), el rendimiento de la reacción (Y) y la cristalinidad (X_c):

$$X = \frac{G_0 - G}{G_0} \cdot 100 \quad [6.32]$$

$$Y = \frac{G_0 - G - G^*}{G_0} \cdot 100 = \frac{Z_T}{G_0} \cdot 100 \quad [6.33]$$

$$X_c = \frac{G_0 - G - G^*}{G_0 - G^*} \cdot 100 = \frac{Z_T}{G_0 - G^*} \cdot 100 \quad [6.34]$$

en las que G_0 representa la concentración inicial de celdas unitarias en la fase gel.

En cualquier caso, para poder resolver el modelo propuesto (ecuaciones [6.10], [6.19] y [6.25] a [6.29]) y determinar los distintos parámetros es necesario calcular las velocidades de nucleación y crecimiento (B y Q) en función de la concentración de celdas unitarias en la fase líquida (G^*).

iii) *Velocidades de nucleación y crecimiento*

Liu y col., (1971) y Garside y Davie, (1980) estudiaron la dependencia de las velocidades de crecimiento de los cristales en distintos sistemas sobresaturados, encontrando que la mayoría de las ecuaciones de velocidad de crecimiento son del tipo:

$$Q \propto s^m \quad [6.35]$$

siendo m un parámetro cuyo valor oscila entre 1 y 2, y en la que la sobresaturación puede, asimismo, expresarse del siguiente modo:

$$s = (G^* - G_s^*) \quad [6.36]$$

donde G_s^* representa el valor de la concentración de saturación de celdas unitarias en la fase líquida, en equilibrio con los cristales a la temperatura de síntesis.

Cuando la sobresaturación es muy elevada, caso de los $AlPO_4-5$, puede suponerse un valor de $m = 1$, con lo que la velocidad de crecimiento de los cristales podrá expresarse:

$$Q(t) = k_4 [G^*(t) - G_s^*] \quad [6.37]$$

siendo k_4 la constante de la velocidad de crecimiento

En cuanto a la velocidad de nucleación, al suponerse un mecanismo homogéneo (Barrer, 1981; Garside y Davey, 1980), su expresión será (McCabe y col., 1976):

$$B = \beta \exp \left(\frac{-A}{\ln^2 s'} \right) \quad [6.38]$$

en la que s' representa la sobresaturación relativa o razón de sobresaturación y A es una constante que depende de la temperatura:

$$s' = \frac{G^*}{G_s^*} \quad [6.39]$$

$$A = \frac{32N_A \delta^3 V_m^2}{\gamma^2 (RT_c)^3} \quad [6.40]$$

siendo:

- β constante preexponencial
- N_A número de Avogadro
- δ energía interfacial o tensión superficial de los núcleos cristalinos
- V_m volumen molar del cristal
- γ valencia o número de iones en que se puede ionizar la molécula

iv) Análisis del modelo cinético

Mediante un análisis de regresión no lineal (apartado 9.5. del Apéndice) se procedió a la estimación de las constantes G_0 , G_s^* , A , β , k_1 , k_2 , k_4 y ρ con los experimentos de síntesis a diferentes temperaturas correspondientes a la Tablas 5.9, 5.18 y 5.19.

En la Tabla 6.13 se resumen los valores obtenidos para dichas constantes, y en las Figuras 6.26.a y b se representan de la forma cristalinidad y diámetro equivalente medio ($\bar{D}_p = \bar{L}$) frente al tiempo de reacción, respectivamente, las curvas experimentales y predichas por el modelo.

El modelo matemático utilizado reproduce los valores de cristalinidad y de diámetros equivalentes con un error absoluto máximo del 8 y 10%, respectivamente.

Las constantes A , k_1 , k_2 , k_4 y G_s^* , por su naturaleza dependen de la temperatura de cristalización, T_c . La constante A es inversamente proporcional a T_c^3 (ecuación [6.40]) mientras que las constantes cinéticas k_1 , k_2 y k_4 se ajustan a funciones exponenciales de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Para la concentración de saturación en la fase líquida, G_s^* , se probaron diferentes tipos de funciones relacionandola con T_c , siendo una función exponencial la que mejor correlacionó los valores calculados. Al haberse utilizado siempre geles con la misma composición, los valores de

$$A = 2,2786 \cdot 10^{10} \cdot \left(1/T_c^3\right) \quad (r= 0,9996) \quad [6.41]$$

$$k_1 = 1,6868 \exp \left(-789,29/T_c \right) \quad (r= 0,9999) \quad [6.42]$$

$$k_2 = 1,3899 \cdot 10^{-15} \exp \left(-3602,50/T_c \right) \quad (r= 0,9979) \quad [6.43]$$

$$k_3 = 3,5577 \cdot 10^{-12} \exp \left(-8767,89/T_c \right) \quad (r= 0,9977) \quad [6.44]$$

$$k_4 = 5,9341 \cdot 10^{-13} \exp \left(11442,27/T_c \right) \quad (r= 0,9629) \quad [6.45]$$

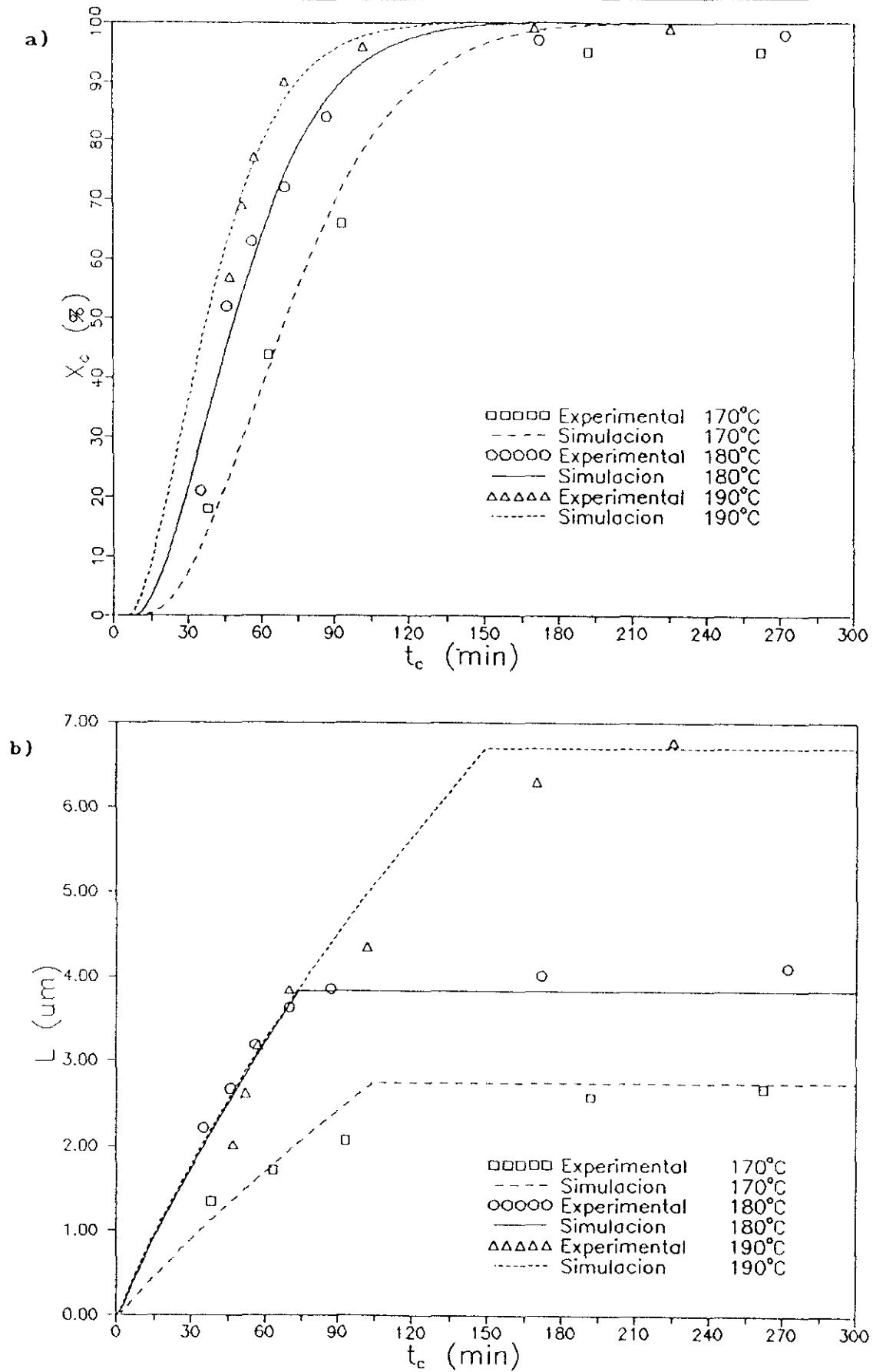
$$G_s^* = 4,1377 \cdot 10^{18} \exp \left(-906,25 \cdot 10^{-5} T_c \right) \quad (r= 0,9989) \quad [6.46]$$

TABLA 6.13.

Constantes del modelo

$T_c (^{\circ}\text{C})$	170	180	190
$G_0 (\text{celda} \cdot \text{cm}^{-3})$	$17,480 \cdot 10^{17}$	$17,480 \cdot 10^{17}$	$17,480 \cdot 10^{17}$
$G_s^* (\text{celda} \cdot \text{cm}^{-3})$	$74,890 \cdot 10^{15}$	$69,073 \cdot 10^{15}$	$62,500 \cdot 10^{15}$
$A (\text{adimensional})$	$25,810 \cdot 10^1$	$25,000 \cdot 10^1$	$22,987 \cdot 10^1$
$\beta (\text{celda} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	$10,558 \cdot 10^{27}$	$10,558 \cdot 10^{27}$	$10,558 \cdot 10^{27}$
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$28,850 \cdot 10^{-2}$	$29,997 \cdot 10^{-2}$	$31,137 \cdot 10^{-2}$
$k_2 (\text{cm}^3 \cdot \text{celda}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$33,770 \cdot 10^{-20}$	$39,463 \cdot 10^{-20}$	$48,000 \cdot 10^{-20}$
$k_3^* (\text{cm}^3 \cdot \text{celda}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$91,760 \cdot 10^{-22}$	$13,516 \cdot 10^{-21}$	$21,591 \cdot 10^{-21}$
$k_4 (\text{cm}^4 \cdot \text{celda}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$32,900 \cdot 10^{-25}$	$76,350 \cdot 10^{-25}$	$10,000 \cdot 10^{-24}$
$\rho (\text{celda} \cdot \text{cm}^{-3})$	$16,470 \cdot 10^{19}$	$16,470 \cdot 10^{19}$	$16,470 \cdot 10^{19}$

* Deducida a partir de la ecuación [6.15]

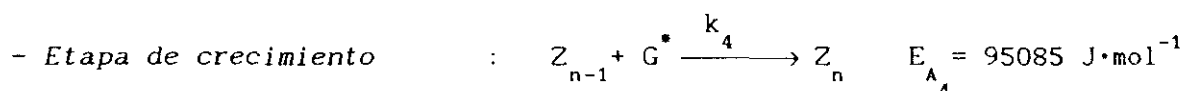
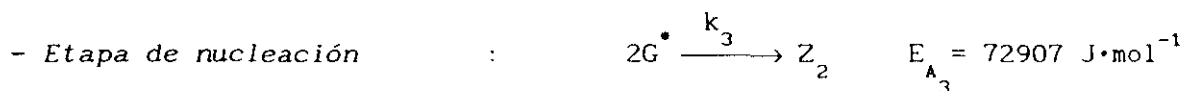
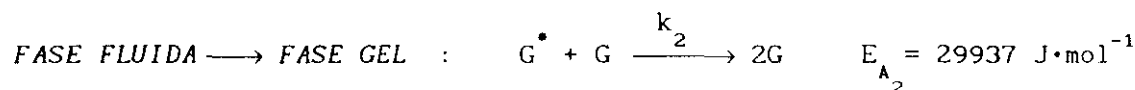
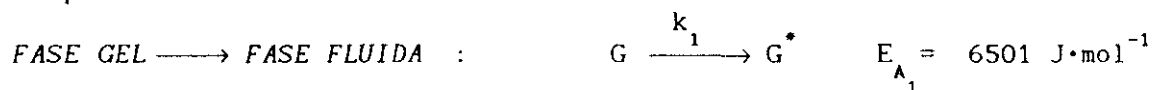
FIGURA 6.26. $AlPO_4-5$. Estudio cinético.

a) Cinética de cristalización. b) Diámetro medio equivalente.

G_0 , β y ρ resultaron independientes de la temperatura de cristalización. Las ecuaciones [6.41] a [6.46] muestran las funciones de ajuste de los valores de las diferentes constantes con la temperatura de cristalización (T_c):

De las ecuaciones tipo de Arrhenius, ([6.42] a [6.45]) se determinaron las energías de activación aparentes para cada una de las etapas del mecanismo de reacción, obteniéndose los siguientes resultados:

- *Etapas transf. de materia*



Por último, en las Figuras 6.27.a, b y c se representa la simulación que realiza el modelo cinético de la variación de B, Q, G, G^* y Z_T con el tiempo de cristalización, para una temperatura de cristalización de 180°C observándose los siguientes hechos:

- La velocidad de nucleación (B) aumenta rápidamente, hasta un máximo para un tiempo de cristalización de 11 minutos, para después disminuir rápidamente según aumenta el tiempo de cristalización.
- La velocidad de crecimiento aumenta rápidamente hasta un máximo para un tiempo de cristalización de 11 minutos, para después disminuir lentamente con el tiempo de cristalización.
- La concentración de celdas en la fase gel disminuye continuamente desde el principio al final de la reacción.

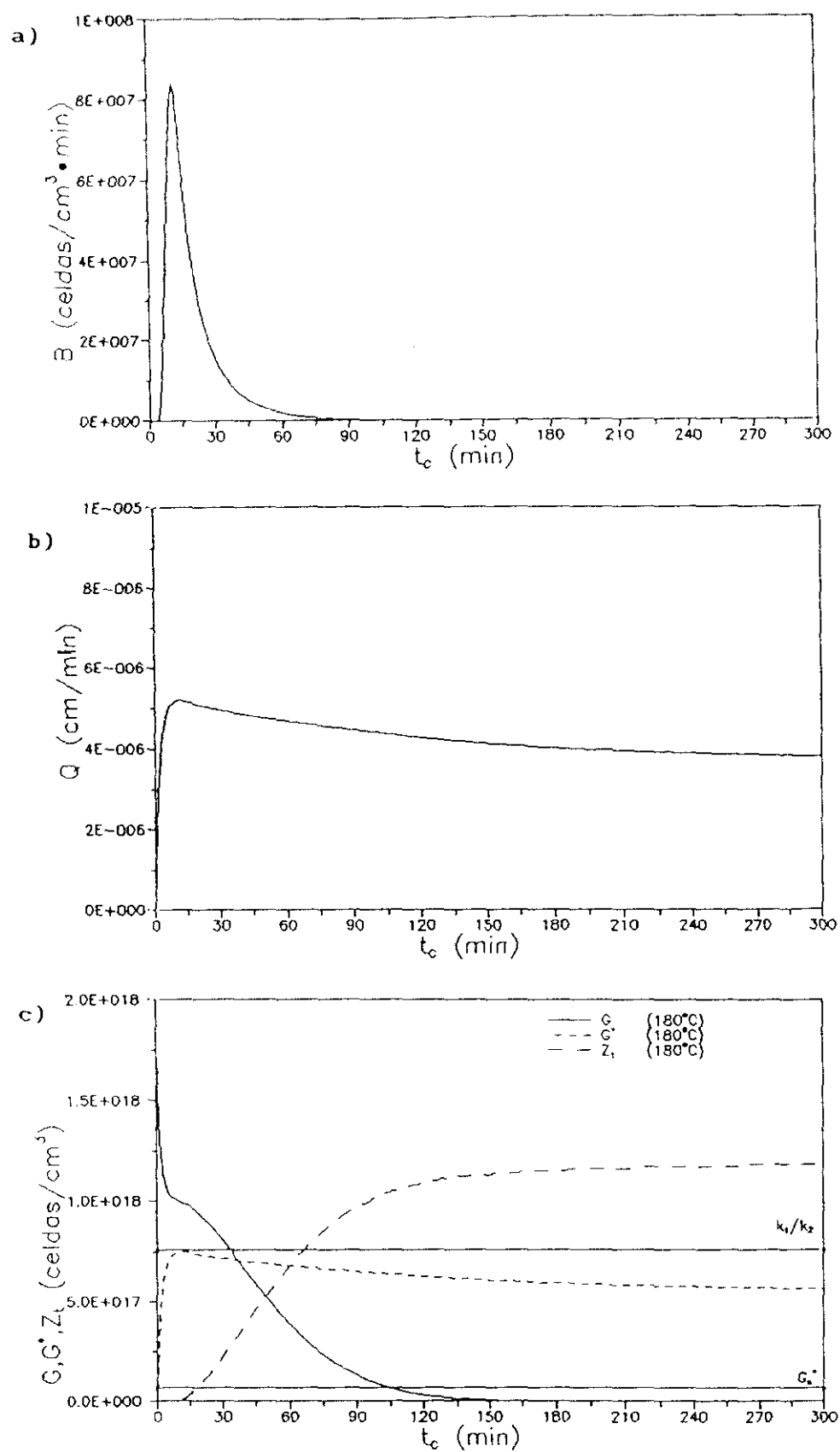


FIGURA 6.27. AlPO_4-5 . Estudio cinético. Simulación.

- a) Variación de B con t_c b) Variación de Q con t_c
 c) Variación de G, G^* y Z_t con t_c

- La concentración de celdas unitarias en la fase líquida (G^*) aumenta rápidamente desde 0 hasta un valor máximo, próximo al valor del cociente k_1/k_2 para un tiempo de cristalización que coincide con los máximos de las velocidades de nucleación y crecimiento. Posteriormente comienza a disminuir tendiendo hacia el valor de la concentración de saturación (G_s^*). La concentración de celda en la fase cristalina (Z_t) tiene un crecimiento continuo, similar al de la cristalinidad del sólido.

6.2. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO VPI-5

En un estudio previo (Hernando, 1991), y de forma análoga a lo realizado para el $AlPO_4$ -5 se seleccionaron la fuente de aluminio (gibbsite) y el promotor de cristalización (dipropilamina) como los más adecuados para la síntesis del VPI-5. La dipropilamina se utiliza también como promotor de un gran número de tamices moleculares $AlPO_4$, entre los que cabe destacar: $AlPO_4$ -8, 11, 31, 39, 41, 43, 46 y 50 (Ojo y col., 1991). Esta "capacidad promotora" de la amina seleccionada es una dificultad añadida a la síntesis del VPI-5, debido a que pequeñas variaciones de la composición y/o preparación de los geles, así como de las condiciones de cristalización pueden provocar la aparición de cantidades importantes de estos compuestos o incluso impedir la formación del VPI-5.

Asimismo, se puso a punto un procedimiento operativo, encontrándose que los tiempos de agitación de los geles ácido y final han de ser suficientemente elevados para asegurar la estabilidad de su pH y una buena homogeneización de los mismos. El envejecimiento del gel final favoreció la formación del VPI-5 frente a la de los otros $AlPO_4$ en competencia. Finalmente y debido a la inestabilidad de la estructura del VPI-5 a alta temperatura, en presencia del agua de cristalización (apartado 6.4.1. de la Discusión de resultados), el secado debe realizarse a temperatura ambiente para evitar la degradación del VPI-5 sintetizado.

Por ello, se seleccionaron previamente:

- *Fuente de aluminio:* Gibbsita
- *Promotor:* Dipropilamina
- *Procedimiento de preparación de los geles:*
 - * Temperatura: ambiente
 - * Tiempo de agitación del gel ácido: 2 horas
 - * Envejecimiento del gel ácido: 0 horas
 - * Tiempo de agitación del gel final: 2 horas
 - * Envejecimiento del gel final: 48 horas
- *Tratamiento final:*
 - * Temperatura de secado: ambiente

investigándose en el presente trabajo la influencia de las siguientes variables:

- Composición del gel final
- Temperatura de cristalización, T_c
- Velocidad de agitación durante la cristalización, N_c

6.2.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL

La composición del gel final se estableció también en función de las tres relaciones molares P_2O_5/Al_2O_3 , Pr_2NH/Al_2O_3 y H_2O/Al_2O_3 .

i) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

Esta relación que determina el pH del gel inicial tal y como se comentó anteriormente, se varió en el intervalo de 0,8 a 1,5, manteniendo constantes el resto de las relaciones que establecen la composición del gel. Los resultados obtenidos, Tablas 5.28 a 5.31 se representan en la Figura 6.28.a de la forma cristalinidad del VPI-5 frente al tiempo de cristalización.

Puede observarse que tanto el tiempo de nucleación como el de

crecimiento aumentan al hacerlo esta relación, es decir, cuando disminuye el pH, de forma que para un valor de 1,5 es imposible sintetizar VPI-5. La cristalinidad y el período de estabilidad del VPI-5 en el medio de reacción presentan un valor máximo de 54% y 20 horas respectivamente para la relación molar $P_2O_5/Al_2O_3=1,0$.

Analizando la influencia de la relación P_2O_5/Al_2O_3 sobre las fases cristalinas presentes en el producto de reacción y su cristalinidad (Figura 6.28.b), puede apreciarse que valores inferiores a 1 favorecen la formación del $AlPO_4$ -39 frente a la del VPI-5, mientras que para valores superiores se obtiene $AlPO_4$ -tridimita y/o $AlPO_4$ -cristobalita. La proporción de gibsita disminuye continuamente al aumentar dicha relación, desapareciendo para valores superiores a 1,2, de forma análoga a lo observado en la síntesis del $AlPO_4$ -5.

La relación $P_2O_5/Al_2O_3=1,0$, equivalente a un pH del gel final de 3,8 parece ser la óptima que permite obtener VPI-5 puro y de elevada cristalinidad. Mayores pH del gel conducen a la formación de otras fases porosas, mientras que pH menores favorecen la cristalización de fases densas.

ii) Relación molar Pr_2NH/Al_2O_3

Los resultados obtenidos al variar esta relación molar entre 0,8 y 1,5 se presentan en las Tablas 5.28 y 5.32 a 5.34. En las Figuras 6.29.a y b se han representado dichos resultados de la forma cristalinidad del VPI-5 frente al tiempo de cristalización y cristalinidad de las distintas fases presentes frente a la relación Pr_2NH/Al_2O_3 , para un tiempo de cristalización de 8 horas.

Puede observarse que para valores de la relación molar Pr_2NH/Al_2O_3 inferiores a la unidad, aunque la cristalinidad máxima del VPI-5 aumenta, aparecen impurezas de $AlPO_4$ -H3, disminuyendo también el período de estabilidad del VPI-5 en el medio de reacción. La proporción de gibsita permanece constante ($\approx 10\%$) en el intervalo de tiempo de cristalización (0-24 h) estudiado.

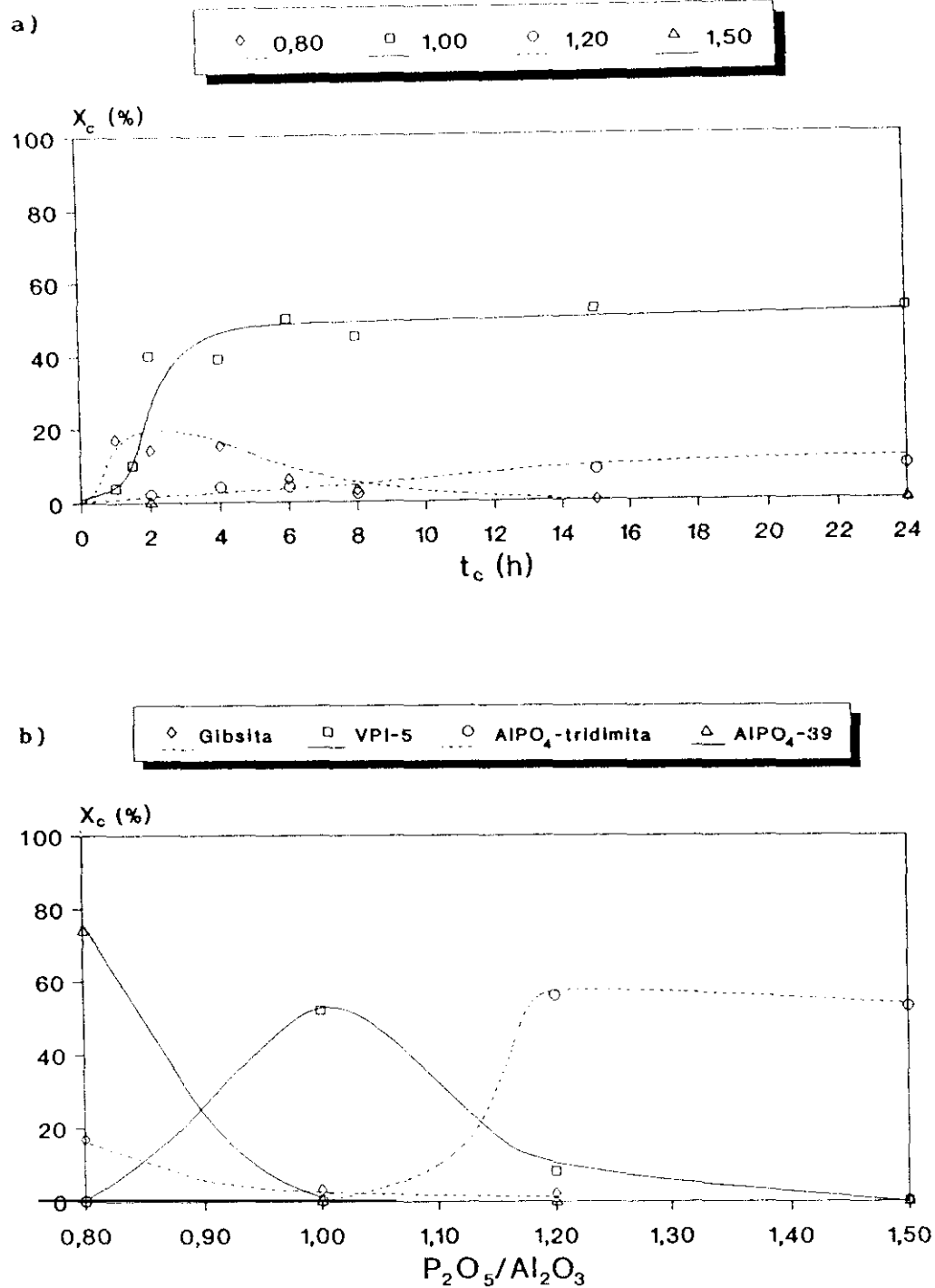


FIGURA 6.28. VPI-5. Influencia de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Cinética de cristalización. b) Fases cristalinas.

Por encima de este valor se favorece la formación del aluminofosfato poroso $\text{AlPO}_4\text{-39}$ durante las primeras horas, aunque su estabilidad en el medio de reacción es muy pequeña. La proporción de gibsita sin reaccionar es de un 20% durante las 8 primeras horas, disminuyendo hasta la mitad a las 24 horas de reacción.

Estos resultados se explican teniendo en cuenta que al aumentar la proporción de promotor añadida al gel, aumenta el pH del gel final, cuyo valor parece ser crítico para favorecer la selectividad de la dipropilamina hacia la estructura del VPI-5. La formación de $\text{AlPO}_4\text{-H3}$ se ve favorecida a pH inferiores a 3,8 y la formación de $\text{AlPO}_4\text{-39}$ a pH superiores a 3,8; siendo estos resultados similares a los obtenidos al estudiar la influencia de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por ello se pensó en realizar un experimento complementario, en el que el aumento de la relación molar $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fuera acompañado de un aumento de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para contrarrestar su efecto sobre el pH del gel final. Los resultados obtenidos (Tabla 5.35) se presentan en la Figura 6.30.

Se observa que la cinética de cristalización del VPI-5 durante las 6 primeras horas de reacción es similar a la obtenida en el experimento de relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ y $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ (Tabla 5.28). Sin embargo, a partir de dicho tiempo, la cristalinidad disminuye bruscamente, hasta hacerse cero a las 24 horas de reacción. Asimismo, desde el comienzo de la reacción, tiene lugar la cristalización de $\text{AlPO}_4\text{-H3}$, siendo la cantidad de gibsita presente ligeramente superior.

De todo ello, se deduce que la formación del VPI-5 depende fundamentalmente del pH del gel final, mientras que la del $\text{AlPO}_4\text{-H3}$ parece estar más relacionada con la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

iii) Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los resultados obtenidos al variar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 35 y 45, se resumen en las Tablas 5.28 y 5.36 a 5.38 y en la Figura 6.31 se

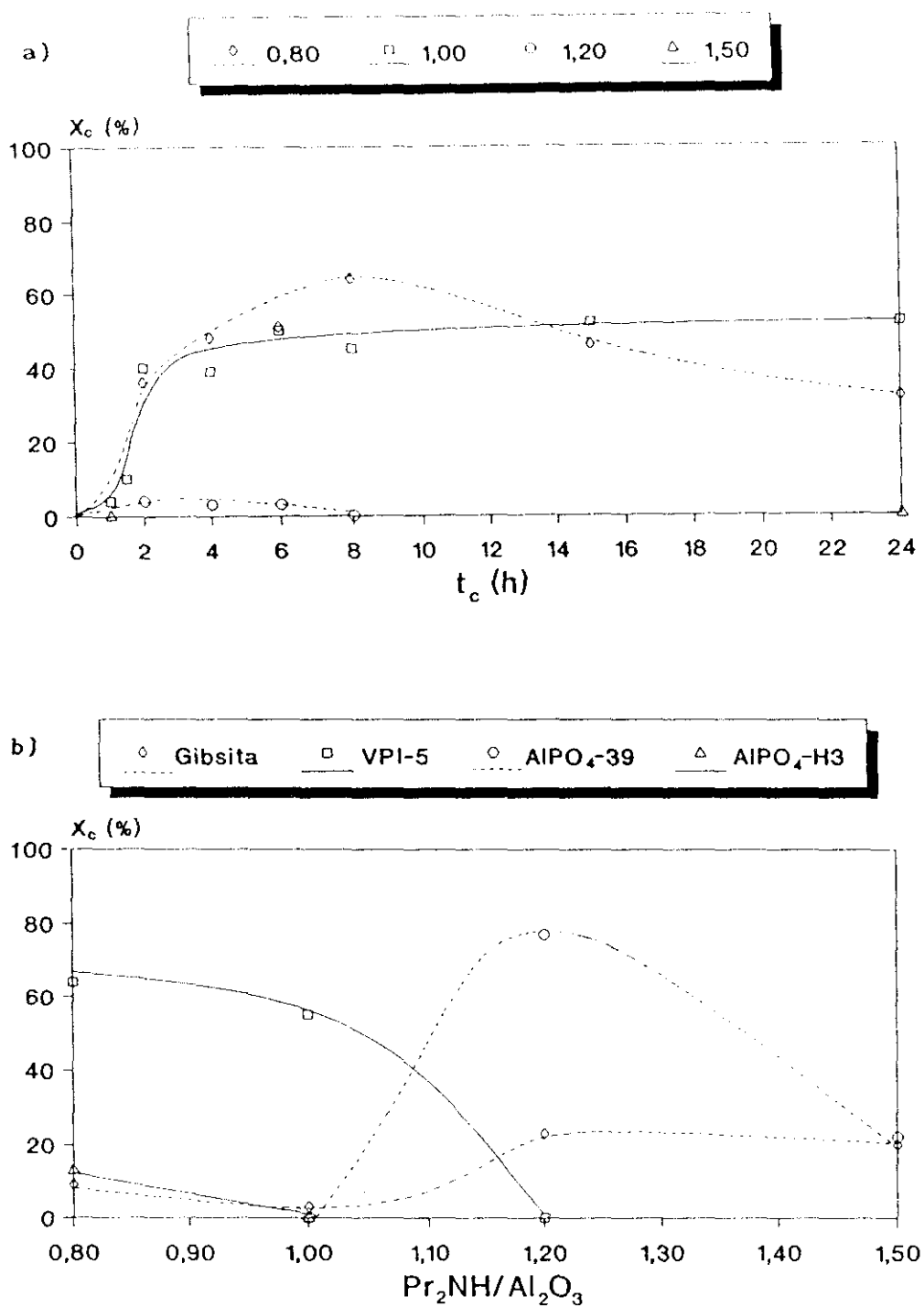


FIGURA 6.29. VPI-5. Influencia de la relación molar $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Cinética de cristalización. b) Fases cristalinas.

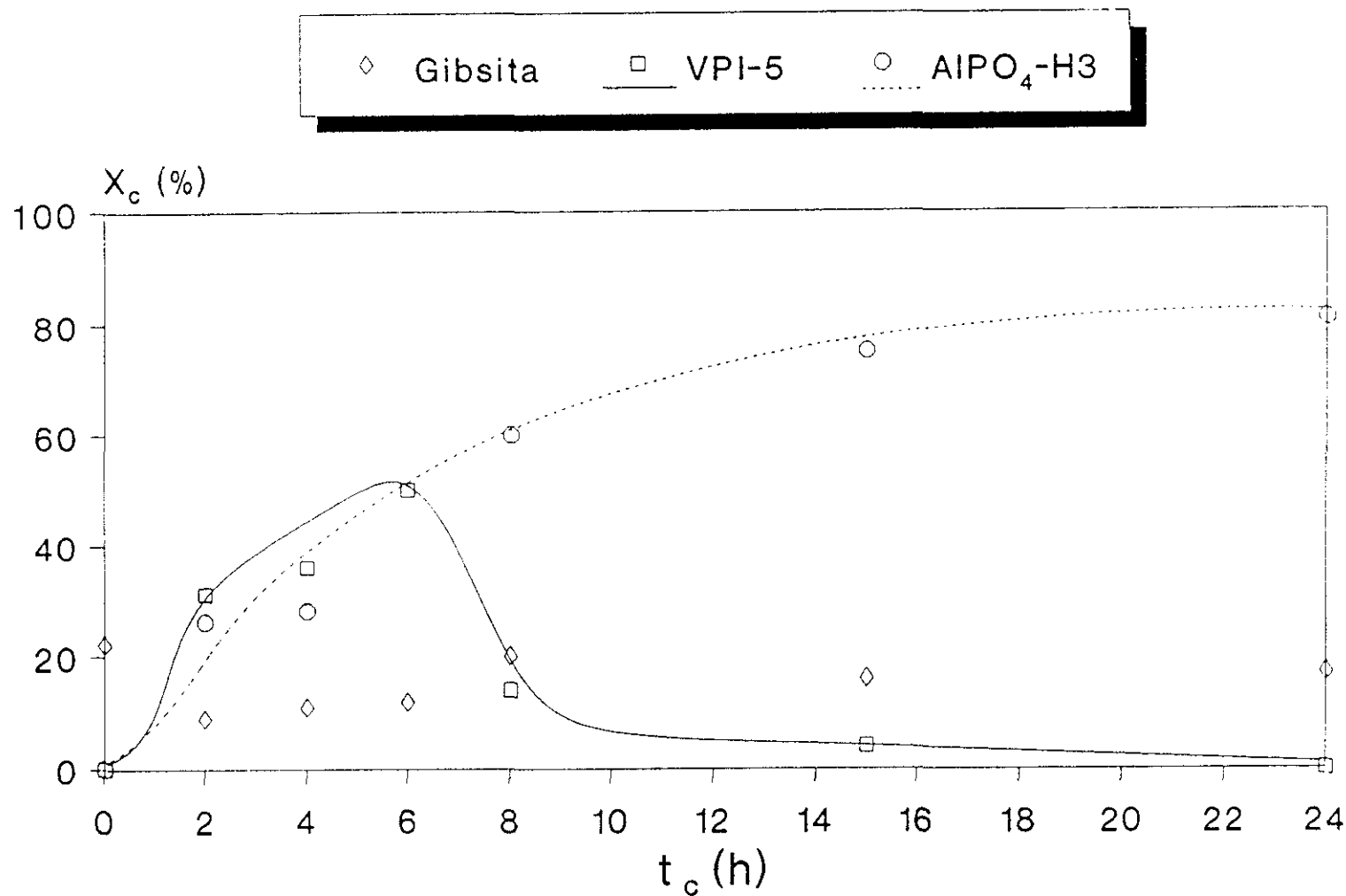


FIGURA 6.30. VPI-5. Influencia conjunta de las relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (cinética de cristalización).

representa la variación de la cristalinidad del VPI-5 frente al tiempo de cristalización.

Puede observarse cómo al aumentar la proporción de agua en el medio de reacción aumenta la cristalinidad máxima del VPI-5 sintetizado, sin afectar prácticamente a la duración del período de cristalización, ya que en todos los casos la cristalinidad máxima se obtiene para un tiempo de aproximadamente 6 horas.

También se aprecia que para valores de esta relación de 35 y 40, el período de estabilidad del VPI-5 en el medio de reacción es muy grande, (≈ 20 h), mientras que para valores superiores, el VPI-5 se degrada a $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$, una vez ha alcanzado su máximo de cristalinidad. La gibsita sin reaccionar aumenta muy ligeramente al hacerlo la dilución del medio de reacción, del 7 al 11%.

Tal y como se comentó en el apartado 2.4. de la Introducción, además del promotor, el agua juega un papel muy importante durante la síntesis del VPI-5, ya que esta interacciona con los tetraedros estructurales de aluminio, ayudando a estabilizar su estructura porosa. Al aumentar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta la dilución del gel y por lo tanto disminuye la concentración del promotor en el mismo. El efecto estructurante del agua contrarresta esta menor concentración, pero la estructura así generada se degrada muy rápidamente a otra de tipo menos abierta ($\text{AlPO}_4\text{-H}_3$), cuando la dilución del gel es demasiado alta.

En las Figura 6.32.a y b, se muestran dos microfotografías de la muestra más cristalina ($X_c=90\%$) obtenida para una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=45$. En ellas se aprecian un gran número de haces de agujas de forma cónica, con un diámetro equivalente aproximado de $100\mu\text{m}$. Esta morfología coincide con la descrita en la bibliografía (Davis y col., 1989). Asimismo, en las Figuras 6.33.a y b se presentan dos microfotografías del $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$, aluminofosfato con una red tridimensional de canales, cuya morfología de cristales es bien diferente a la del VPI-5.

Finalmente, a la vista de las influencias observadas al varias las distintas relaciones que definen la composición del gel final, se realizó

un experimento adicional, con miras a eliminar las pequeñas cantidades de gibsita sin reaccionar que aparecen en el producto final. Para ello se disminuyó su proporción relativa en el gel final, con respecto a la composición base (Tabla 5.28), hasta un valor de 0,9, lo que equivale a un aumento conjunto de las tres relaciones molares. Los resultados obtenidos (Tabla 5.39) se muestran gráficamente en la Figura 6.34. Puede apreciarse cómo una disminución de la proporción de Al_2O_3 en el gel final hace aumentar ligeramente la cristalinidad del VPI-5, pero como contrapartida, aparece como impureza cierta cantidad de $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$.

Resumiendo, de los ensayos realizados para determinar la influencia de la composición del gel sobre la formación del VPI-5, empleando gibsita como fuente de aluminio y dipropilamina como promotor se deduce:

- Las relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ determinan el pH del gel final, sintetizándose VPI-5 puro únicamente para un pH igual a 3,8, obtenido con un valor de dichas relaciones igual a la unidad.
- Geles con pH inferiores a 3,8 conducen a la formación de fases densas (AlPO_4 -tridimita y cristobalita principalmente) y superiores a la obtención de AlPO_4 -39.
- En el intervalo de composiciones estudiado, la cristalización de geles con pH= 3,8, obtenido con cualquier otra combinación de valores de las relaciones $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, conducen a la obtención de VPI-5 con cinéticas y cristalinidades similares, pero impurificado con otras fases densas y/o porosas.
- Al aumentar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 35 y 45 aumenta la cristalinidad del VPI-5, disminuyendo su período de estabilidad en el medio de reacción.

6.2.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c

Para estudiar la influencia de esta variable se llevaron a cabo cuatro experimentos cinéticos en los que la temperatura de cristalización se varió

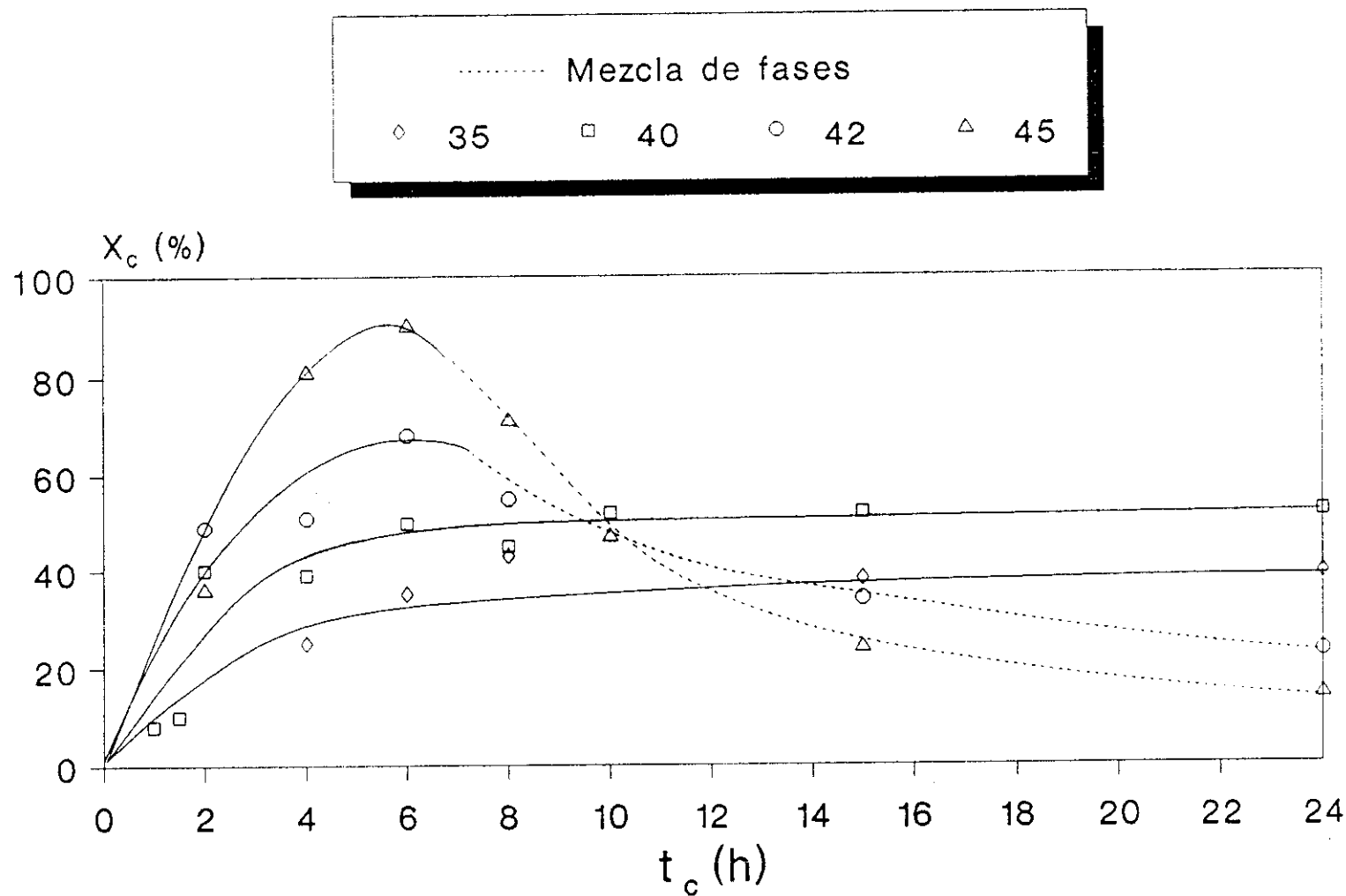


FIGURA 6.31. VPI-5. Influencia de la relación molar H_2O/Al_2O_3 (cinética de cristalización).

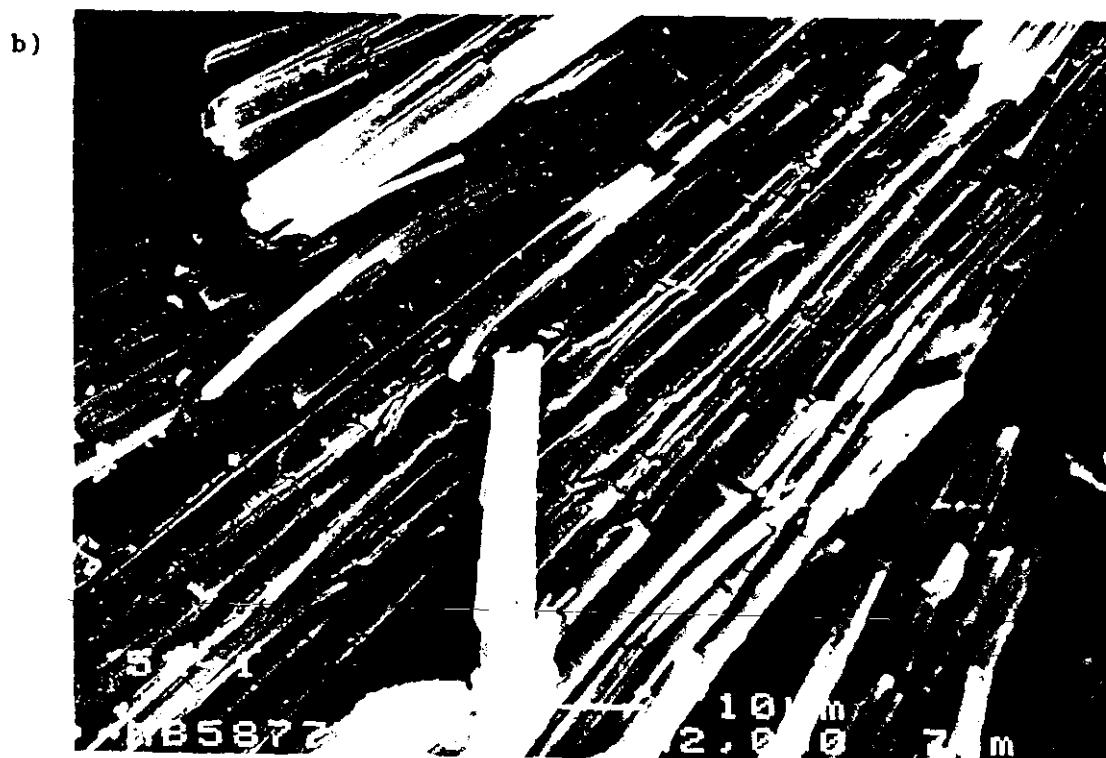
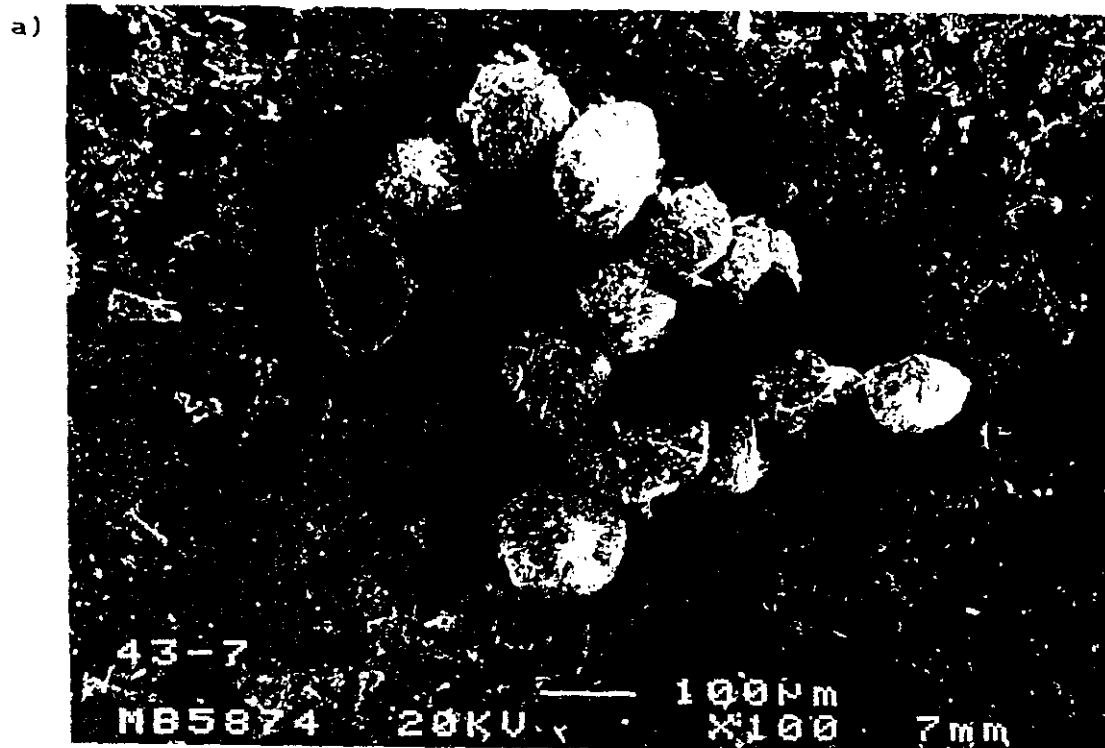


FIGURA 6.32. VP1-5. Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$. (100 aumentos).

b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$. (2000 aumentos).

a)



b)

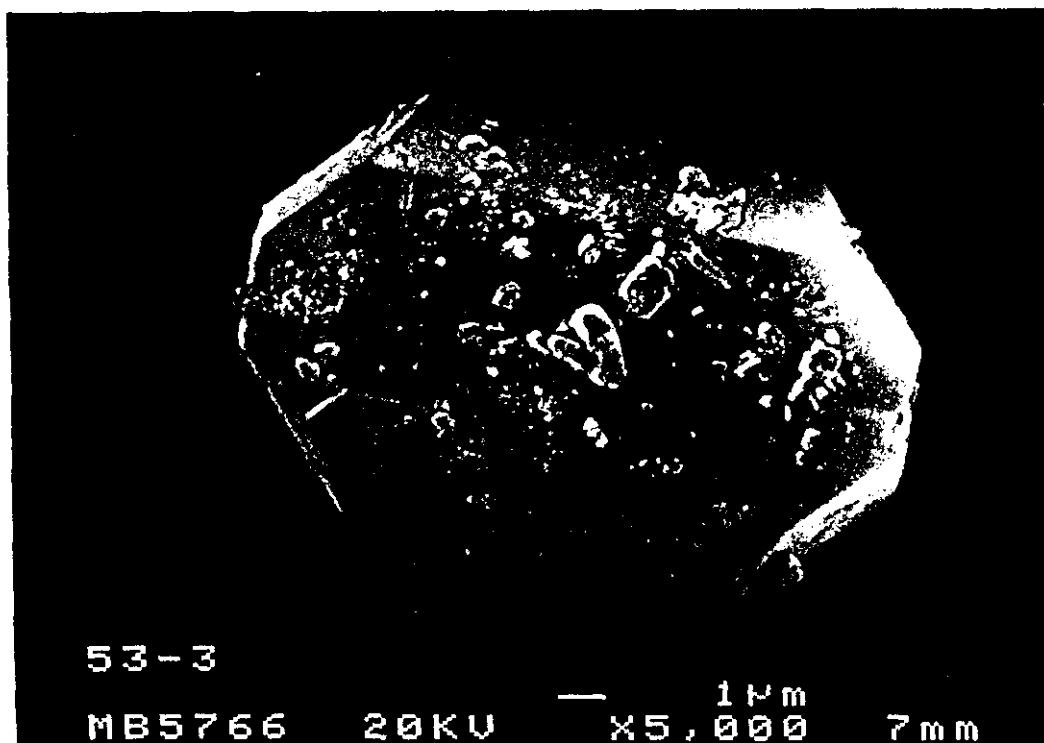


FIGURA 6.33. VPI-5. Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) Impurezas de $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ (2000 aumentos).

b) Impurezas de $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ (5000 aumentos).

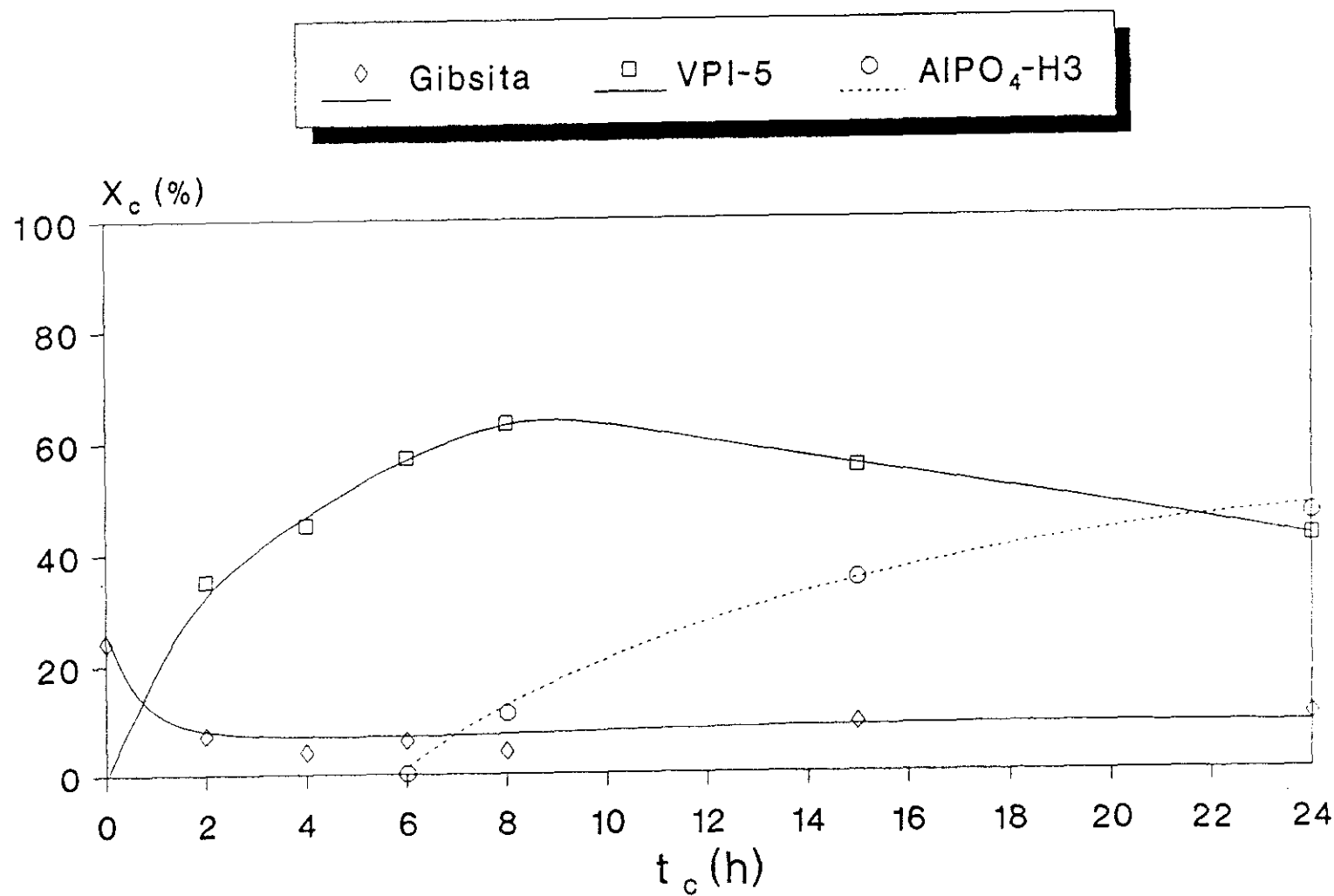


FIGURA 6.34. VPI-5. Influencia de las relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pr}_2\text{NH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,90 Al_2O_3 : 1,00 P_2O_5 : 1,00 Pr_2NH : 40 H_2O).

entre 130 y 200°C (Tablas 5.28 y 5.40 a 5.42). Asimismo, se realizaron otros dos experimentos utilizando pseudoboemita como fuente de aluminio a 142 y 150°C, con fines comparativos (Tablas 5.43 y 5.44). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.35.a, de la forma cristalinidad del VPI-5 sintetizado, frente al tiempo de cristalización.

En el intervalo de tiempo estudiado, tanto para la gibsita como para la pseudoboemita, la cristalinidad máxima del VPI-5 alcanzada es del 60% para un valor de 142 °C. A temperaturas inferiores no se forma ninguna fase cristalina y a temperaturas superiores disminuyen tanto la cristalinidad máxima y pureza del VPI-5 sintetizado ($X_c = 14\%$), como su período de estabilidad en el medio de reacción, que pasa de ser de 24 horas a 142°C a apenas 1 hora a 150°C. Asimismo, en la Figura 6.35.b puede observarse que por encima de 142°C se favorece primero la formación de $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ (hasta 150°C) y posteriormente, a temperaturas superiores, tiene lugar la formación de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ como único producto.

En las Figuras 6.36 y 6.37 se presentan las microfotografías realizadas mediante SEM de dos muestras obtenidas a 142°C con gibsita y pseudoboemita respectivamente, para un tiempo de cristalización de 15 horas. En ellas se observa la morfología cristalina del VPI-5 en forma de agujas sueltas o agrupadas en haces, con unas dimensiones que oscilan entre 0,2 y 1 μm de ancho y 1-50 μm de largo. Asimismo, se aprecian, mezcladas con los cristales de VPI-5, impurezas de las fuentes de aluminio (gibsita o pseudoboemita) no reaccionadas.

6.2.3. VELOCIDAD DE AGITACION, N_c

Para estudiar la influencia de esta variable sobre la formación de VPI-5 se llevaron a cabo dos experimentos en el reactor de tipo autoclave, utilizando gibsita y pseudoboemita como fuentes de aluminio para una velocidad de agitación de 400 r.p.m. Este valor asegura una buena agitación del gel, tal y como se pudo apreciar en la síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.45 y 5.46, respectivamente.

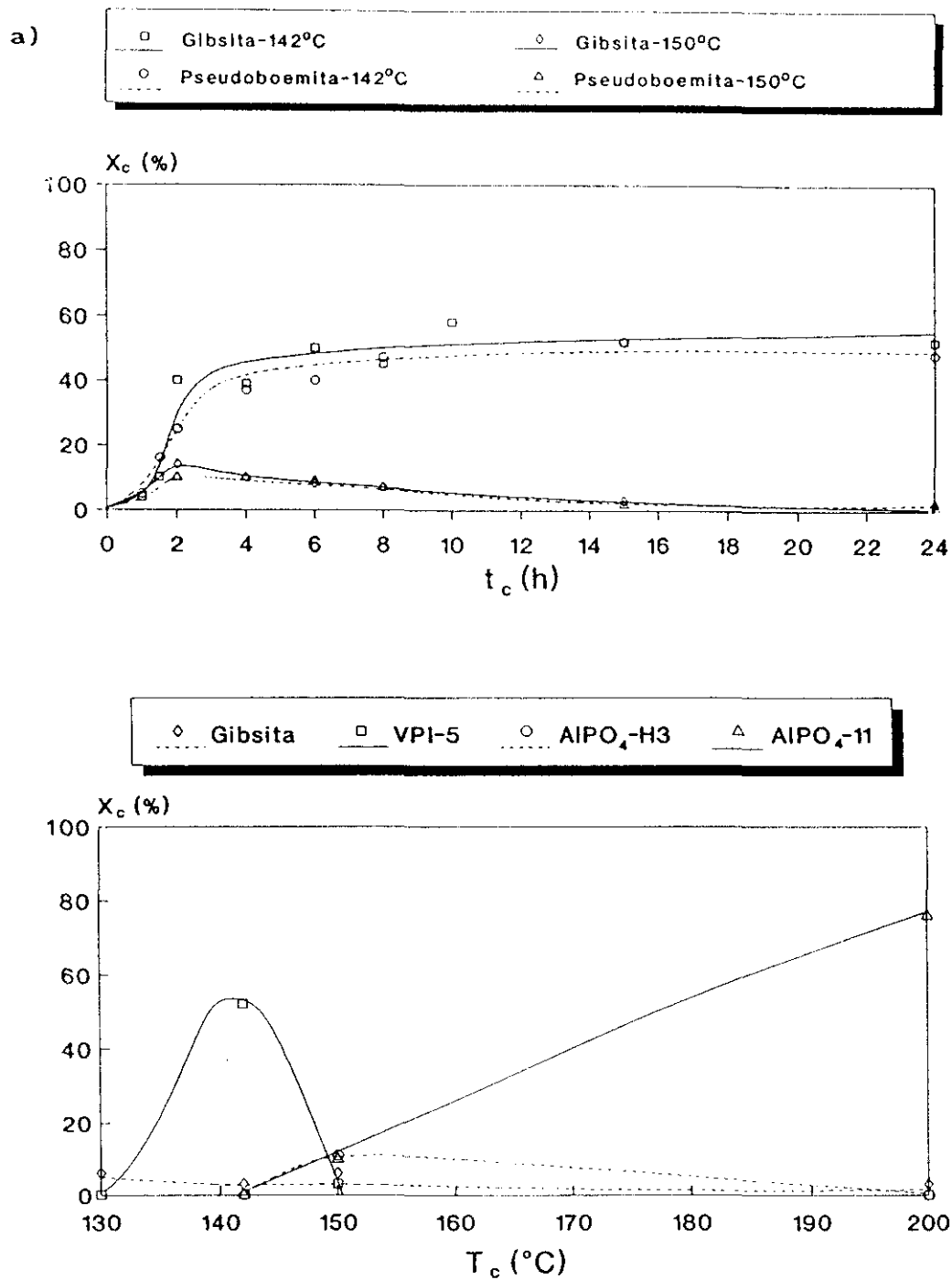


FIGURA 6.35. VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización.

a) Cinética de cristalización. b) Fases cristalinas.

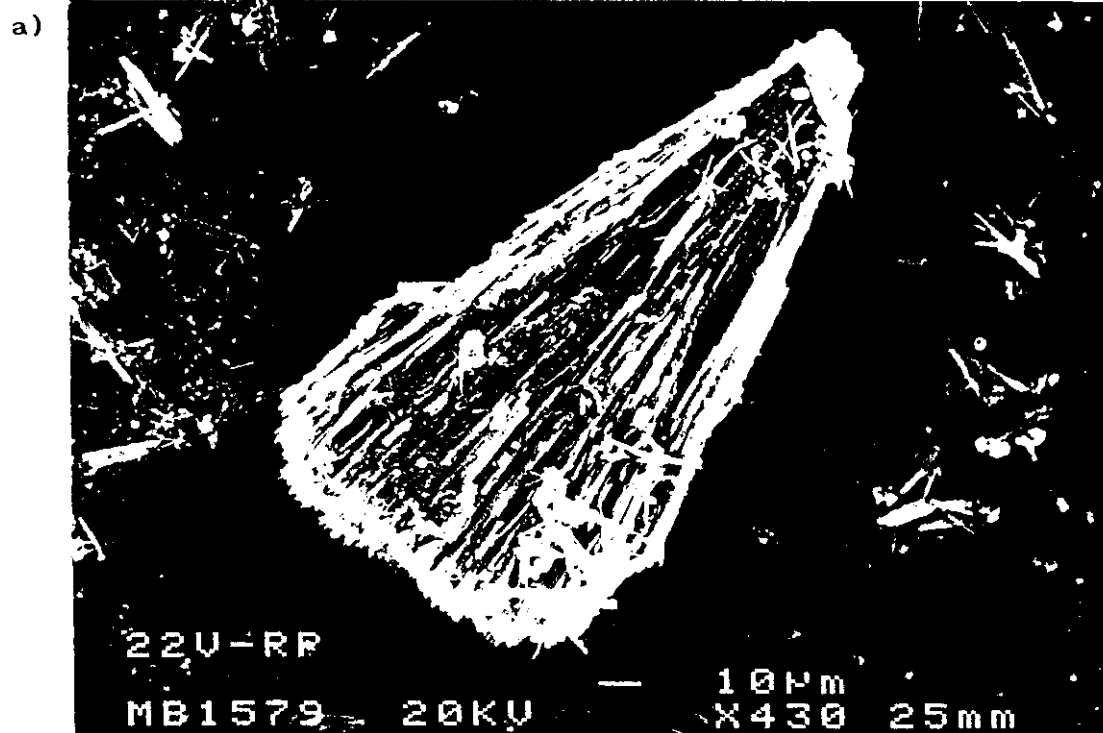


FIGURA 6.36. VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización.

a) VPI-5 sintetizado a partir de gipsita (430 aumentos).

b) VPI-5 sintetizado a partir de gibbsite (5000 aumentos).

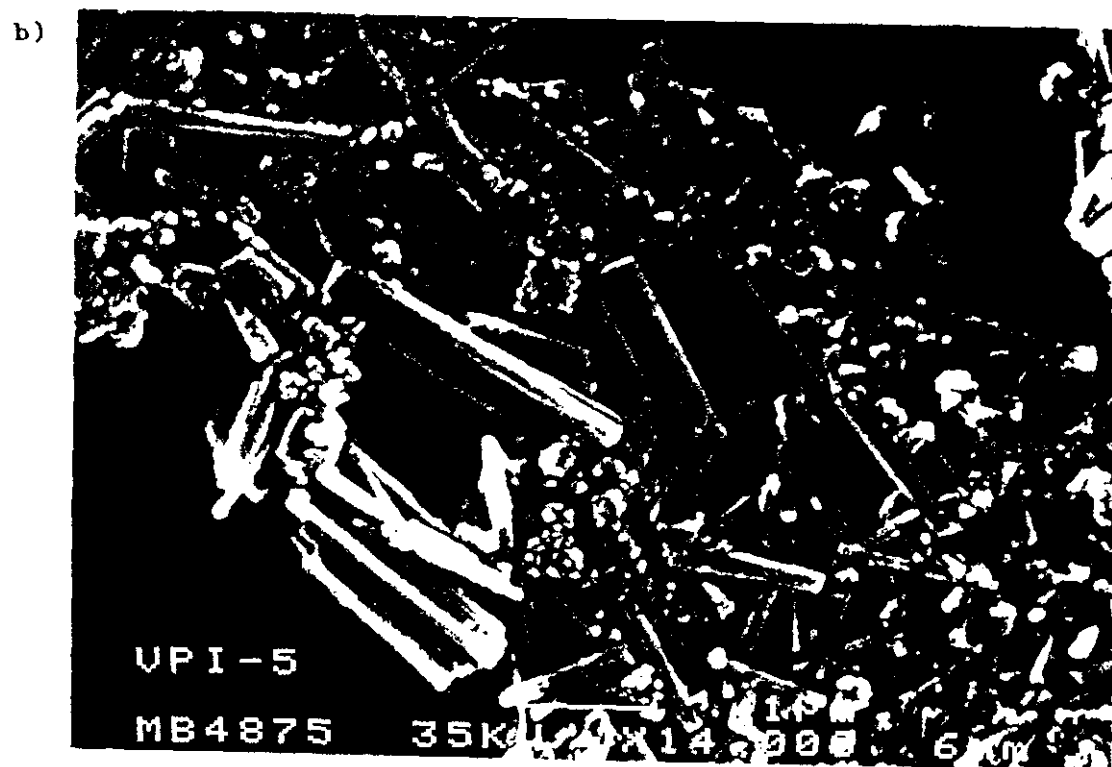
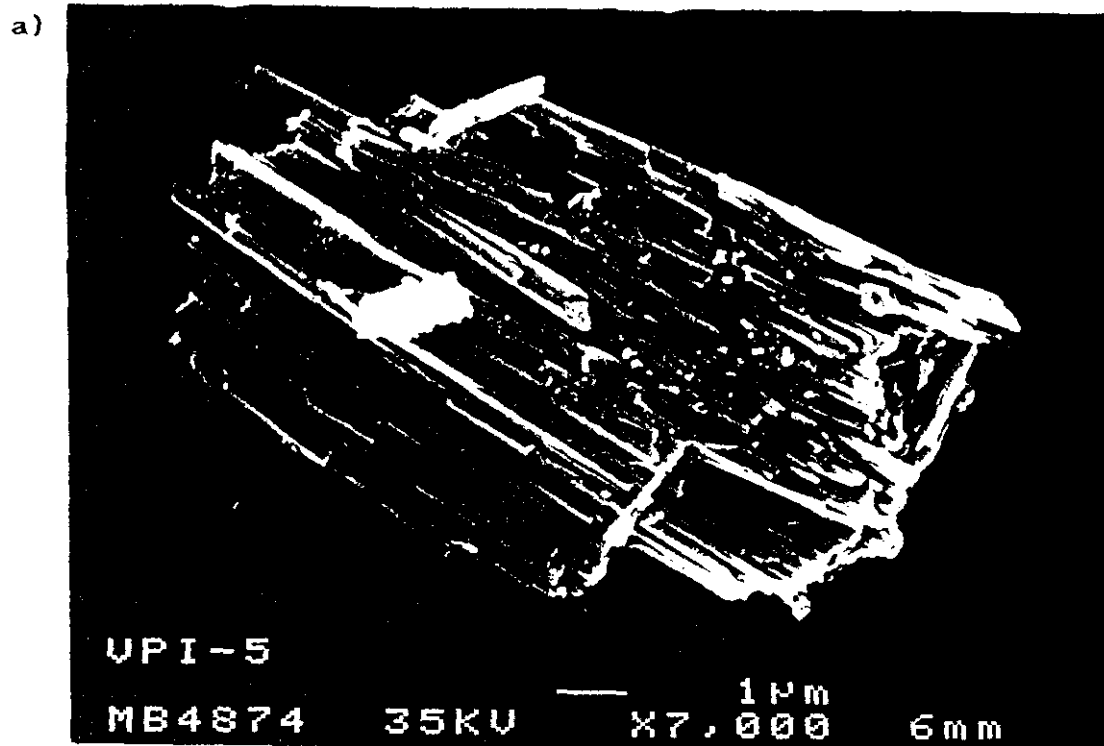


FIGURA 6.37. VPI-5. Influencia de la temperatura de cristalización).

a) VPI-5 sintetizado a partir de pseudoboemita (7000 aumentos)

b) VPI-5 sintetizado a partir de pseudoboemita (14000 aumentos)

En ambos experimentos, sólo el producto final extraído del reactor contenía VPI-5 de muy baja cristalinidad ($X_c = 19\%$ y 9% , respectivamente). En las muestras extraídas en el experimento en el que se utilizó gibsita se observó la aparición de la fase densa AlPO_4 -tridimita mezclada con dihidrogenofosfato de dipropilamina (DHPDPA) y gibsita sin reaccionar hasta un tiempo de 4 horas, a partir del cual desaparece el AlPO_4 -tridimita y tiene lugar la formación de AlPO_4 -39, en una proporción creciente con el tiempo de cristalización. Las cantidades de DHPDPA y gibsita sin reaccionar permanecen prácticamente constantes en el intervalo de tiempo de 2 a 25 horas, siendo respectivamente un 10 y un 5%. Las muestras obtenidas con pseudoboemita estaban formadas únicamente por DHPDPA.

Una posible explicación a este hecho, pudiera encontrarse en que la estructura de VPI-5, en forma de agujas, se forme por apilación de sucesivas capas entorno al eje principal, haciendo aumentar progresivamente el espesor de las mismas. Dicho proceso se vería desfavorecido por la agitación, de ahí que no aparezca este producto en las muestras tomadas durante la reacción. El tiempo de reposo a que fue sometido el producto que quedaba en el reactor durante su enfriamiento, explicaría la aparición de una pequeña fracción de VPI-5 en el mismo.

6.3. SINTESIS DE ALUMINOFOSFATO AlPO_4 -20

En un estudio previo (Muñoz, 1992) y de forma análoga a lo realizado para los aluminofosfatos tipos AlPO_4 -5 y VPI-5, se fijaron la naturaleza de la fuente de aluminio y del promotor de cristalización, así como el procedimiento operativo de síntesis:

- Fuente de aluminio: gibsita
- Promotor: Hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado
- Procedimiento de preparación de los geles:
 - * Temperatura: ambiente
 - * Tiempo de agitación del gel ácido: 1 hora
 - * Envejecimiento del gel ácido: 0 horas
 - * Tiempo de agitación del gel final: 1 hora
 - * Envejecimiento del gel final: 0 horas

- *Tratamiento final:*

- Temperatura de secado: 110°C

En el presente trabajo se investigó la influencia de las siguientes variables:

- Composición del gel final
- Temperatura de cristalización, T_c
- Incorporación de silicio

6.3.1. COMPOSICION DEL GEL FINAL

La composición del gel final se ha definido en función de las siguientes relaciones molares: P_2O_5/Al_2O_3 , $(TMA)_2O/Al_2O_3$ y H_2O/Al_2O_3 .

i) Relación molar P_2O_5/Al_2O_3

Para estudiar la influencia que tiene dicha relación molar, se varió en el intervalo entre 0,80 y 1,50 manteniendo constantes los valores del resto de las relaciones molares que definen la composición del gel final, según se refleja en las Tablas 5.47 a 5.51. Asimismo, se realizó un experimento complementario para la relación molar $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,20$, en el que el gel final se envejeció durante 24 horas. En las Figuras 6.38.a y b se representan la variación de la cristalinidad del $AlPO_4$ -20 frente al tiempo de cristalización para los cuatro valores de P_2O_5/Al_2O_3 ensayados y la influencia de esta relación sobre las fases cristalinas presentes para un mismo tiempo de cristalización.

Se aprecian los siguientes hechos:

- Para una relación $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,50$ se obtiene la máxima cristalinidad para el $AlPO_4$ -20 (100%), pero esta se degrada rápidamente, formándose un aluminofosfato no poroso: $AlPO_4$ -berlinita.

- Al ir aumentando la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 por encima de 1,00 se observa que el período de nucleación disminuye, pues aumenta la intensidad del ataque del ácido ortofosfórico sobre la alúmina, desestructurándose más rápidamente ésta y disminuyendo de la misma forma la cantidad de alúmina que queda como impureza en el producto cristalino. Asimismo, se produce un aumento de la velocidad de crecimiento de los núcleos cristalinos formados durante la etapa de nucleación, por la mayor concentración en el gel de reacción de dichos núcleos.
- Al disminuir la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 por debajo de 1,00 se observa que el período de nucleación disminuye también, pues la menor proporción de ácido ortofosfórico en el medio hace que se consuma antes dicho ácido en el ataque degradativo de la alúmina, con lo cual el período de crecimiento comienza antes, aunque sin aumentar en este caso su velocidad de crecimiento. Asimismo, se observa un aumento de la cantidad de alúmina que queda como impureza en el producto de reacción, debido a la menor intensidad de la degradación de la alúmina durante el período de nucleación.
- Por último, se observa un aumento de la cristalinidad del producto final al aumentar la relación molar P_2O_5/Al_2O_3 en el gel final. Sin embargo, como al aumentar esta relación disminuye el pH del gel final, la mayor acidez del mismo afecta a la estabilidad del $AlPO_4$ -20 en el medio, degradándose a $AlPO_4$ -berlinita si la acidez es muy elevada.

El valor óptimo de la relación P_2O_5/Al_2O_3 parece estar entre 1,00 y 1,20, toda vez que si se deja envejecer el gel final durante un día, se consigue disminuir el período de nucleación, aumentando la cristalinidad final hasta un valor próximo al 100%, tal y como se aprecia en la Figura 6.39.

En la Figura 6.40 se presentan dos microfotografías del $AlPO_4$ -20 obtenido con un gel de relación molar $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,20$. Se observa la característica forma esférica de las partículas del $AlPO_4$ -20.

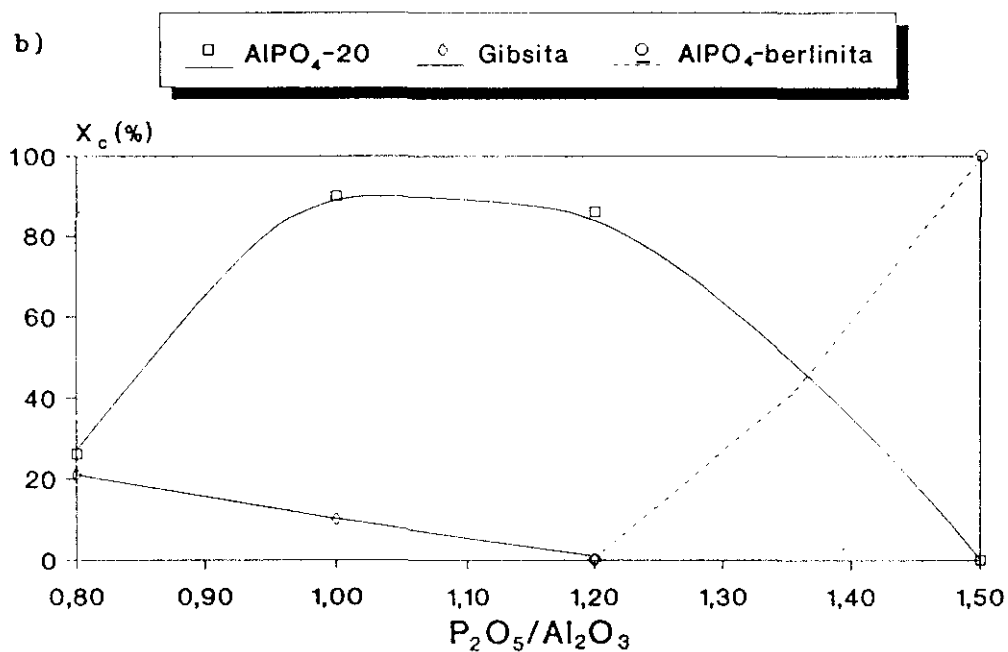
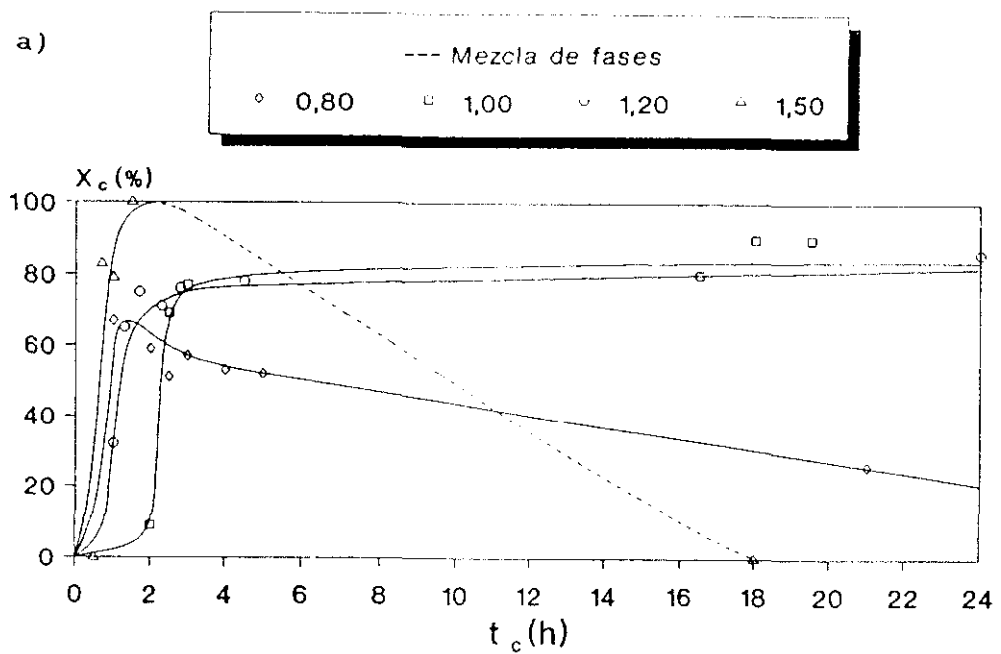


FIGURA 6.38. $\text{AlPO}_4\text{-20}$. Influencia de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.
a) Cinética de cristalización. b) Fases cristalinas.

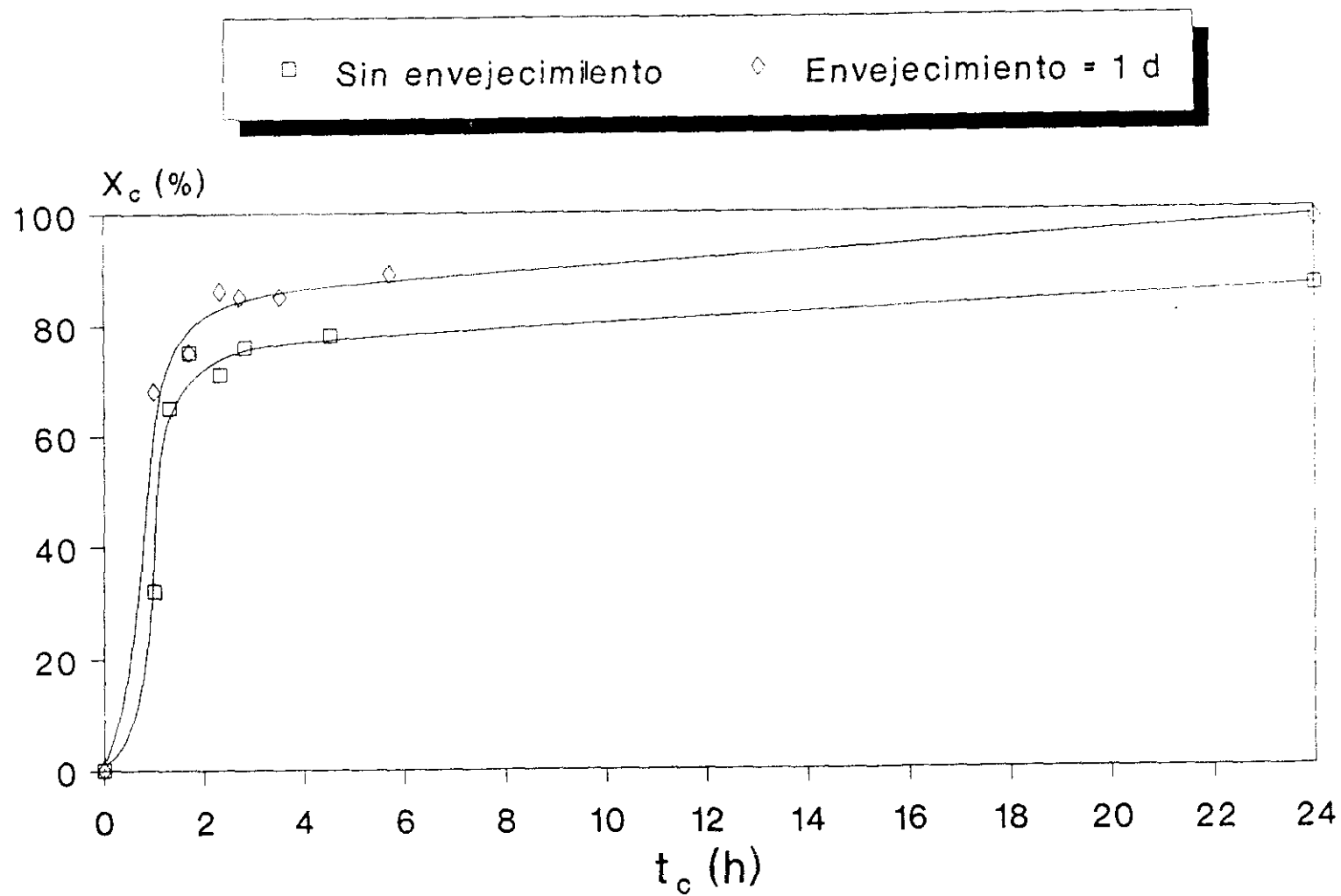


FIGURA 6.39. AlPO_4 -20. Influencia del envejecimiento del gel.

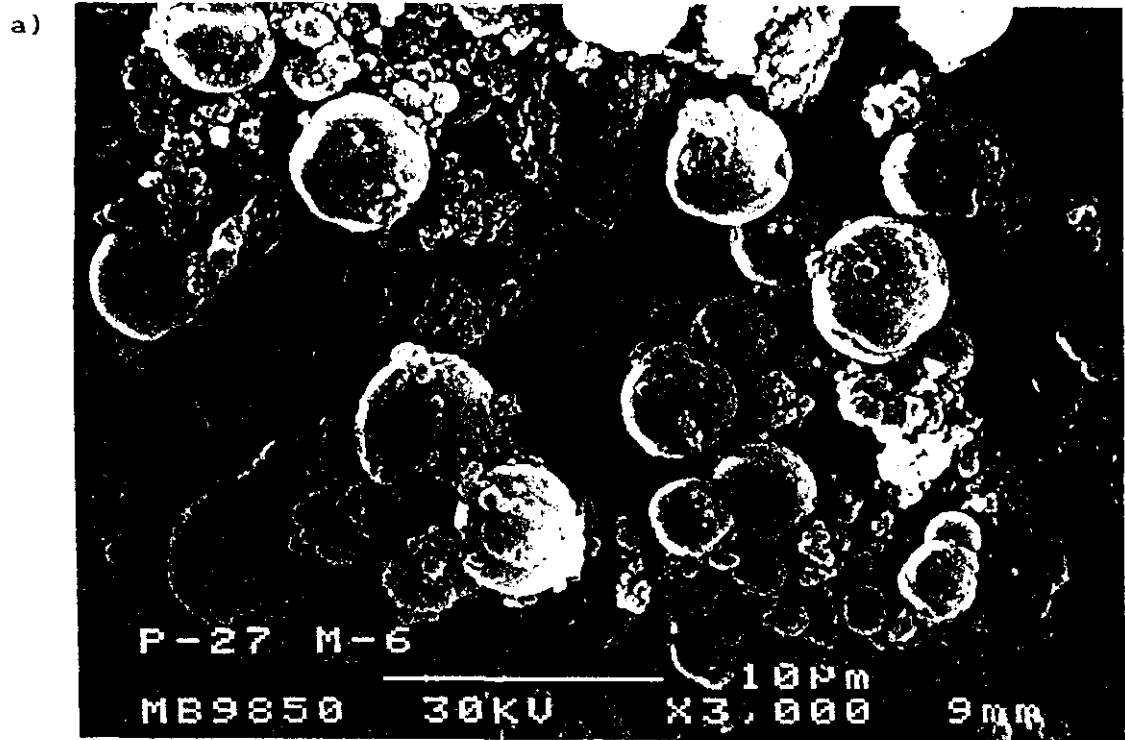


FIGURA 6.40. AlPO_4 -20. Influencia de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

a) $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,20$ (3000 aumentos).

b) $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,20$ (1250 aumentos).

ii) Relación molar $(TMA)_2O/Al_2O_3$

Los resultados obtenidos al variar esta relación molar en el intervalo entre 0,20 y 0,60 se presentan en las Tablas 5.47 y 5.52 a 5.55. En las Figuras 6.41.a y b se han representado dichos resultados de la forma cristalinidad del $AlPO_4$ -20 frente al tiempo de cristalización y cristalinidad de las distintas fases presentes frente a la relación $(TMA)_2O/Al_2O_3$ para un tiempo de cristalización de 20 h., respectivamente.

En la Figura 6.41.a se aprecia cómo al aumentar la relación $(TMA)_2O/Al_2O_3$ disminuye el período de nucleación y aumenta la velocidad de crecimiento, debido a la mayor concentración de promotor de cristalización en el medio de reacción. No obstante, para el mayor valor experimentado: 0,60, únicamente se alcanza una cristalinidad para el $AlPO_4$ -20 del 55%, valor a partir del cual comienza a degradarse. La máxima cristalinidad se obtiene para valores de $(TMA)_2O/Al_2O_3$ de 0,40 y 0,50, obteniéndose en ambos casos un $AlPO_4$ -20 estable y de cristalinidad del 90%. Asimismo, en la Figura 6.41.b se observa que la proporción de gibsita que queda sin degradar en el producto de reacción, aumenta ligeramente con la proporción $(TMA)_2O/Al_2O_3$ debido al mayor pH existente en el medio de reacción. Por encima de una relación molar $(TMA)_2O/Al_2O_3$ de 0,50 la gibsita sin atacar representa el 40% del producto sólido final. Por último es de destacar la presencia de impurezas de $AlPO_4$ -H3 para las relaciones molares de 0,20 y 0,30.

iii) Relación molar H_2O/Al_2O_3

Para estudiar la influencia de esta variable, se realizaron cinco experimentos con valores de la relación molar H_2O/Al_2O_3 en el intervalo entre 20 y 100. Los resultados alcanzados (Tabla 5.47 y 5.56 a 5.59) se representan en la Figura 6.42 de la forma cristalinidad del $AlPO_4$ -20 frente al tiempo de cristalización.

Al aumentar la relación H_2O/Al_2O_3 entre 20 y 75 lo hace la cristalinidad del $AlPO_4$ -20 y el período de nucleación, así como la cantidad de gibsita sin reaccionar, disminuyendo ligeramente la velocidad de

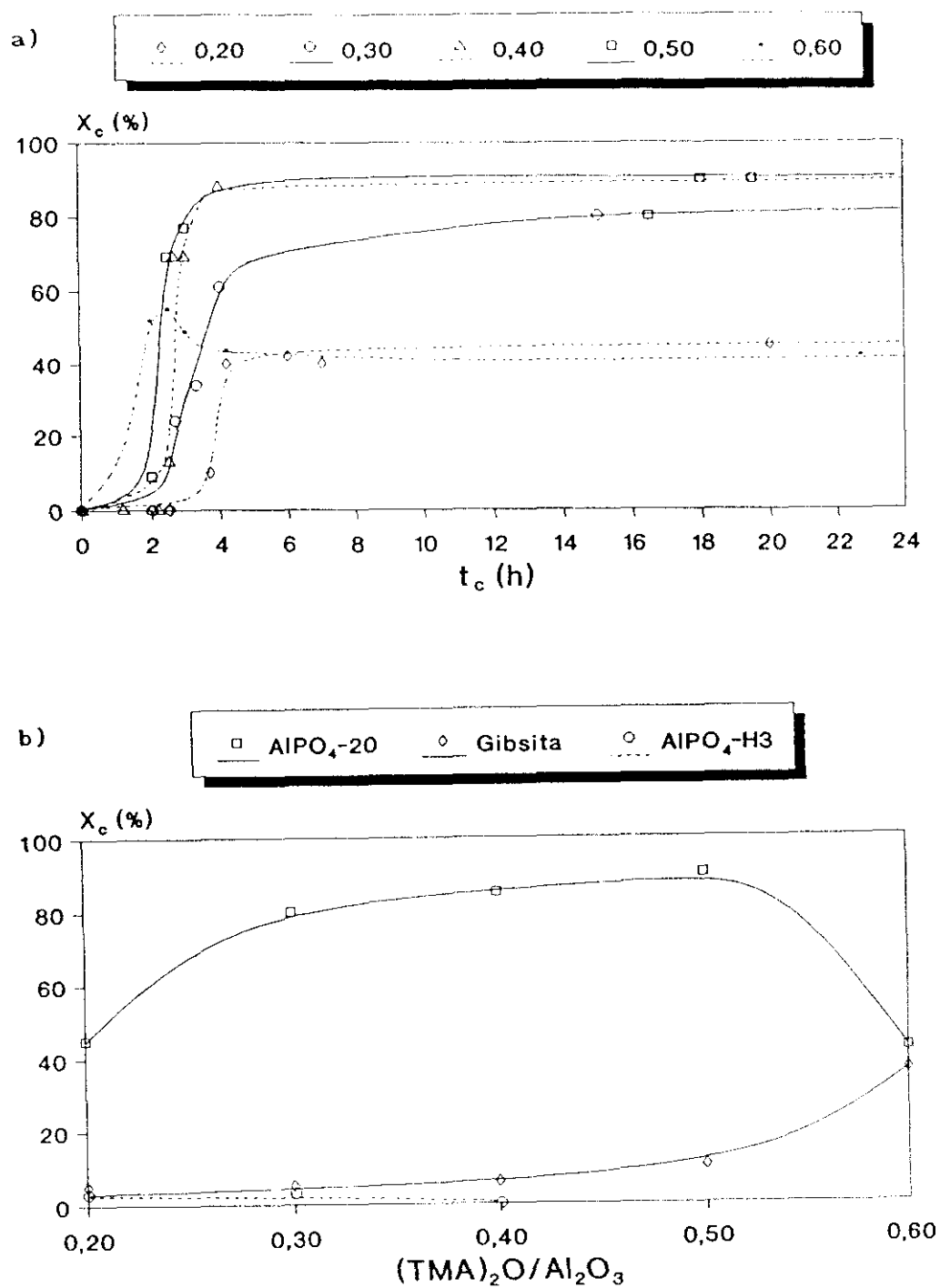


FIGURA 6.41. $\text{AlPO}_4\text{-20}$. Influencia de la relación molar $(\text{TMA})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
 a) Cinética de cristalización. b) Fases cristalinas.

crecimiento. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que al aumentar la cantidad de agua, disminuyen las concentraciones del resto de los reactivos, lo que favorece a la cristalinidad del producto de reacción, pero afecta negativamente a los valores de las velocidades de nucleación y de crecimiento, así como a la capacidad de degradación de la gibsita en el medio de reacción. Cuando la relación molar del gel $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se hace igual a 100, la dilución del medio aumenta tanto que la cristalinidad máxima obtenida en dicho experimento es inferior a la obtenida con relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ menores. Para la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 aparece AlPO_4 -37 como impureza en todas las muestras de sólido.

Por lo tanto puede observarse cómo para las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 43 y 75 se obtienen los valores máximos de cristalinidad, siendo mayores el rendimiento en sólidos y velocidad de cristalización para la más baja de las relaciones molares.

6.3.2. TEMPERATURA DE CRISTALIZACION, T_c

Para determinar la influencia de esta variable se llevaron a cabo tres experimentos a las temperaturas de 150, 175 y 200°C. Los resultados obtenidos (Tablas 5.60, 5.47 y 5.61) se representan en la Figura 6.43 de la forma cristalinidad del AlPO_4 -20 frente al tiempo de cristalización. En esta figura se puede observar cómo la temperatura óptima de cristalización corresponde a 175°C, temperatura para la cual se obtiene la máxima cristalinidad del producto de reacción ($X_c = 90\%$). Para valores inferiores, la cristalinidad máxima es menor, aunque permanece estable con el tiempo de reacción. A temperaturas superiores, el AlPO_4 -20 se degrada ligeramente en el medio de reacción. Asimismo, se puede comprobar, cómo al aumentar la temperatura, el período de nucleación decrece, mientras que la velocidad de cristalización aumenta ligeramente. En los tres experimentos realizados queda gibsita sin reaccionar como impureza, manteniéndose su proporción constante ($\approx 10\%$) independientemente de la temperatura y del tiempo de reacción utilizados.

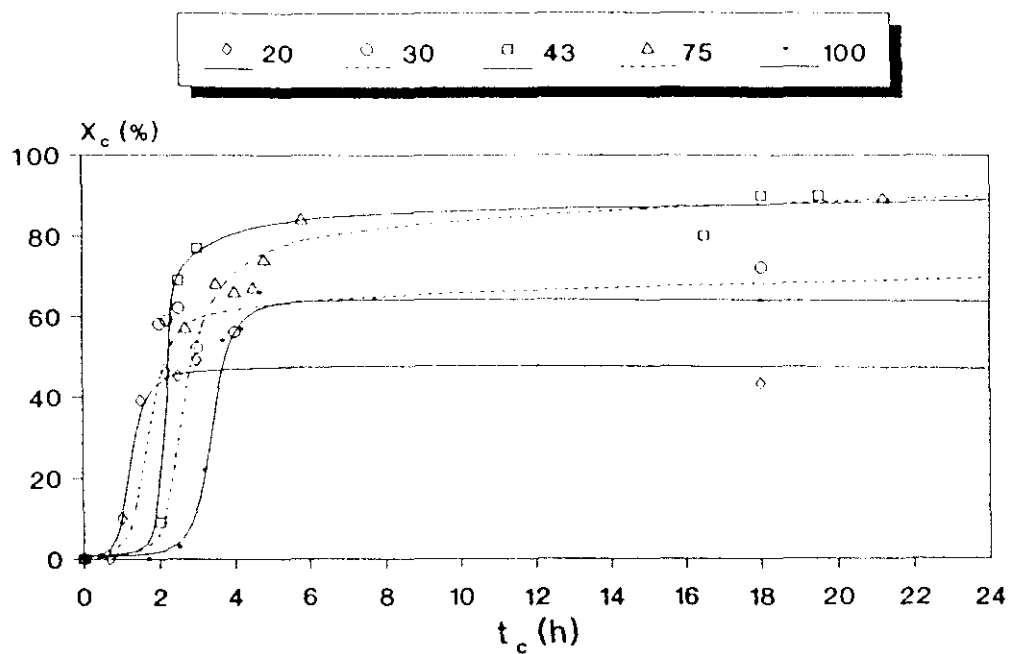


FIGURA 6.42. AlPO_4-20 . Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
Cinética de cristalización.

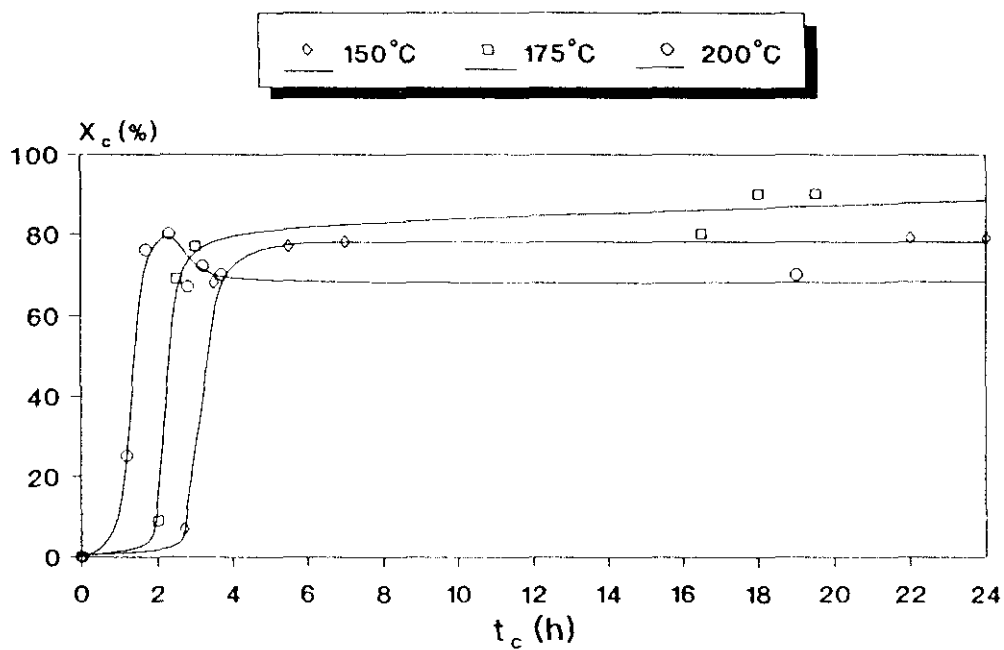


FIGURA 6.43. AlPO_4-20 . Influencia de la temperatura de cristalización.
Cinética de cristalización.

6.3.3. INCORPORACION DE SILICIO: SINTESIS DE SAPO-20

A fin de incorporar silicio a la estructura cristalina del AlPO_4 -20, durante el período de cristalización, se realizaron tres experimentos variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel en el intervalo entre 0,40 y 1,00 (Tablas 5.62 a 5.64). Para la síntesis de dicho SAPO-20 se utilizó sílice precipitada como fuente de silicio.

Puede observarse cómo en todos los casos, inicialmente cristaliza el silicoaluminofosfato SAPO-37 que luego se transforma en el propio medio de reacción, para dar lugar a SAPO-20. Al final del período de crecimiento las únicas fases cristalinas presentes en el producto de reacción son el SAPO-20 y la gibsita que permanece sin reaccionar. La proporción de gibsita es independiente de la cantidad de sílice precipitada añadida al gel de reacción.

En la Figura 6.44 se presentan unas microfotografías del SAPO-20 obtenido con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel final de reacción de 0,60, donde se aprecia la morfología esférica de sus partículas, análoga a la observada en el AlPO_4 -20.

Finalmente, los productos finales de estos tres experimentos se analizaron mediante microanálisis acoplado a un microscopio electrónico de barrido, obteniéndose los resultados que se presentan en la Tabla 6.14.

TABLA 6.14.

Si/Al		Al/P	
GEL DE REACCION	SAPO-20	GEL DE REACCION	SAPO-20
0,20	0,19	1,00	0,98
0,30	0,23	1,00	1,05
0,50	0,30	1,00	1,03

Se aprecia que el porcentaje de silicio del total añadido al gel incorporado a la red cristalina del SAPO-20 disminuye al aumentar la

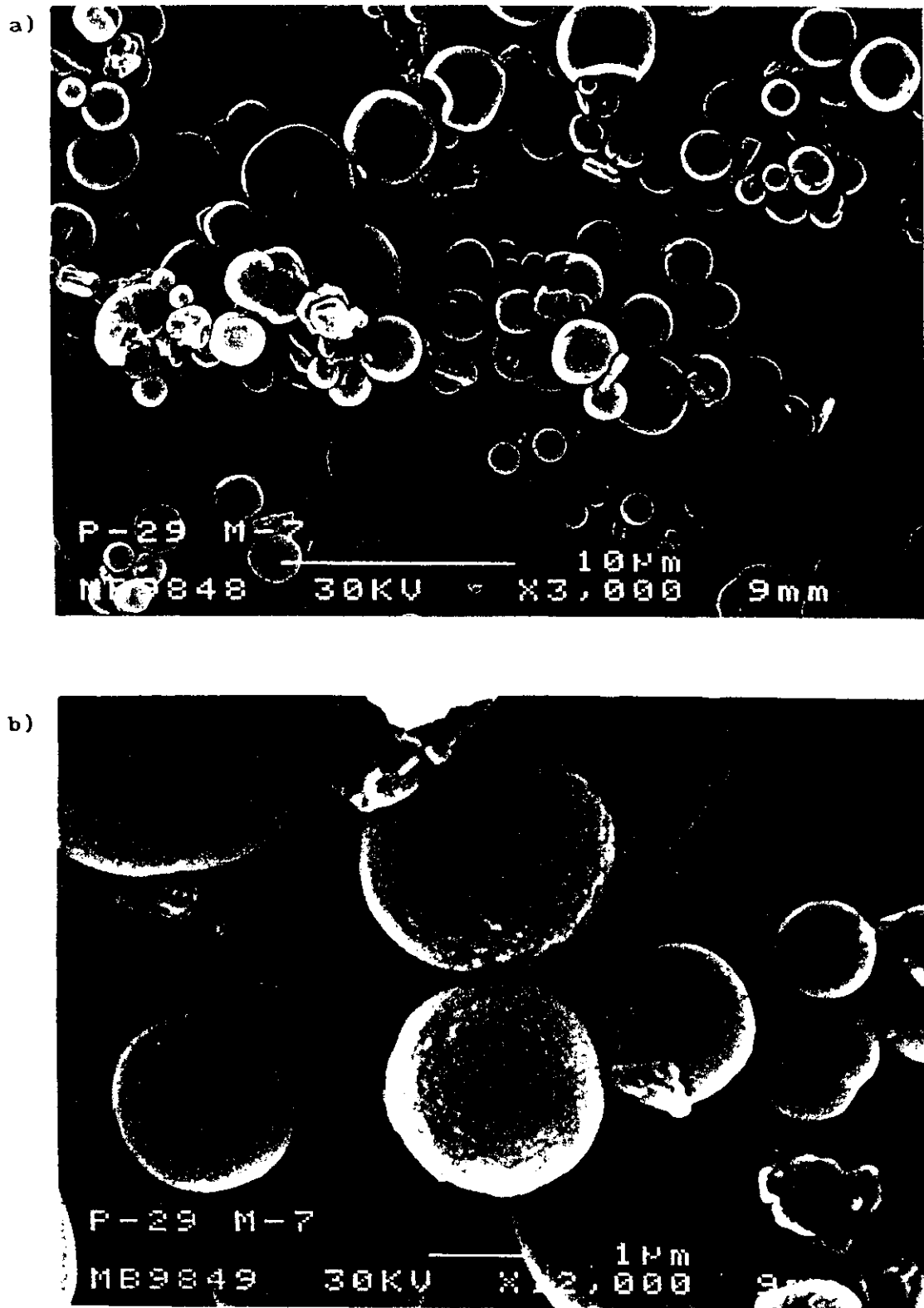


FIGURA 6.44. AlPO_4-20 . Incorporación de silicio.

a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.60$ (3000 aumentos);

b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.80$ (12000 aumentos).

relación Si/Al en el gel de reacción, pasando de un 97% a un 60%. Asimismo, puede observarse cómo el silicio sustituye tanto al fósforo como al aluminio de la red cristalina, ya que la relación P/Al es prácticamente la misma en el producto de reacción y en el gel final. Esto está de acuerdo con lo observado por otros autores en la síntesis de SAPO-20 (Wilson y col., 1982); y a diferencia de otros silicoaluminofosfatos de la misma familia, como el también estudiado en este trabajo, SAPO-5 (Figuras 6.20.a y b), donde la sustitución de silicio se realiza preferentemente sobre el fósforo, apareciendo así una carga neta aniónica en la red.

6.4. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

6.4.1. ESTABILIDAD TERMICA

Se realizó una serie de experimentos sometiendo muestras secas de AlPO_4 -5, VPI-5 y AlPO_4 -20 a tratamientos térmicos de una hora de duración en atmósfera de aire, con temperaturas en el intervalo de 600 a 1000°C (Tabla 5.65). Con fines comparativos se estudió también la estabilidad térmica del SAPO-5 sintetizado en el experimento R-30 (Tabla 5.24) con una composición en tanto por ciento de átomos tetraédricos de Al: 47,50%, P: 44,34%, Si: 8,16%, es decir, una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,344$.

De los resultados presentados en la Figura 6.45 se observa cómo los aluminofosfatos tipo AlPO_4 -5 y AlPO_4 -20 mantienen su cristalinidad inicial sin variaciones apreciables en el intervalo de 600 a 800°C. Por encima de esta temperatura se produce una degradación total a una mezcla de aluminofosfatos no porosos tipo AlPO_4 -tridimita y AlPO_4 -cristobalita.

En cuanto al SAPO-5, aun poseyendo una estructura cristalina similar a la del AlPO_4 -5, la incorporación de silicio a dicha estructura le confiere un aumento de estabilidad térmica hasta al menos una temperatura de 1000°C.

Por último, el aluminofosfato tipo VPI-5 es totalmente inestable a dichos tratamientos térmicos, transformándose su estructura cristalina en la del aluminofosfato AlPO_4 -8 cuando la calcinación es a temperaturas

menores de 700°C o a una mezcla de los aluminofosfatos no porosos AlPO_4 -tridimita y cristobalita cuando la calcinación se realiza a temperaturas superiores a 700°C. Para completar el estudio de la estabilidad térmica del VPI-5 se realizaron dos series de experimentos:

- De secado del producto de reacción, obtenido tanto a partir de gibsita como de pseudoboemita, a temperatura ambiente, 60 y 100°C (Tablas 5.66 y 5.67).

- De estabilidad del producto de reacción seco a temperatura ambiente, 100, 200 y 580°C (Tablas 5.68 a 5.70).

De los resultados de secado (Tablas 5.66 y 5.67, Figuras 6.46.a y b) se deduce que independientemente de la fuente de aluminio utilizada, el VPI-5 secado a temperatura ambiente no se degrada, a 60°C pierde cristalinidad con el tiempo, mientras que a 100°C se transforma en AlPO_4 -8, aluminofosfato de menor tamaño de poro, y por tanto de estructura más estable.

Asimismo, si el VPI-5 una vez seco se somete a tratamiento térmico la cristalinidad disminuye al aumentar la temperatura y/o el tiempo de tratamiento, apareciendo en su lugar AlPO_4 -8. Igualmente la proporción de gibsita disminuye ligeramente, (Figuras 6.47.a, b y c).

De todo ello se deduce que la transformación del VPI-5 en AlPO_4 -8 parece depender tanto de la temperatura de secado o tratamiento como de la cantidad de agua que contenga el VPI-5 en sus poros incluso como agua de hidratación que forma parte de la red molecular constituyendo una triple hélice de agua íntimamente relacionada con la estructura de los canales. Según Annen y col., (1991), el VPI-5 puede calentarse rápidamente hasta una temperatura de 550°C sin que se produzcan cambios apreciables en su estructura, si previamente se deshidrata. Dicha deshidratación ha de realizarse a vacío (10^{-5} torr) para evitar la transformación de la estructura del VPI-5 en AlPO_4 -8. Dichos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la presente investigación.

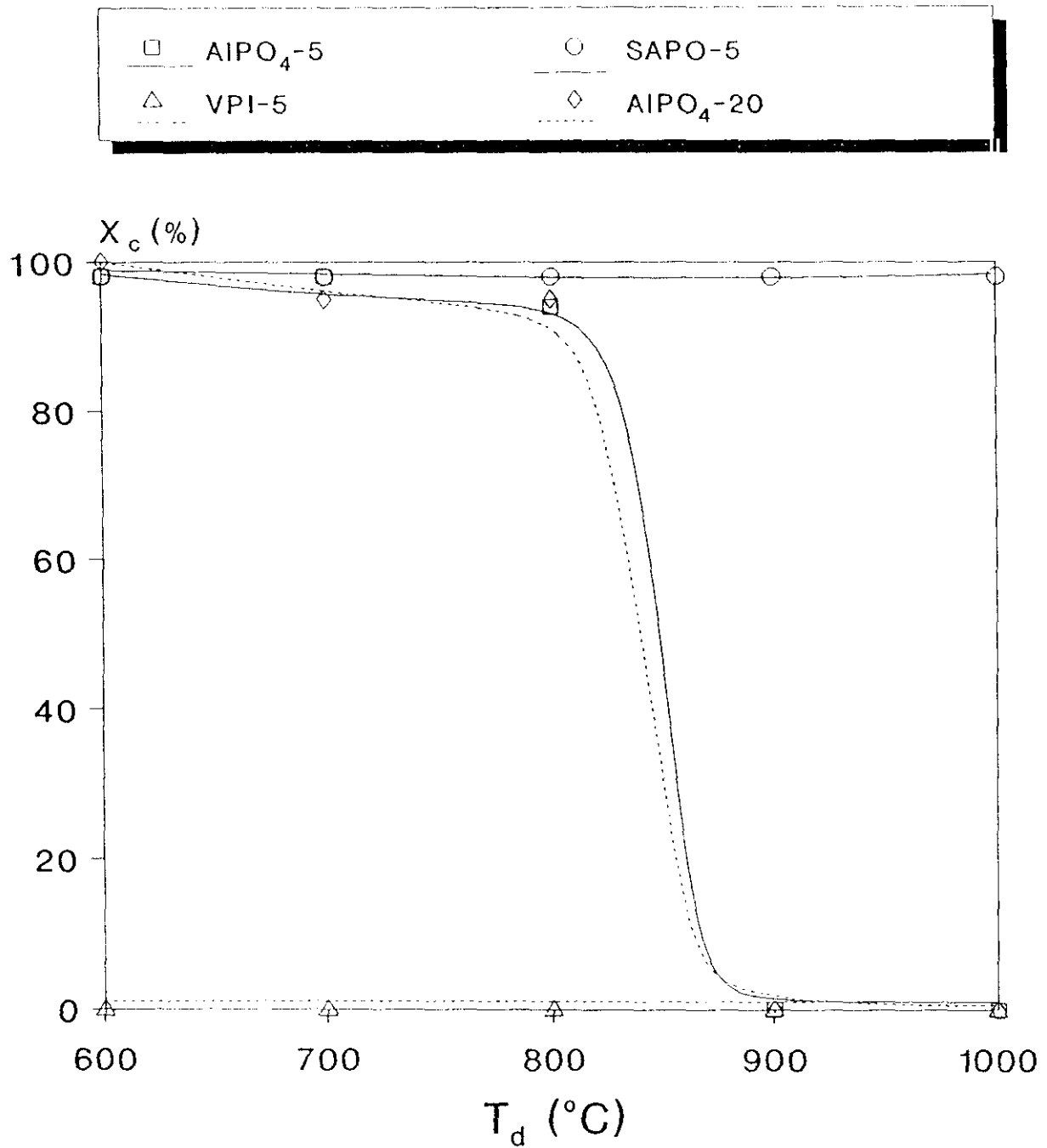
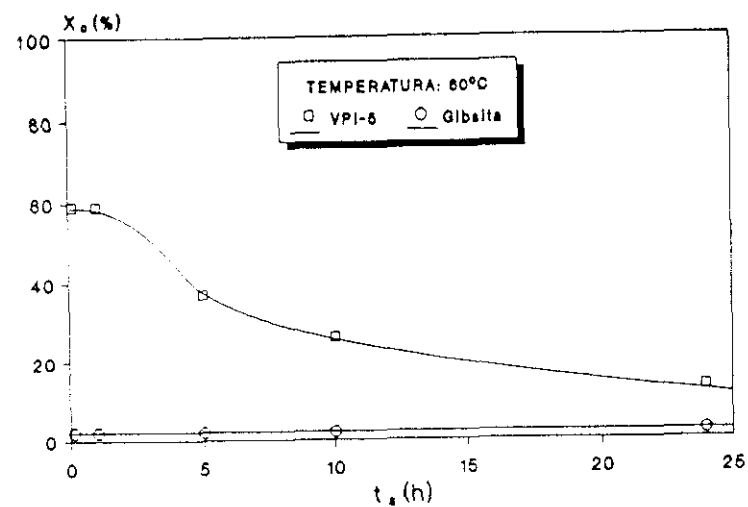
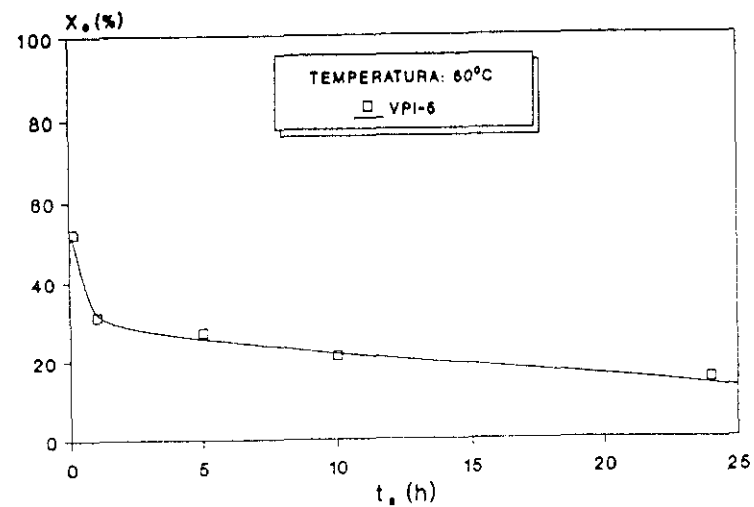


FIGURA 6.45. Caracterización. Estabilidad térmica (1h).



a)



b)

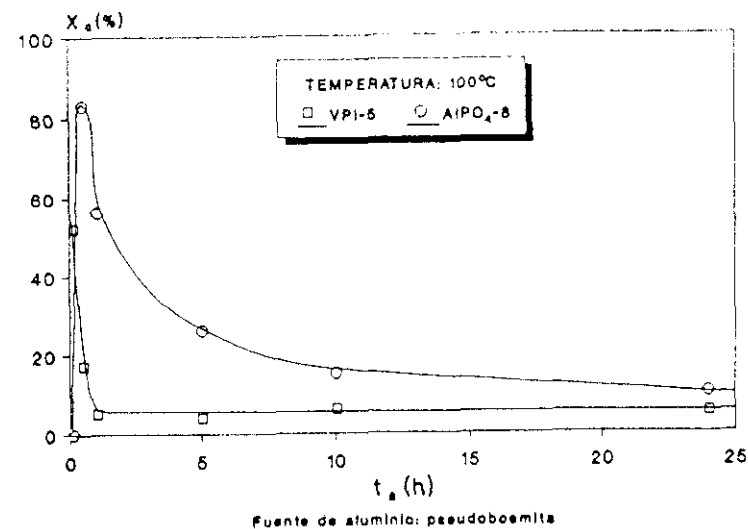
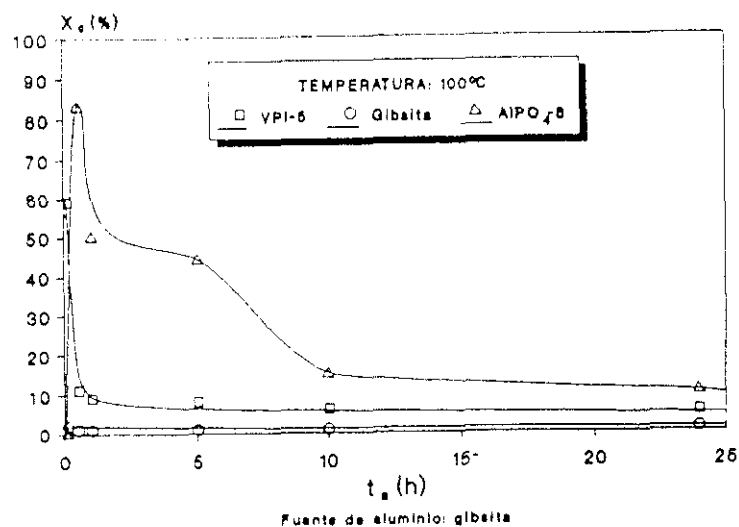


FIGURA 6.46. Caracterización. Estabilidad térmica.

Influencia de la temperatura de secado del VPI-5.

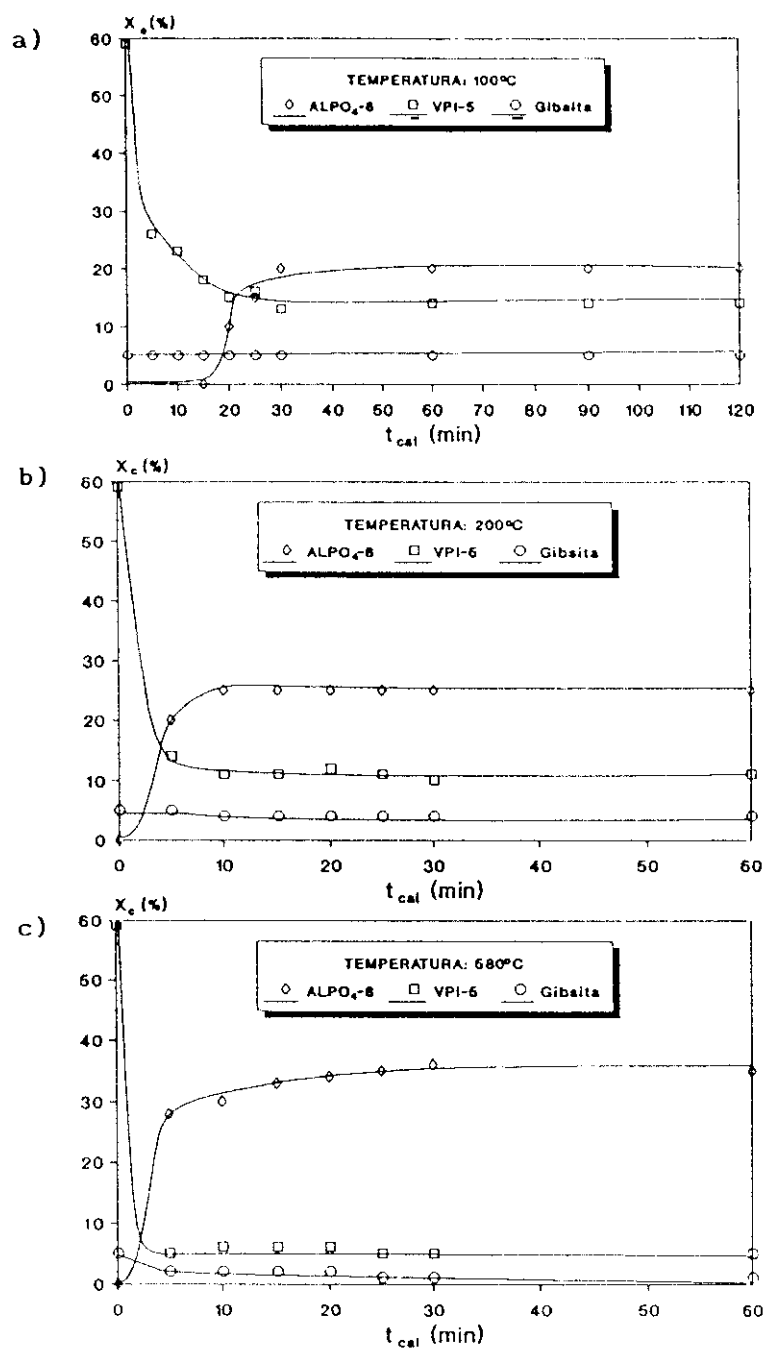


FIGURA 6.47. Caracterización. Estabilidad térmica.

Influencia de la temperatura de calcinación del VPI-5.

6.4.2. ESTABILIDAD DEL $\text{AlPO}_4\text{-5}$ EN DIFERENTES MEDIOS

Hampson y col., (1989) y Meinhold y col., (1991) observaron la degradación del aluminofosfato tipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en presencia de disoluciones acuosas salinas, especialmente cuando el material había sido previamente calcinado. En esta reacción reversible con el agua se forman aluminios coordinados octaédricamente, lo que explica la alta capacidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ para adsorber agua (Meinhold y col., 1990).

Se realizaron dos series de experimentos utilizando un producto de reacción altamente cristalino. En la primera serie de experimentos (Tabla 5.71) se suspendió el producto cristalino $\text{AlPO}_4\text{-5}$ en diferentes medios (aire húmedo, agua destilada, aguas madres de reacción, disolución de NaCl (1M)). En la segunda serie de experimentos (Tabla 5.72) se suspendió asimismo el producto cristalino $\text{AlPO}_4\text{-5}$ calcinado a 600°C durante 18 horas en diferentes medios (aire húmedo, agua destilada y sin destilar, solución de NaCl (1M), Et_3N (1M) y NaOH (1M)) durante un tiempo determinado. Los productos, una vez filtrados, lavados y secados se analizaron por difracción de rayos X para determinar la cristalinidad y pureza del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sometido a dichos tratamientos. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 6.48.a y b en la forma cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ frente al tiempo de contacto con el medio.

Se observa cómo, en presencia de agua o aire húmedo, la cristalinidad del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ permanece prácticamente constante mientras que, cuando es sometido a tratamiento prolongado en presencia de diferentes iones o de pH básico, la cristalinidad disminuye apreciablemente, tendiendo hacia valores asintóticos cuando el tiempo de degradación se hace superior a los 10 días. En presencia de una disolución de NaOH ($\text{pH}\approx 13$), la degradación del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ es total dando lugar a un sólido amorfo. En las Figuras 6.49.a,b,c y d se presentan cuatro microfotografías realizadas mediante SEM de cuatro muestras de $\text{AlPO}_4\text{-5}$ calcinado sometidas al contacto de aire húmedo y disoluciones de NaCl (1M), Et_3N (1M) y NaOH (1M), apreciándose la degradación creciente en ese orden sufrida por los cristales de $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Si se comparan las degradaciones de los $\text{AlPO}_4\text{-5}$ calcinado y sin calcinar en la disolución de NaCl , se observa una mayor pérdida de

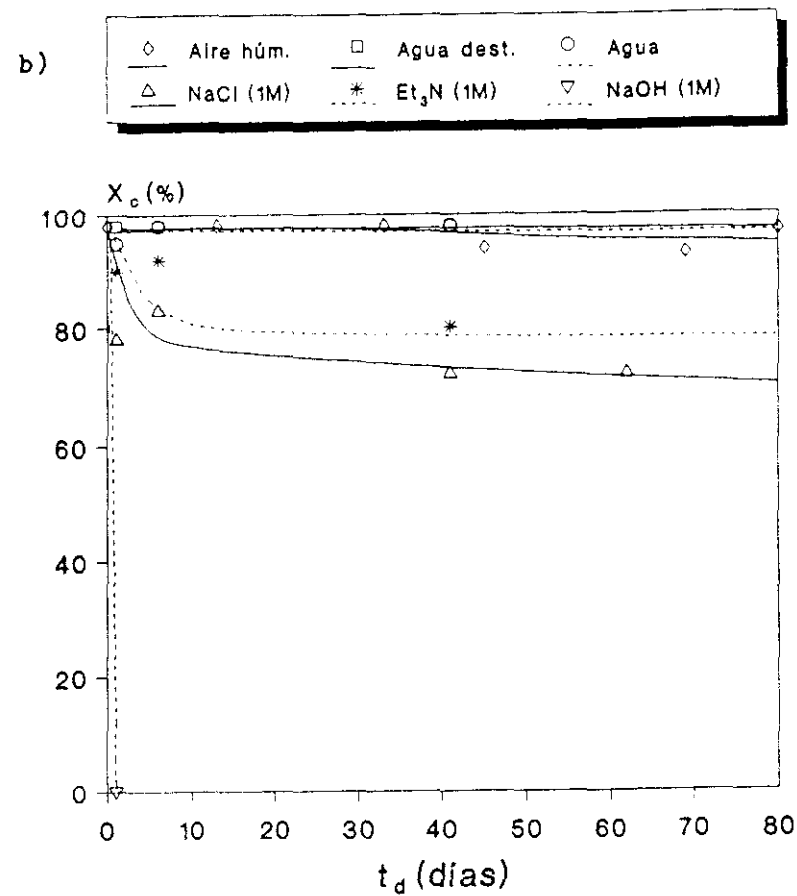
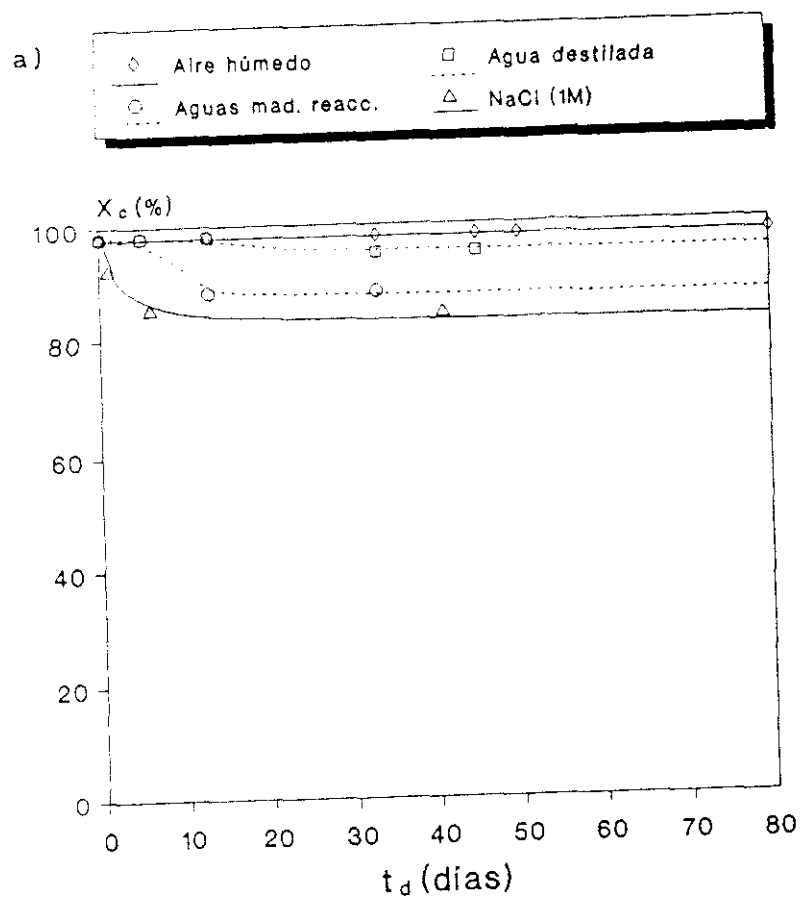


FIGURA 6.48. Caracterización. Estabilidad del AlPO_4-5 en diferentes medios.

a) AlPO_4-5 b) AlPO_4-5 calcinado.

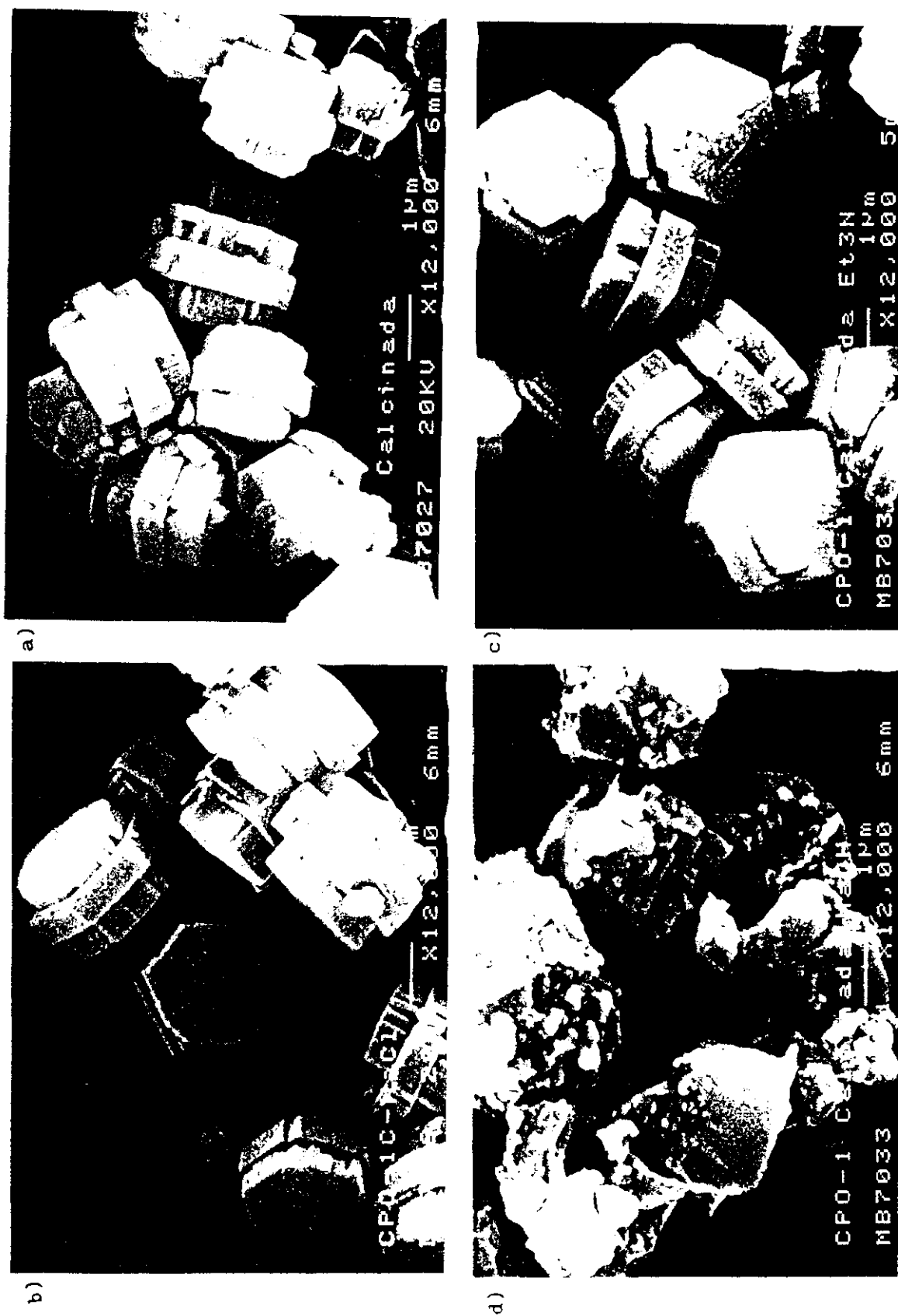


FIGURA 6.49. Caracterización. Estabilidad del AlPO_4-5 en diferentes medios.

a) AlPO_4-5 en aire b) AlPO_4-5 en disolución NaCl (1M)

c) AlPO_4-5 en disolución Et_3N (1M) d) AlPO_4-5 en disolución NaOH (1M)

cristalinidad cuando el sólido ha sido previamente calcinado. Ello parece indicar la existencia de un ataque químico de los iones, que al penetrar en los poros del cristal rompen parcialmente la estructura cristalina del sólido poroso. Si dichos poros están ocupados por moléculas de promotor y agua, el ataque químico se dificulta, habiendo una menor pérdida de cristalinidad.

Este efecto está relacionado con el observado al estudiar la influencia de las variables de síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (apartado 6.1.1.), que no cristalizó en presencia de cationes en el medio de reacción.

6.4.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICOS

Los tamices moleculares aluminofosfatos y derivados sintetizados en este estudio, se sometieron a análisis termogravimétricos (TG y DTG) en atmósferas oxidante (aire) e inerte (N_2).

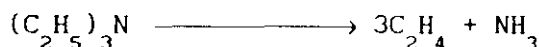
i) $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Los resultados obtenidos (Tablas 5.73 y 5.74) se presentan en las Figuras 6.50.a y b de la forma variación de masa (%) y velocidad de pérdida de masa (% masa inicial $\cdot \text{s}^{-1}$) frente a la temperatura de calefacción ($^{\circ}\text{C}$), respectivamente.

- *Atmósfera oxidante (aire)*

Cuando la atmósfera de calcinación es oxidante existen dos zonas de variación de masa con velocidades máximas a 65°C y 170°C que pueden relacionarse con el agua adsorbida en la superficie externa, la primera, y con el agua estructural ocluida y fundamentalmente con el promotor de cristalización existente en el interior de los canales de la estructura cristalina, la segunda. Por encima de 300°C y hasta 700°C existe una pérdida suave y progresiva de masa debida a la pérdida del promotor residual no eliminado a temperaturas inferiores. La pérdida total de masa es de un 14,776% respecto a la masa inicial.

La eliminación del promotor se producirá por degradación a moléculas de menor tamaño que pueden difundirse más fácilmente al exterior de los canales, debida tanto a reacciones de craqueo del tipo:



como a procesos oxidativos complejos, cuyo resultado final son productos de combustión (CO , CO_2 y H_2O).

- *Atmósfera inerte (nitrógeno)*

En una atmósfera inerte, la pérdida de masa es más progresiva, produciéndose hasta 130°C eliminación del agua adsorbida con una suave pendiente que es máxima a 80°C. La eliminación del agua estructural ocluida y del promotor de cristalización, mediante craqueo similar al ocurrido en la calcinación en atmósfera oxidante, tiene lugar entre 130 y 330°C situándose la mayor velocidad de pérdida de masa en 175°C. No ocurren, sin embargo, los procesos oxidativos del promotor que favorecen su salida de los canales. Por encima de 330°C hay una progresiva y suave pérdida de masa, con menor pendiente según aumenta la temperatura del análisis. La pérdida total de masa es de un 10,542% respecto a la masa inicial.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la calcinación del tamiz en atmósfera oxidante, se aprecia una menor pérdida de masa en la primera, indicativa de una incompleta eliminación del promotor.

ii) SAPO-5

Los resultados obtenidos (Tabla 5.75) se presentan en las Figuras 6.51.a y b.

En la calcinación del tamiz molecular en atmósfera oxidante aparecen cinco zonas diferenciadas de pérdida de masa, con máximos en cuanto a su velocidad de pérdida de masa a 65, 200, 255, 400 y 600°C, que se interpretan como pérdida de agua adsorbida, la primera zona, y como pérdida de agua estructural y promotor de cristalización, así como a productos del

propio craqueo que tiene lugar durante la calcinación de la molécula orgánica promotora sobre un tamiz molecular ácido como el SAPO-5, el resto de las zonas. La pérdida total de masa es del 15,757% respecto a la masa inicial.

Las diferencias existentes entre los procesos de calcinación de tamices moleculares de estructura análoga como son el AlPO_4 -5 y el SAPO-5, con pérdidas principales de masa a baja temperatura el primero y pérdidas importantes de masa a temperaturas elevadas el segundo, son debidas a su diferente acidez superficial, que provoca la formación de residuos carbonosos en el caso del SAPO-5 por craqueo del promotor orgánico durante la calcinación, que sólo se eliminan a alta temperatura ($> 600^\circ\text{C}$).

iii) VPI-5

Los resultados obtenidos (Tabla 5.76) se presentan, asimismo, en las Figuras 6.51.a y b.

Cuando se procedió al estudio de la estabilidad térmica del VPI-5 (Apartado 6.4.1.) se encontró una desestructuración progresiva del VPI-5, transformándose dicho tamiz en AlPO_4 -8, fundamentalmente.

En los análisis termogravimétricos se han encontrado dos zonas principales de pérdida de masa. La primera y mayor, en el intervalo de 25 a 150°C , con máximo a 120°C , donde se produce una importante pérdida de masa por eliminación de agua fundamentalmente y coincidente con el proceso de transformación estructural de VPI-5 a AlPO_4 -8. Posteriormente se produce una segunda pérdida de masa debida a la eliminación por craqueo del promotor orgánico, con máximo en su velocidad de pérdida de masa a 260°C . A partir de 300°C existe una pérdida de masa suave y continua hasta 700°C . La pérdida total de masa es del 27,922% respecto a la masa inicial.

iv) AlPO_4-20

Los resultados obtenidos (Tabla 5.77) también se presentan en las Figuras 6.51.a y b.

En la calcinación de este tamiz aparecen cuatro zonas diferenciadas de pérdida de masa con máximos en cuanto a su velocidad de pérdida de masa a 85, 250, 325 y 515°C, que se interpretan como pérdida de agua adsorbida la primera zona, y como pérdida de agua estructural y promotor de cristalización por craqueo, el resto de las zonas, de forma análoga a lo visto para los otros tamices. En este caso, la pérdida total de masa es del 26,891% respecto a la masa inicial.

Las altas temperaturas de calcinación necesarias para eliminar el promotor se pueden explicar teniendo en cuenta el pequeño diámetro de poro del AlPO_4-20 (3 Å), que obliga a un craqueo térmico intenso de la molécula promotora a moléculas de tamaño inferior a 3 Å que puedan difundirse al exterior del sólido cristalino. Es imposible que se puedan producir fenómenos oxidativos en el interior de los poros, pues el tamaño molecular del oxígeno (3,5 Å) es superior al diámetro de poro del AlPO_4-20 , lo cual imposibilita su difusión en el interior de la estructura microporosa.

6.4.4. PARAMETROS DE ADSORCION/DIFUSION

En la bibliografía pueden encontrarse algunos trabajos relativos a la adsorción sobre tamices moleculares AlPO_4-5 , en los que se han determinado su capacidad de adsorción para diferentes adsorbatos, fundamentalmente por métodos gravimétricos (Choudhary y col., 1988). También se han determinado sus isothermas de adsorción y desorción (Lohse y col., 1986) e incluso se han propuesto mecanismos para la adsorción (Chiang y col., 1991). Sin embargo, no existe en la actualidad un estudio amplio y comparativo de la adsorción sobre los tamices moleculares AlPO_4-5 y $\text{SAPO}-5$.

Por ello se planteó un estudio de adsorción de diferentes adsorbatos sobre dichos tamices, utilizando una técnica cromatográfica de estímulo-respuesta para la medida de parámetros de equilibrio y cinéticos.

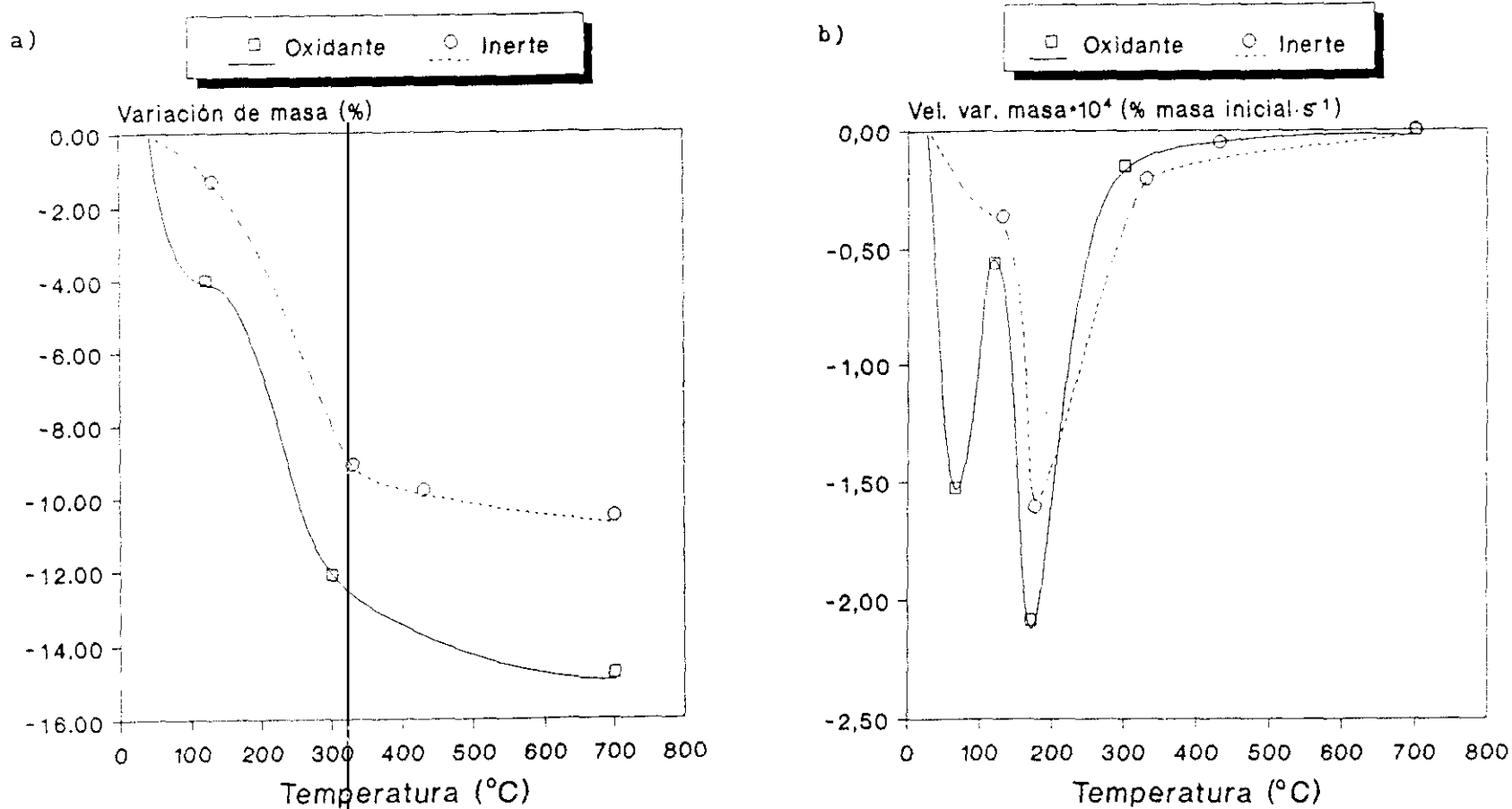


FIGURA 6.50. Caracterización. Análisis termogravimétricos del $AlPO_4-5$.

a) Termogravimetría. b) Termogravimetría diferencial.

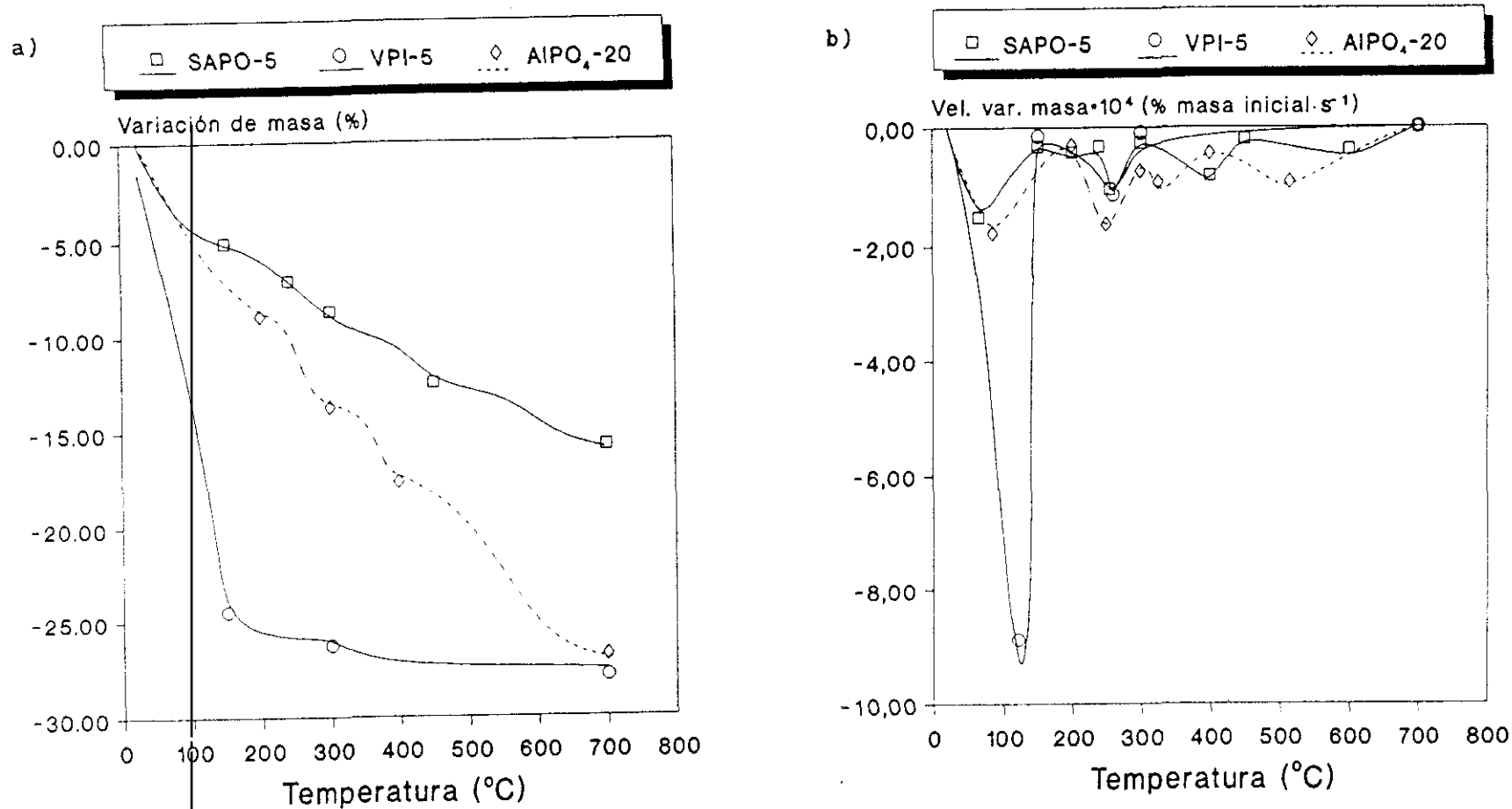


FIGURA 6.51. Caracterización. Análisis termogravimétricos de SAPO-5, VPI-5 y AlPO_4-20 .

a) Termogravimetrías. b) Termogravimetrías diferenciales.

La técnica empleada, test cromatográfico de adsorción (TCA), se basa en el modelo de Ruthven (1984), que se describe con detalle en el apartado 9.6. del Apéndice.

Dicha técnica permite calcular a cada temperatura, una constante de equilibrio de adsorción (K), directamente relacionada con la capacidad de adsorción del tamiz, y una constante de tiempo difusional (D_c/r_c^2), función de la velocidad de difusión del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente.

Asimismo, de la variación de K con la temperatura, de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff (Alvarez y col., 1984), puede calcularse la entalpía de adsorción de cada adsorbato sobre el adsorbente utilizado y tener así una magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente durante el fenómeno de la adsorción (apartado 9.6.2. del Apéndice).

Finalmente, del estudio de la variación de D_c/r_c^2 con la temperatura se puede determinar la energía de activación de la difusión, teniendo en cuenta el mecanismo de difusión configuracional que se produce en los tamices moleculares de tipo zeolítico.

i) $AlPO_4-5$

Se llevaron a cabo series de experimentos, a tres temperaturas diferentes, utilizando como adsorbato hidrocarburos de distintas naturaleza, tamaño molecular y polaridad: *n*-butano, benceno, ciclohexeno, orto-xileno, meta-xileno y para-xileno. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.78 a 5.83 y en la Tabla 6.15 se resumen los valores de la constante adimensional de equilibrio, K , y de la constante de tiempo difusional D_c/r_c^2 , calculados a partir de ellos, para cada temperatura.

Puede observarse que independientemente de la naturaleza del adsorbato utilizado, al aumentar la temperatura de trabajo disminuye el valor de K , ya que este parámetro está directamente relacionado con la capacidad de adsorción del tamiz. Asimismo, en función del adsorbato

TABLA 6.15.

Caracterización. Test cromatográfico de adsorción en AlPO_4-5

ADSORBATO	$D_{cin} (\text{\AA})$	$M_d (D)$	$T_a (K)$	K (adim)	$D_c/r_c^2 (\text{min}^{-1})$
n-butano	4,3	0,0	398	370	0,15
			423	194	0,24
			448	116	0,70
ciclohexeno	6,6	0,6	498	422	0,14
			523	246	0,22
			548	149	0,39
benceno	6,6	0,0	473	350	0,15
			498	193	0,25
			523	127	0,40
o-xileno	7,4-8,7	0,5	523	362	0,13
			543	231	0,21
			563	125	0,31
m-xileno	7,4-9,7	0,3	523	262	0,15
			543	168	0,28
			563	91	0,48
p-xileno	6,7-9,9	0,0	523	499	0,13
			543	349	0,17
			563	219	0,21

ABREVIATURAS:

 D_{cin} : Diámetro cinético del adsorbato M_d : Momento dipolar del adsorbato T_a : Temperatura de adsorción

K : Constante de equilibrio de adsorción

 D_c/r_c^2 : Constante de tiempo difusional

utilizado se obtiene el siguiente orden creciente de los valores de K, y por tanto de la capacidad de adsorción:

n-butano < benceno < ciclohexeno < meta-xileno < orto-xileno < para-xileno

Por el contrario, las constantes de tiempo difusionales, D_c/r_c^2 , para cada adsorbato, y por tanto la velocidad de adsorción aumentan con la temperatura, presentando un orden creciente inverso al de capacidades de adsorción.

La naturaleza parafínica del n-butano y su pequeño diámetro cinético respecto del tamaño de poro del $AlPO_4-5$ (8 Å), explicarían los valores de K y D_c/r_c^2 obtenidos para este adsorbato.

Al aumentar el tamaño molecular del adsorbato aumenta la capacidad de adsorción, disminuyendo su velocidad. Entre las moléculas de ciclohexeno y de benceno, de igual diámetro cinético, la olefina presenta mayor momento dipolar y por tanto, mayor interacción sobre la superficie de un tamiz ligeramente ácido como es el $AlPO_4-5$.

Por último, es muy interesante observar, por su posible aplicación industrial para la separación de para-xileno de sus mezclas con los otros isómeros, las evidentes diferencias en cuanto a su capacidad y velocidad de adsorción entre las tres moléculas de xilenos.

Los resultados obtenidos con estos compuestos pueden explicarse teniendo en cuenta sus diferentes tamaños moleculares y polaridades. Aunque los diámetros moleculares de los xilenos son variables en función de la posición del adsorbato, si se tienen en cuenta todas las posibles conformaciones, el orden de tamaños moleculares es (Chiang y col., 1991):

orto-xileno < meta-xileno < para-xileno

mientras que la polaridad de las moléculas presenta un orden inverso:

para-xileno < meta-xileno < orto-xileno

Así, en el intervalo de temperaturas estudiado, el efecto del tamaño molecular o efecto tamiz se hace determinante en el caso del para-xileno, siendo el compuesto que más se adsorbe, aunque de forma más lenta, mientras que entre los otros dos isómeros, el efecto de la polaridad de la molécula provoca que el orto-xileno sea mas adsorbido que el meta-xileno.

a) Entalpías de adsorción

Ajustando por regresión lineal los valores de las constantes de equilibrio de adsorción a cada temperatura de los distintos adsorbatos, de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff (Apartado 9.6.2. del Apéndice), Figura 6.52 se dedujeron las entalpías de adsorción resumidas en la Tabla 6.16, en la que se han incluido los coeficientes de correlación correspondientes.

TABLA 6.16.

AlPO₄-5. Entalpías de adsorción

ADSORBATO	- ΔH (kJ·mol ⁻¹)	r
n-butano	34,4	0,9994
ciclohexeno	47,2	0,9999
benceno	41,9	0,9975
o-xileno	65,1	0,9934
m-xileno	64,7	0,9935
p-xileno	50,3	0,9953

Como se aprecia, el orden de entalpías de adsorción de menor a mayor es:

n-butano < benceno < ciclohexeno < para-xileno < meta-xileno < orto-xileno

prácticamente coincidente con el de capacidades de adsorción, excepto para el para-xileno. Este compuesto, siendo el de mayor constante de equilibrio

de adsorción, posee una entalpía de adsorción menor que el meta y orto-xileno, compuestos con mayor polaridad y que por tanto interaccionan más fuertemente con un tamiz ligeramente ácido como el $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Esta diferencia en cuanto a las entalpías de adsorción supone que a temperaturas más bajas, el orto y meta-xileno tendrían una constante de equilibrio de adsorción superior a la del para-xileno.

b) Mecanismo de difusión

La difusión de adsorbatos en las zeolitas y tamices moleculares en general, puede tener lugar bien mediante un mecanismo de difusión de Knudsen ($D_c \propto \sqrt{T}$), bien mediante un mecanismo de difusión configuracional (Xiao y col., 1992). La transición de un mecanismo al otro depende de las propiedades de las moléculas y de las zeolitas, tales como razón diámetro molecular/diámetro del canal, estructura de la zeolita y temperatura de adsorción.

El mecanismo de difusión configuracional se presenta cuando la razón diámetro molecular/diámetro del canal del tamiz es mayor a 0,6. En esta situación, la molécula en el interior de los poros sufre el efecto del campo de la superficie del sólido, impidiendo que la molécula del adsorbato pueda escapar completamente del campo estructural.

Las teorías existentes para describir el mecanismo de difusión configuracional son a menudo cualitativas y correlativas, más que cuantitativas y predictivas. La difusión en el tamiz molecular se describe como un proceso activado, definido por una ecuación del tipo:

$$D = \text{cte} \cdot \sqrt{T} \cdot \exp(-E/RT) \quad [6.47]$$

Barrer(1941) y Riekert (1970) relacionaron el término preexponencial con una frecuencia de salto entre centros de adsorción y con las constantes estructurales del tamiz. Posteriormente Xiao (1990) ha descrito la difusión configuracional mediante el *modelo de translación gaseosa*. Según este modelo las moléculas en el interior de los poros mantienen sus características gaseosas, aunque el movimiento de las mismas se encuentra

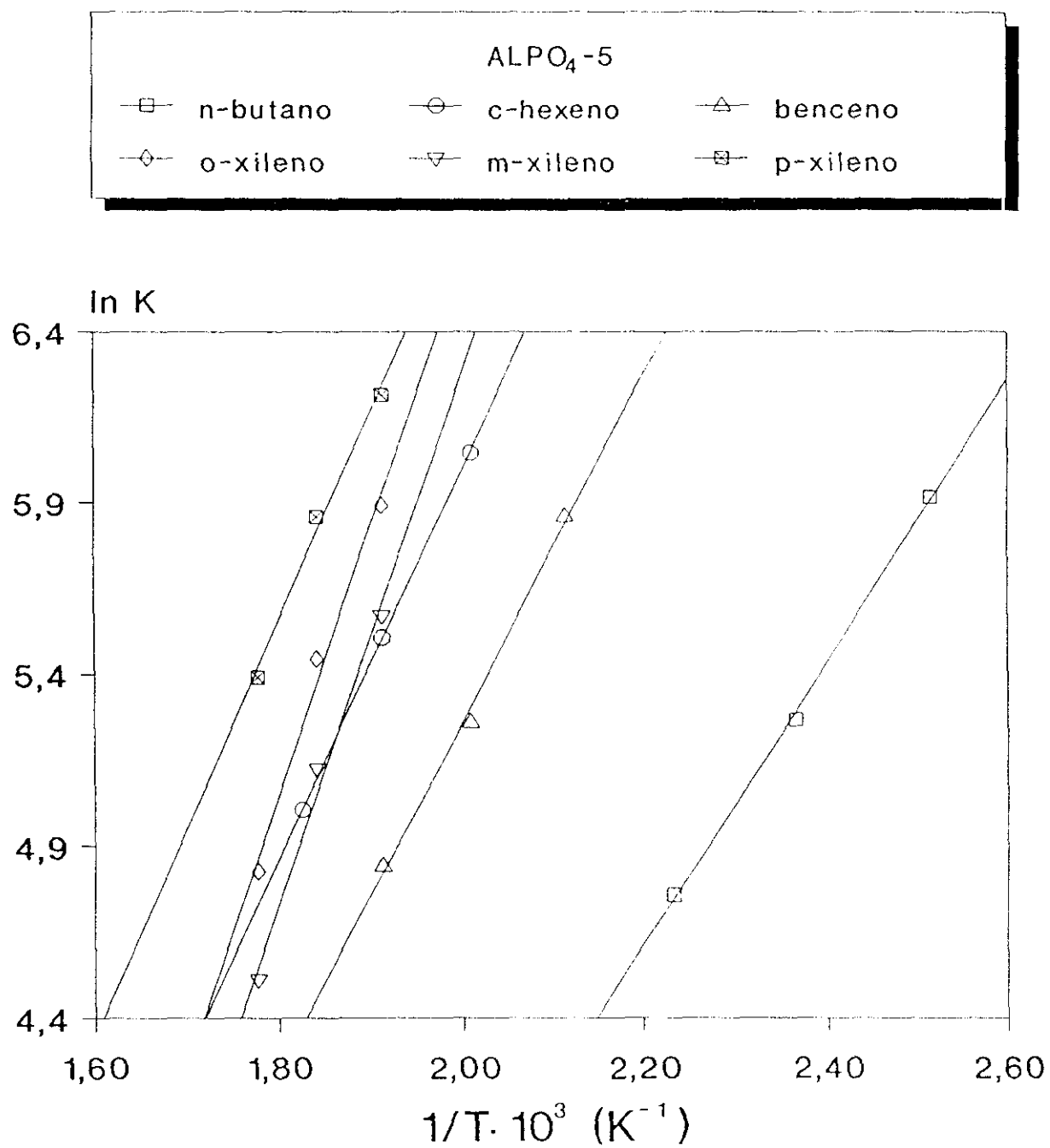


FIGURA 6.52. Caracterización. Parámetros de adsorción/difusión del ALPO₄-5. Cálculo de las entalpías de adsorción.

restringido y debe sobrepasar la barrera energética que imponen los canales (energía de activación de la difusión). En este caso la difusividad de la molécula viene dada por la ecuación:

$$D = (1/z) \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \alpha \cdot e^{(-E/RT)} \quad [6.48]$$

siendo:

- D, difusividad del adsorbato ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- z, número de coordinación del tamiz molecular
- k, constante de Boltzmann ($1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T, temperatura (K)
- m, peso molecular del adsorbato
- α , distancia media entre centros de adsorción adyacentes (cm)
- E, energía de activación de la difusión ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R, constante universal de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

El valor de la energía de activación nos da idea de la dificultad con que se produce la difusión de un determinado adsorbato en el interior de un tamiz. Esta puede calcularse fácilmente a partir de datos experimentales de coeficientes de difusión a distintas temperaturas.

En la tabla 6.17 se presentan los valores de energía de activación de los distintos adsorbatos estudiados, calculados a partir de los datos de $D_c/r_c^2 - T_a$ resumidos en la Tabla 6.15. En dicho cálculo se ha utilizado un valor del número de coordinación de 4 y una distancia media entre centros de adsorción adyacentes de 10 Å, como valores más habituales de los recopilados en la bibliografía (Xiao y col., 1992).

De acuerdo a los resultados obtenidos el orden de dificultad de la difusión en el intervalo de temperaturas estudiado, es:

n-butano < benceno < ciclohexeno < meta-xileno < orto-xileno < para-xileno

coincidente con el obtenido de acuerdo a los coeficientes de difusión y que nos demuestra los efectos simultáneos sobre la velocidad de difusión del tamaño molecular de adsorbato y la polaridad de adsorbato y tamiz molecular.

TABLA 6.17.

AlPO₄-5. Energía de activación de la difusión

ADSORBATO	E (kJ·mol ⁻¹)
n-butano	48031
ciclohexeno	60784
benceno	57144
o-xileno	62625
m-xileno	61222
p-xileno	63576

ii) SAPO-5

Con fines comparativos se estudió, asimismo, la adsorción de orto, meta y para-xileno sobre el tamiz molecular SAPO-5 sintetizado en el experimento R-30 (tabla 5.24) de relación molar en su composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,344$.

A partir de los valores del primer y segundo momentos de los picos cromatográficos obtenidos a las distintas temperaturas (Tablas 5.84 a 5.86), se calcularon K y D_c/r_c^2 para cada uno de los adsorbatos utilizados, (Tabla 6.18).

Las constantes de adsorción muestran un orden creciente de las capacidades de adsorción, variable con la temperatura del TCA. Así, la constante de equilibrio de adsorción del orto-xileno (xileno con mayor polaridad) es mayor a bajas temperaturas, mientras que a alta temperatura, el para-xileno (xileno de mayor tamaño) es el de mayor constante de equilibrio de adsorción.

Este orden de constantes de equilibrio de adsorción muestra la mayor influencia de la polaridad de la molécula en la adsorción sobre un tamiz como el SAPO-5, más ácido que el AlPO₄-5, donde el factor predominante era el tamaño molecular.

TABLA 6.18.

SAPO-5. Test cromatográfico de adsorción

ADSORBATO	D_{cin} (Å)	M_d (D)	T_a (K)	K (adim)	D_c/r_c^2 (min ⁻¹)
o-xileno	7,4-8,7	0,5	563	1138	0,08
			588	515	0,13
			613	285	0,17
m-xileno	7,4-9,7	0,3	563	997	0,12
			588	510	0,14
			613	296	0,17
p-xileno	6,7-9,9	0,0	563	818	0,04
			588	487	0,11
			613	354	0,17

ABREVIATURAS:

 D_{cin} : Diámetro cinético del adsorbato M_d : Momento dipolar del adsorbato T_a : Temperatura de adsorción K : Constante de equilibrio de adsorción D_c/r_c^2 : Constante de tiempo difusional

El orden creciente de las velocidades de difusión, de acuerdo a los valores de D_c/r_c^2 obtenidos es:

$$\text{para-xileno} \leq \text{orto-xileno} \leq \text{meta-xileno}$$

similar al existente en el tamiz AlPO_4-5 , pero con menores diferencias entre ellos.

a) Entalpías de adsorción

Utilizando la ecuación de Van't Hoff (apartado 9.6.2. del Apéndice) se han calculado los valores de las entalpías de adsorción para el SAPO-5, así como los coeficientes de correlación de las regresiones lineales. En la

Tabla 6.19 se resumen dichos valores y en la Figura 6.53 se presentan gráficamente.

TABLA 6.19.

SAPO-5. Entalpías de adsorción

ADSORBATO	$-\Delta H \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	r
o-xileno	79,5	0,9982
m-xileno	69,7	0,9994
p-xileno	48,3	0,9938

El orden creciente de entalpías de adsorción es:

para-xileno < meta-xileno < orto-xileno

Los adsorbatos con mayor polaridad son los que poseen una entalpía de adsorción mayor pues interaccionan más fuertemente con un tamiz molecular ácido como el SAPO-5. Las diferencias de entalpías de adsorción entre los diferentes xilenos explica la mayor diferencia de las constantes de equilibrio de adsorción a baja temperatura, pues la influencia de la polaridad molecular se acentúa.

b) Mecanismo de difusión

Al igual que en el caso del tamiz molecular $\text{AlPO}_4\text{-5}$ se determinaron los valores de la energía de activación de la difusión, a partir de los valores experimentales de los coeficientes de difusión.

En la Tabla 6.20 se presentan los valores de la energía de activación en la difusión de los diferentes adsorbatos en el tamiz molecular SAPO-5.

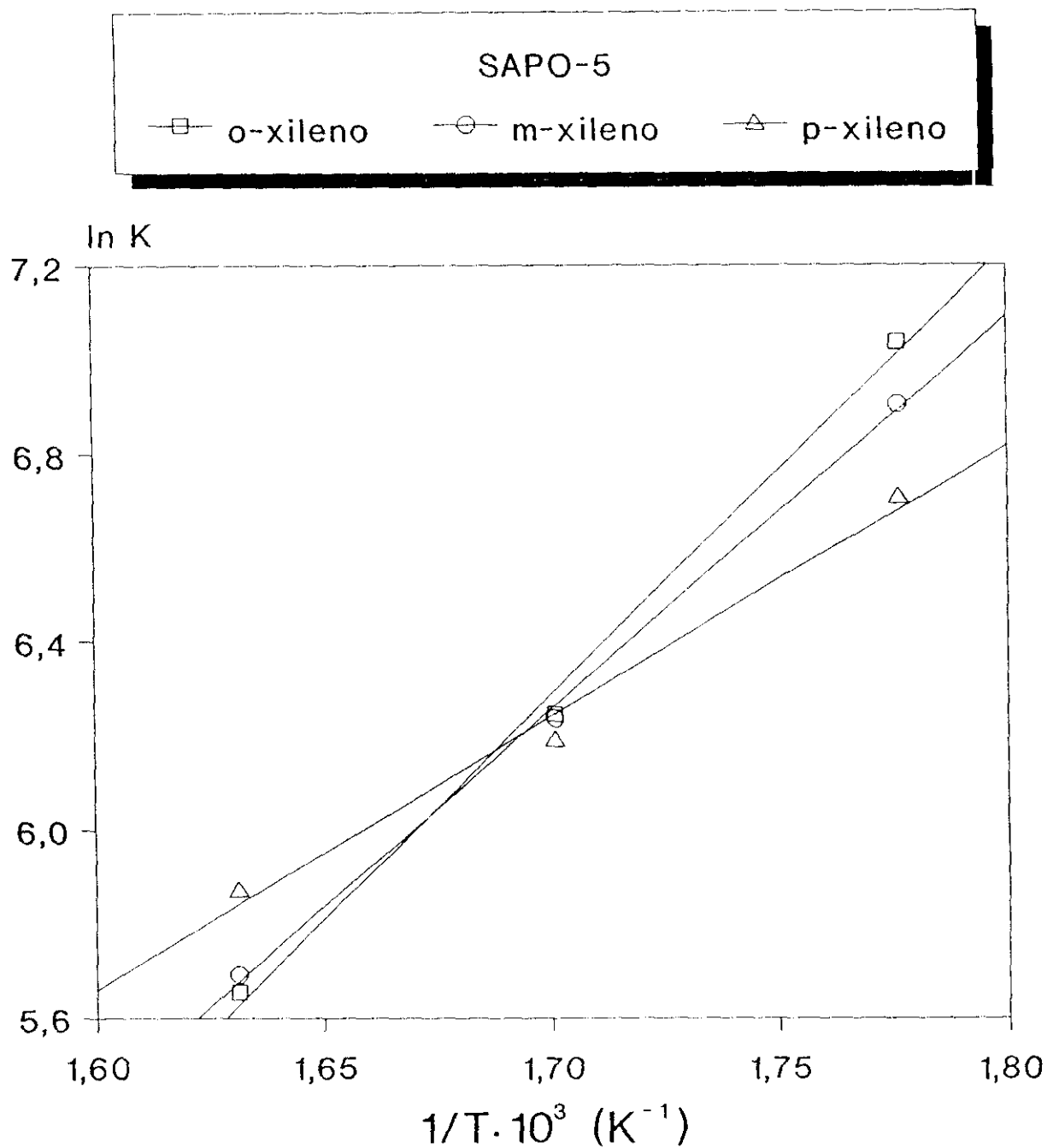


FIGURA 6.53. Caracterización. Parámetros de adsorción/difusión del SAPO-5.
Cálculo de las entalpías de adsorción.

TABLA 6.20.

SAPO-5. Energía de activación de la difusión

ADSORBATO	E (kJ·mol ⁻¹)
o-xileno	70614
m-xileno	69840
p-xileno	71791

De acuerdo con los resultados obtenidos, el orden de dificultad de la difusión es :

meta-xileno < orto-xileno < para-xileno

similar al existente en el $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y coincidente con el de los valores de los coeficientes de difusión, demostrando la influencia simultánea de los efectos del tamaño molecular o efecto tamiz y el efecto de la polaridad de la molécula.

iii) Comparación $\text{AlPO}_4\text{-5}$ - SAPO-5

Los tamices moleculares $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y SAPO-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,344$) poseen la misma estructura cristalina y por tanto sus canales cilíndricos son similares en sus dimensiones, con un diámetro de poro de 8 Å. La incorporación de silicio, por sustitución preferente del fósforo, hace aumentar la acidez del SAPO-5 en relación a la pequeña acidez del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Hedge y col., 1988).

Teniendo en cuenta este hecho se explican las diferencias de resultados de los TCA realizados en cuanto a las constantes de equilibrio de adsorción (K), constantes de tiempo difusionales (D_c/r_c^2) y entalpías de adsorción.

Es evidente que en la adsorción de xilenos existen dos efectos importantes a tener en cuenta: tamaño molecular y polaridad, tal y como se ha comentado anteriormente.

En un tamiz neutro o ligeramente ácido, como el $\text{AlPO}_4\text{-5}$, es el tamaño molecular el determinante en los resultados de equilibrio y velocidad de adsorción obtenidos, siendo el para-xileno el compuesto con un mayor valor de la constante de equilibrio de adsorción y menor de la constante de tiempo difusional. Sin embargo, las entalpías de adsorción y por tanto la variación de K con la temperatura es mayor en el compuesto más polar, orto-xileno, pues interacciona más fuertemente con el sólido, ligeramente ácido.

La influencia de la polaridad del adsorbato es mayor sobre un tamiz más ácido como el SAPO-5, pasando a ser el orto-xileno el compuesto con mayores constantes de equilibrio de adsorción. De la misma manera las entalpías de adsorción aumentan respecto a las del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ para los compuesto polares: orto y meta-xileno, mientras se mantiene para el para-xileno, compuesto no polar.

La diferencia considerable de entalpías de adsorción para las tres moléculas de xileno sobre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y SAPO-5, especialmente entre para-xileno por un lado y meta y orto-xileno por otro, hacen que la temperatura sea un factor muy importante en la adsorción de xilenos. A bajas temperaturas se favorecerá la adsorción relativa del compuesto con mayores entalpías de adsorción (orto-xileno), mientras que a altas temperaturas, se favorecerá la adsorción relativa del compuesto con mayor tamaño molecular (para-xileno). Este hecho es de gran importancia por su posible aplicación industrial en la separación de mezclas de xilenos.

6.4.5. CATALISIS

Finalmente, los tamices moleculares $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y SAPO-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,344$) se probaron como soportes de hierro en la hidrogenación selectiva de CO, reacción ampliamente estudiada en este Departamento (Calleja y col., 1991; Van Grieken y col., 1991; San Martín, 1991; Villaseñor, 1991).

La utilización de catalizadores bifuncionales, compuestos por distintos tipos de zeolitas en su forma ácida y un componente activo de los catalizadores de Fischer-Tropsch (Co y/o Fe) ha permitido conseguir la obtención directa de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, evitando

los problemas que presentan tanto el proceso MOBIL (presurización del metanol) como el de Fischer-Tropsch convencional (baja selectividad hacia gasolinas y olefinas, así como pobre calidad de las primeras) ya que la zeolita puede transformar los compuestos oxigenados en hidrocarburos, aumentar las reacciones de ciclación y aromatización de las olefinas, y además conseguir un mayor porcentaje de hidrocarburos ramificados dentro de los saturados (Melson, 1983).

El tipo de zeolita influye decisivamente sobre la composición del efluente, siendo los catalizadores de zeolita ZSM-5 (Argauer y col., 1972) los que presentan menor desactivación y un mayor porcentaje de hidrocarburos líquidos insaturados (Abbot y col., 1985). Asimismo, la mayor acidez de la zeolita provoca un mayor craqueo e hidrogenación de los hidrocarburos formados, aumentando la selectividad hacia metano y disminuyendo la relación olefinas/parafinas del producto de reacción. Otro factor importante para la elección de un determinado tipo de zeolita o soporte activo, es la selectividad hacia CO_2 , que ha de ser lo más baja posible.

Así pues, se prepararon dos catalizadores bifuncionales con los tamices $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y SAPO-5 , por impregnación a humedad incipiente con una disolución de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en concentración suficiente para llegar a un catalizador final con un 8% en peso de hierro, de acuerdo con el procedimiento de preparación utilizado en anteriores estudios (Villaseñor, 1991).

Sometidos a reacción, en las condiciones que se especifican en las tablas 5.88 y 5.89, en las figuras 6.54.a, b y c se han representado las conversiones, rendimientos y selectividades obtenidos en cada uno de ellos. Asimismo, y con fines comparativos, en dicha figura se han incluido los resultados correspondientes a dos catalizadores bifuncionales con la misma proporción de hierro preparados sobre zeolita ZSM-5 de relación $\text{Si}/\text{Al}=29$ y >1000 , $\text{Fe}/\text{ZSM-5}(1)$ y (2) , respectivamente (tablas 5.90 y 5.91), siendo la acidez total del catalizador $\text{Fe}/\text{ZSM-5}(1)$ mayor de la del $\text{Fe}/\text{ZSM-5}(2)$ como consecuencia de su relación Si/Al intermedia (Hölderich y col., 1988).

Las conversiones tanto de CO como de H_2 , así como los rendimientos de

todos los productos son superiores en los catalizadores preparados a partir de la zeolita HZSM-5 que en los preparados con AlPO_4 -5 y SAPO-5, probablemente debido no sólo a la diferente estructura cristalina de los tamices moleculares sino también a la menor acidez de estos últimos. Así, en el caso del catalizador preparado a partir del AlPO_4 -5, al ser un tamiz molecular prácticamente neutro, la conversión alcanzada tanto de CO como de H_2 es inferior al 1%. En todos los casos la conversión de ambos reaccionantes aumenta con la acidez del catalizador ($\text{ZSM-5(1)} > \text{ZSM-5(2)} >> \text{SAPO-5} > \text{AlPO}_4$ -5), excepto en el catalizador Fe/ZSM-5(2) que pese a tener menor acidez que el Fe/ZSM-5(1) presenta una mayor conversión de CO. Este compuesto se convierte principalmente a CO_2 de acuerdo con los datos de selectividad obtenidos ($\approx 51\%$).

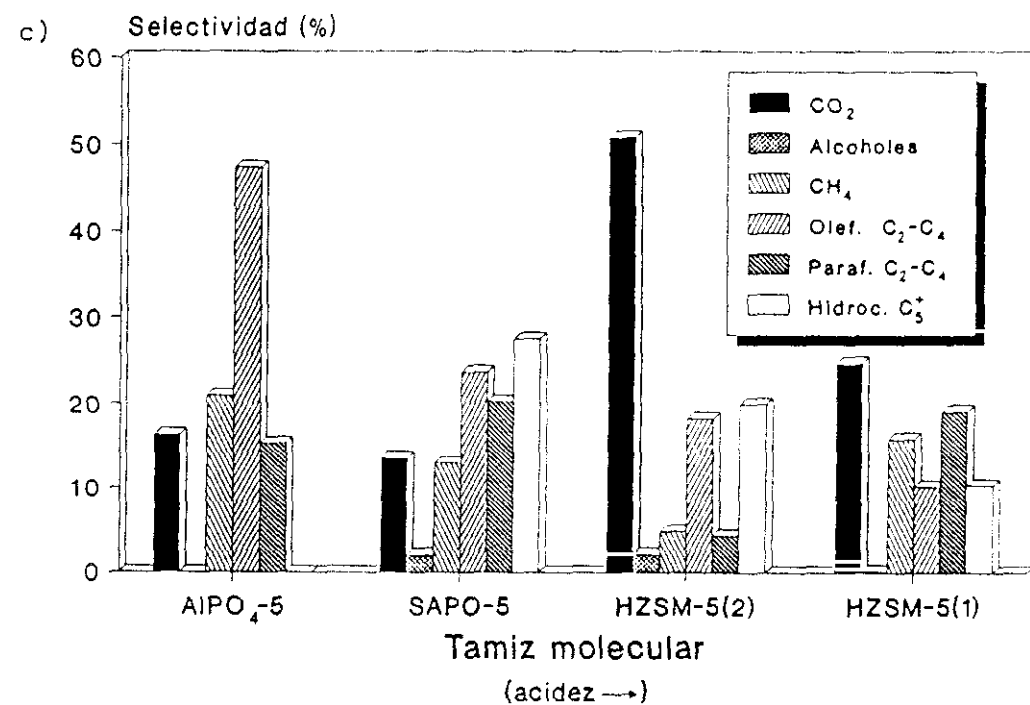
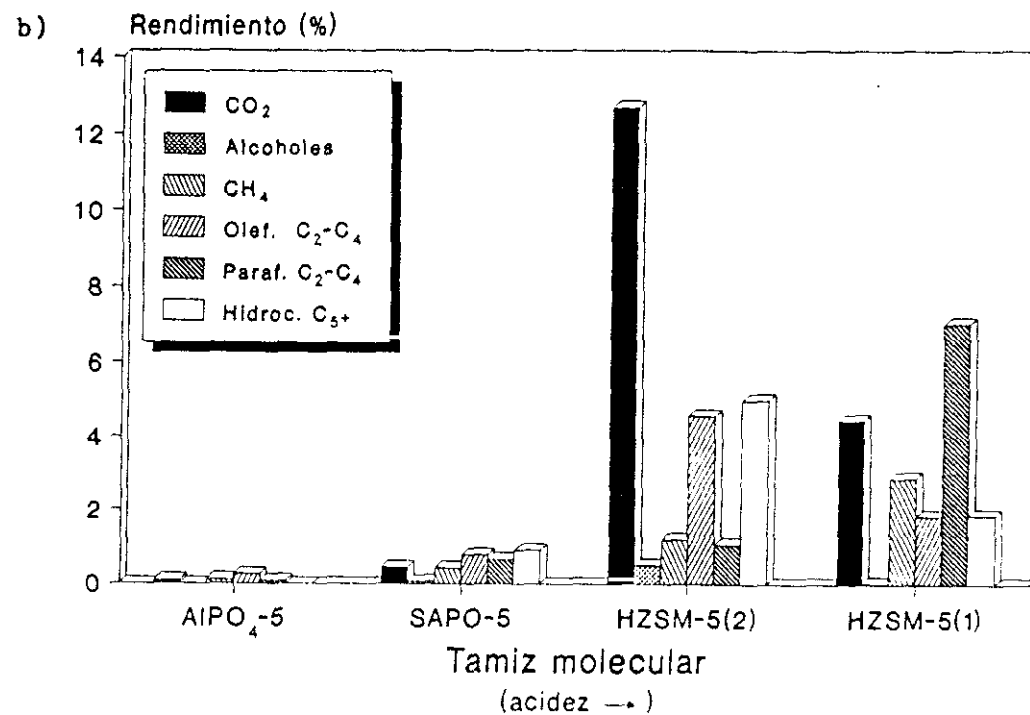
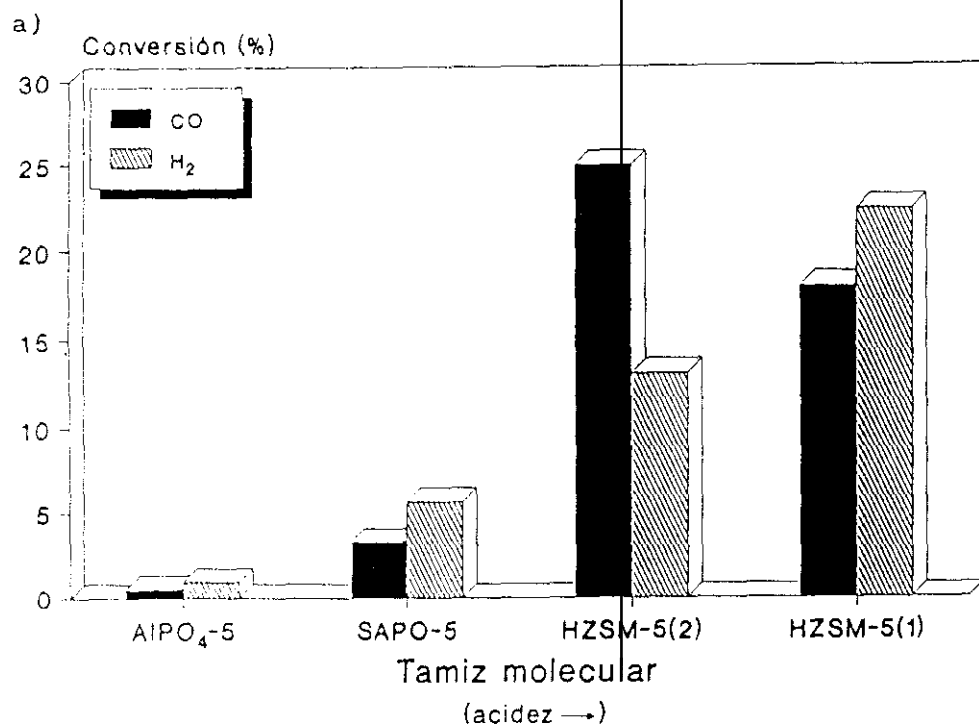
La relación olefinas/parafinas C_2 - C_4 dentro de cada tipo de tamiz, disminuye al aumentar la acidez del mismo, como consecuencia de las reacciones de craqueo e hidrogenación comentadas anteriormente. Asimismo y debido a estas mismas razones, el porcentaje de hidrocarburos C_5^+ aumenta al disminuir la acidez del tamiz, aunque debe existir una acidez mínima en el tamiz para que esto se cumpla. Así, para el AlPO_4 -5 la selectividad hacia C_5^+ es nula.

En cuanto a las selectividades hacia los demás productos (CO_2 , CH_4 y alcoholes), existe una relación inversa entre ellos y la acidez del tamiz en cada grupo de catalizadores. Esto podría explicarse suponiendo que la estructura del tamiz tenga una mayor influencia sobre la selectividad de estos productos que la acidez del mismo. Así, la menor proporción de CO_2 se obtiene con el Fe/SAPO-5 y la mayor sobre el Fe/ZSM-5(2), mientras que el mayor porcentaje de CH_4 corresponde al Fe/ AlPO_4 -5 y el menor al Fe/ZSM-5(2).

Esta diferencia de selectividades pueden ser de interés a la hora de utilizar los aluminofosfatos frente a las zeolitas en la preparación de catalizadores bifuncionales para la hidrogenación selectiva de CO, aunque estas últimas presenten siempre mayor actividad catalítica.

FIGURA 6.54. Caracterización. Catálisis.

a) Conversión. b) Rendimiento. c) Selectividad.



7. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se han desarrollado métodos de síntesis de los aluminofosfatos AlPO_4 -5, VPI-5 y AlPO_4 -20 a partir de geles reactivos formados por gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ácido ortofosfórico (H_3PO_4), agua y un promotor de cristalización diferente para cada aluminofosfato: trietilamina, dipropilamina e hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado, respectivamente.

2. Independientemente del tipo de AlPO_4 sintetizado:

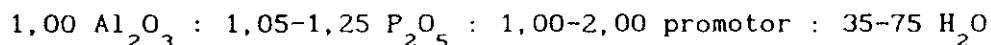
- La composición del gel final de reacción (definida por las relaciones molares $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, promotor/ Al_2O_3 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) influye tanto en las fases sólidas presentes en el producto de reacción como en la cinética de cristalización.

Al aumentar la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye el pH del gel de reacción al utilizarse como fuente de fósforo el ácido ortofosfórico. El de dicha relación ha de ser mayor de 1 para conseguir la desestructuración total de la gibsita en el producto de reacción. Sin embargo, cuando la relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ es superior a 1,25, aparecen en el producto de reacción aluminofosfatos no porosos de estructura análoga a las fases cristalinas de la sílice, denominadas tridimita y cristobalita.

La relación molar promotor/ Al_2O_3 afecta también al pH del gel de reacción (todos los promotores utilizados fueron aminas o hidróxidos de amonio cuaternarios). Un aumento o disminución de dicha relación molar provoca una variación del pH del medio de reacción, que ha de ser compensada por un aumento o disminución de la relación molar $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para conseguir equilibrar el pH dentro del rango idóneo de síntesis de cada tipo de aluminofosfato.

La relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ influye considerablemente en los rendimientos de los productos de reacción sólidos, así como en la solubilidad de la fuente de aluminio en el medio de reacción.

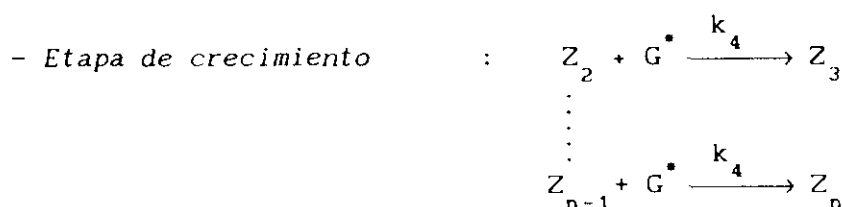
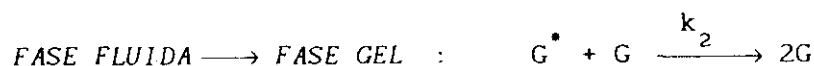
En resumen, el intervalo idóneo de síntesis de los aluminofosfatos se sitúa en el rango:



- Temperatura de cristalización, T_c : Afecta no sólo a las cinéticas de cristalización, sino también a la aparición de fases cristalinas no deseables en el producto de reacción. El intervalo posible de síntesis varía según el tipo de aluminofosfato, pero de manera general se puede establecer entre 140 y 190°C.
 - Velocidad de agitación, N_c : La agitación del gel durante la síntesis afecta negativamente a la formación de los grandes cristales de VPI-5, debido a su peculiar morfología (haces de agujas). Por el contrario, esta variable favorece la formación del AlPO_4 -5, necesitándose una velocidad mínima de agitación de 400 r.p.m. para conseguir la adecuada homogeneización del gel durante la cristalización.
 - Incorporación de silicio: La adición de una fuente de silicio al gel de reacción, ha permitido la síntesis de los correspondientes silicoaluminofosfatos. Dicho elemento sustituye preferentemente al fósforo en el SAPO-5 y de forma equilibrada a aluminio y fósforo en el SAPO-20. La proporción de silicio que se incorpora a la estructura del SAPO disminuye al aumentar la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de partida.
3. Mediante un diseño factorial de experimentos se ha analizado la influencia de las relaciones molares que definen la composición del gel y de la temperatura de cristalización, encontrándose que fijada la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ existe una tripleta de valores de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y T_c que determinan las condiciones de reacción óptimas para obtener un AlPO_4 -5 de máxima cristalinidad (> 90%).
 4. La cinética de cristalización del AlPO_4 -5 se ha interpretado mediante un modelo de balance de población, basado en la disolución de las celdas

unitarias de sólido amorgo en el gel (G), para dar especies activas en disolución (G^*) en una etapa reversible. A partir de dichas especies en disolución se forman los núcleos cristalinos (Z_1) que crecen a partir de la fase fluida:

- Etapa transf. de materia



Dicho modelo cinético reproduce los valores de cristalinidad y diámetro medio equivalente con unos errores relativos máximos del 8 y 10% respectivamente.

5. Se han caracterizado mediante diferentes técnicas el comportamiento y propiedades de los aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos sintetizados:

- Los AlPO_4 -5 y 20 poseen una elevada estabilidad térmica ($\approx 800^\circ\text{C}$), que se eleva por encima de los 1000°C cuando se incorpora silicio a la estructura cristalina.
- El VPI-5 no deshidratado previamente, se transforma por calentamiento a temperaturas superiores a 25°C en estructuras de menor porosidad.
- Los aluminofosfatos en medios salinos acuosos se degradan parcialmente por ataque de los iones en disolución a la estructura porosa.
- La eliminación por calcinación del promotor de cristalización y agua retenidos durante la síntesis, se ve favorecida por la presencia de oxígeno al producirse procesos oxidativos complejos que transforman las moléculas de promotor en productos de menor tamaño molecular (CO , CO_2 , H_2O) más fácilmente eliminables.

- El estudio de la adsorción de diferentes hidrocarburos (n-butano, benceno, ciclohexeno, orto-xileno, meta-xileno y para-xileno) demuestra que su tamaño molecular es el determinante de la capacidad de equilibrio de adsorción y de la velocidad de difusión obtenida sobre el AlPO_4 -5, mientras que la influencia de la polaridad del adsorbato se hace más patente en su adsorción sobre un tamiz más ácido como el SAPO-5. Con ambos tamices la adsorción relativa del para-xileno se vio favorecida a elevadas temperaturas, planteando así un posible interés en la separación de los diferentes isómeros de los xilenos.
- En la hidrogenación selectiva de CO, la incorporación selectiva de silicio a la estructura de AlPO_4 -5, proporciona mayor actividad al catalizador resultante, aunque esta es muy inferior a la de los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5. La diferencia de selectividades observadas puede ser de interés a la hora de utilizar estos tamices frente a las zeolitas.

8. RECOMENDACIONES

1. Estudio de la síntesis de aluminofosfatos sustituidos (metalaluminofosfatos), con estructuras análogas a AlPO_4 -5, VPI-5 y AlPO_4 -20.
2. Estudio de las propiedades adsorbentes y catalíticas de los aluminofosfatos VPI-5 y AlPO_4 -20.

9. APENDICE

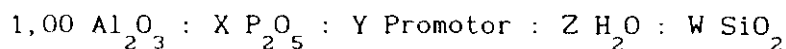
9.1. PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS FASES CRISTALINAS

En las Figuras 9.1 a 9.15 se presentan los difractogramas típicos de las fases cristalinas sintetizadas, identificadas como: AlPO_4 -5, 8, 11, 20, 39, AlPO_4 -berlinita, AlPO_4 -cristobalita, AlPO_4 -H3, AlPO_4 -tridimita, Dihidrogenofosfato de dipropilamina, Gibsita, SAPO-5, SAPO-20, SAPO-34 y VPI-5 respectivamente, de acuerdo a los patrones de difracción de las Tablas 9.1 a 9.15.

9.2. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

A continuación se describen de forma general los cálculos necesarios para estimar las cantidades de cada una de las materias primas necesarias para preparar un gel final de una composición determinada.

COMPOSICION DEL GEL



MATERIAS PRIMAS

- Fuente de aluminio: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Pm} = 102 + b \cdot 18$
- Fuente de fósforo: H_3PO_4 (c % en peso)	$\text{Pm} = 98$
- Agua destilada: H_2O	$\text{Pm} = 18$
- Promotor: Fórmula (d % en peso)	$\text{Pm} = r$
- Fuente de silicio: SiO_2 (e % en peso)	$\text{Pm} = 60$

TABLA 9.1.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Wilson y col., 1982)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
7,49	11,80	94
12,93	6,84	11
14,93	5,93	28
19,71	4,50	63
20,93	4,24	66
22,37	3,97	100
24,64	3,61	5
25,95	3,43	37
28,96	3,08	21
30,06	2,97	22
33,53	2,67	5
34,47	2,60	19
36,96	2,43	5
37,44	2,40	13
40,80	2,21	1
41,58	2,17	4
42,40	2,13	4
43,69	2,07	3
44,83	2,02	2
47,57	1,91	6

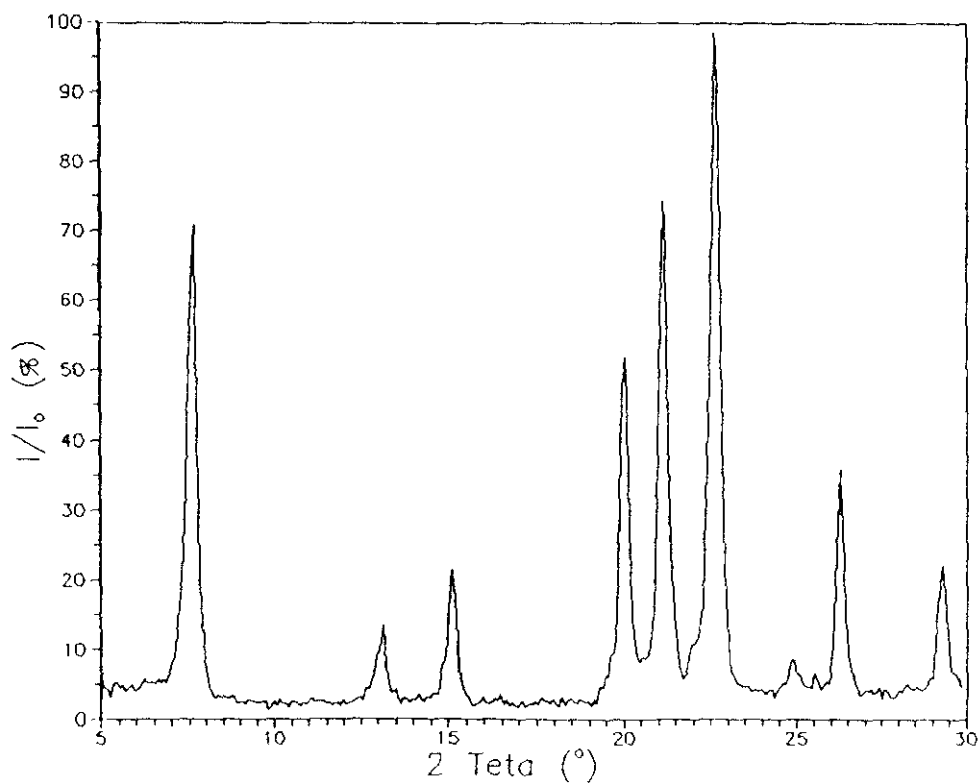
FIGURA 9.1. Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-5}$.

TABLA 9.2.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -8 (Wilson y col., 1982)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
5,30	16,70	80
6,50	13,60	100
10,00	8,84	17
10,80	8,19	2
14,60	6,07	4
16,10	5,56	16
18,80	4,72	2
19,80	4,48	8
20,20	4,40	12
21,25	4,19	82
21,90	4,06	18
22,40	3,97	39
22,70	3,92	(solapado)
23,55	3,77	3
24,15	3,68	11
24,90	3,58	11
27,10	3,29	2
28,20	3,16	5
31,35	2,85	4
38,00	2,37	9

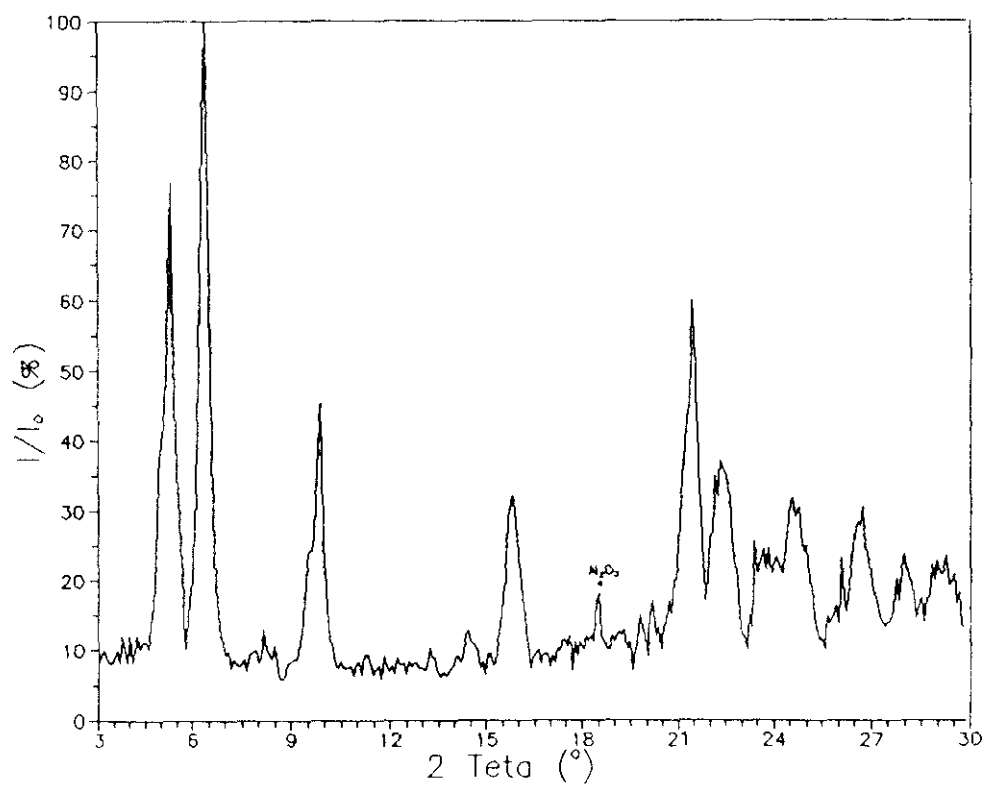
FIGURA 9.2. Difractograma del AlPO_4 -8.

TABLA 9.3.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -11 (Wilson y col., 1982)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
8,15	10,85	34
9,50	9,31	49
13,30	6,66	16
15,70	5,64	30
19,00	4,67	6
20,55	4,32	50
21,00	4,23	100
22,20	4,00	58
22,65	3,93	75
23,25	3,83	67
24,60	3,62	10
24,80	3,59	11
26,40	3,38	13
26,70	3,34	17
28,50	3,13	15
31,50	2,84	10
33,00	2,71	15
34,30	2,61	11
37,60	2,39	14

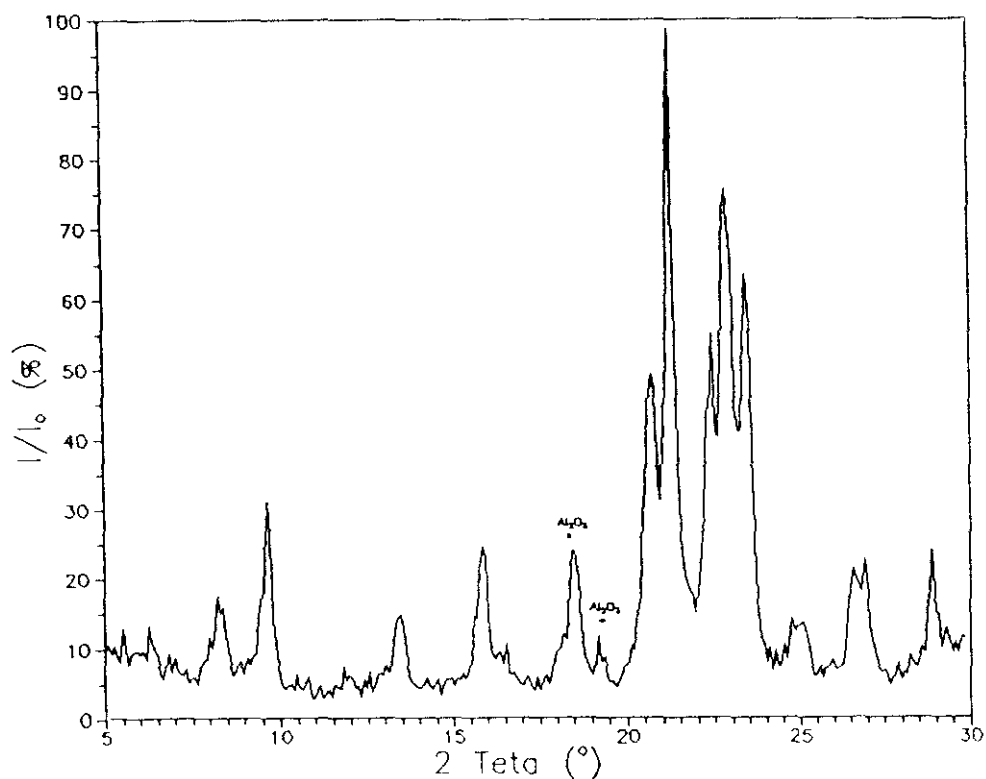
FIGURA 9.3. Difractograma del AlPO_4 -11.

TABLA 9.4.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $\text{AlPO}_4\text{-20}$ (Wilson y col., 1982)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
13,98	6,33	51
19,89	4,46	44
22,26	3,99	16
24,50	3,63	100
28,22	3,16	25
31,59	2,83	18
34,74	2,58	18
40,22	2,24	4
43,04	2,10	5
47,83	1,90	4
52,23	1,75	10

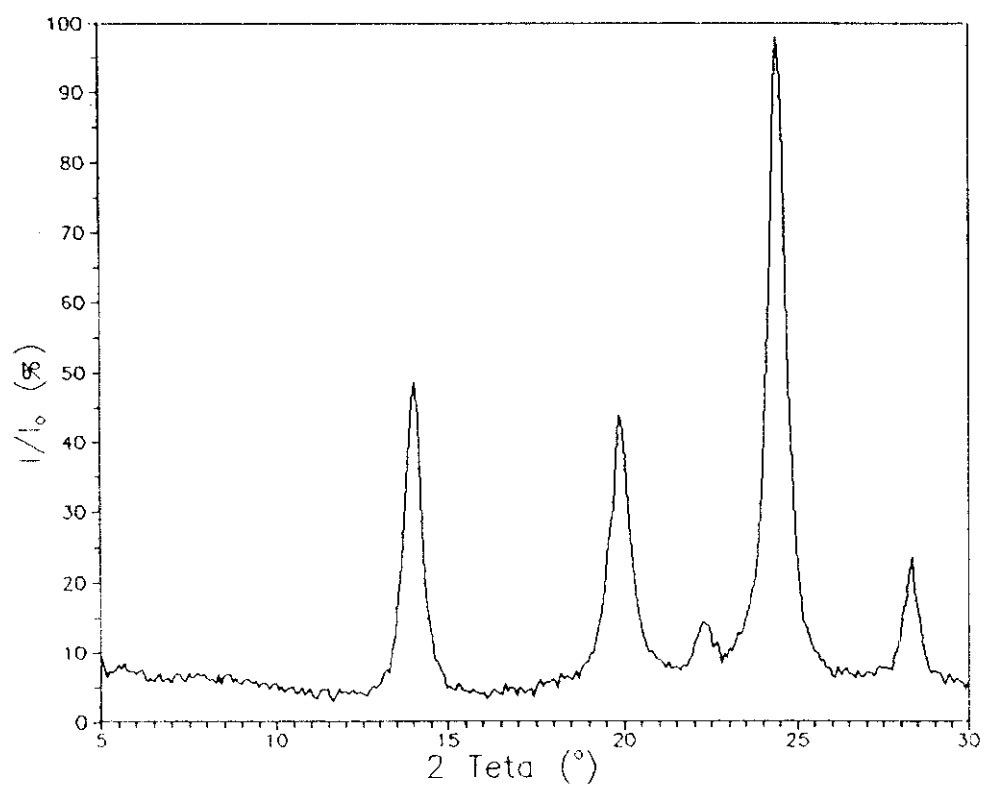
FIGURA 9.4. Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-20}$.

TABLA 9.5.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -39 (Wilson y col., 1986)

2θ ($^\circ$)	d ($\text{\AA}$)	I/I_0 (%)
8,10	10,92	6
8,50	10,40	15
9,46	9,34	30
13,38	6,60	48
15,60	5,66	4
19,71	4,89	33
20,16	4,38	17
21,12	4,18	70
21,91	4,03	13
22,46	3,93	100
23,00	3,84	10
27,67	3,19	4
28,38	3,11	9
29,33	3,01	13
29,92	2,95	25
31,30	2,82	5
32,22	2,74	12
33,56	2,63	7
37,40	2,36	9

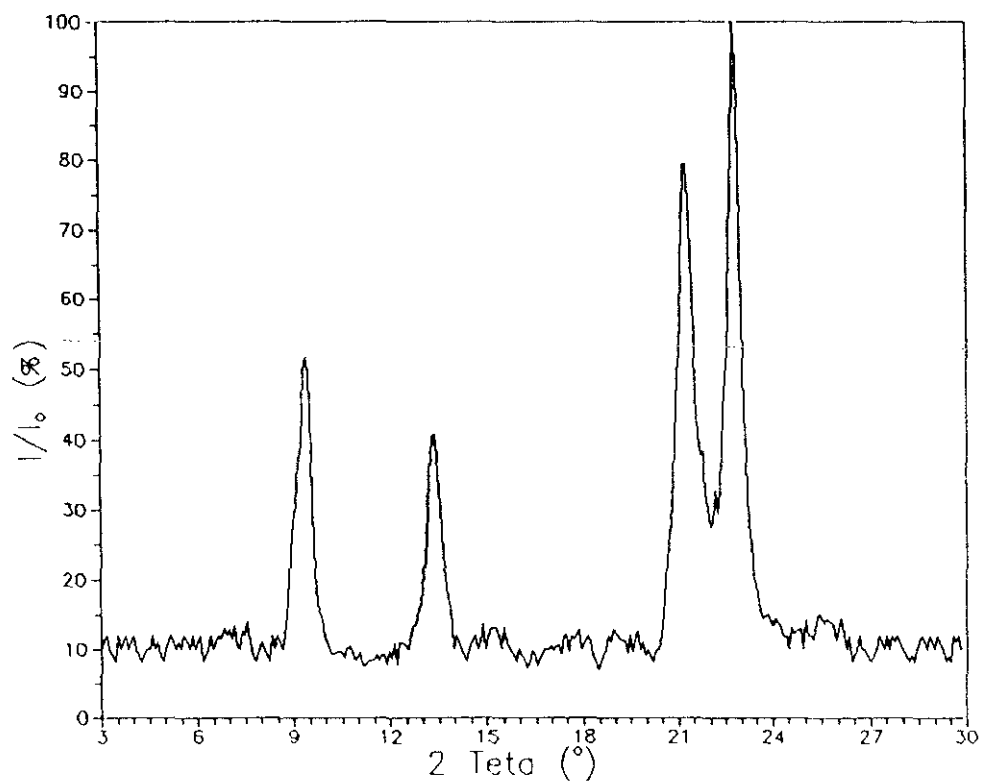
FIGURA 9.5. Difractograma del AlPO_4 -39.

TABLA 9.6.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -BERLINITA (D'Yvoire, 1961)

2θ (°)	d (Å)	INTENSIDAD
20,73	4,28	Fuerte
22,26	3,99	Media
24,37	3,65	Débil
26,42	3,37	Muy fuerte
36,34	2,47	Media
38,96	2,31	Fuerte
39,85	2,26	Media
42,19	2,14	Media
45,54	1,99	Media
49,78	1,83	Fuerte

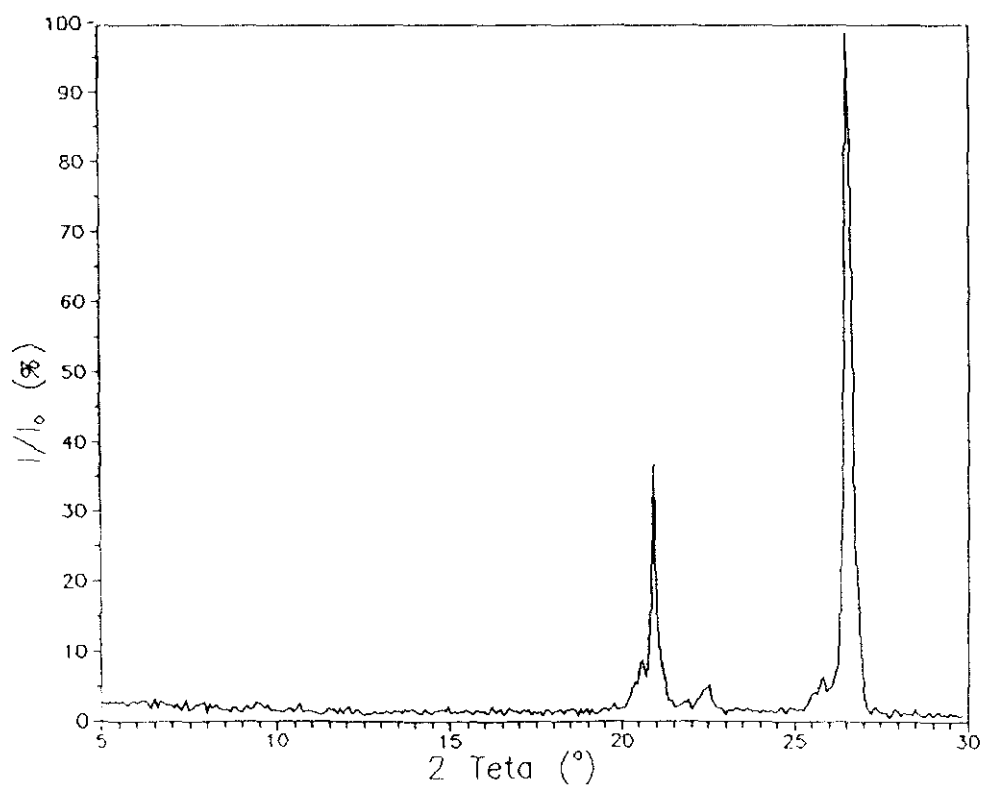
FIGURA 9.6. Difractograma del AlPO_4 -berlinita.

TABLA 9.7.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -CRISTOBALITA (D'Yvoire, 1961)

2θ (°)	d (Å)	INTENSIDAD
17,62	5,03	Muy débil
20,59	4,31	Débil (doblete)
21,82	4,07	Muy fuerte
25,13	3,54	Débil
25,42	3,50	Muy débil
28,22	3,16	Media
31,14	2,87	Fuerte
35,74	2,51	Fuerte
36,04	2,49	Media

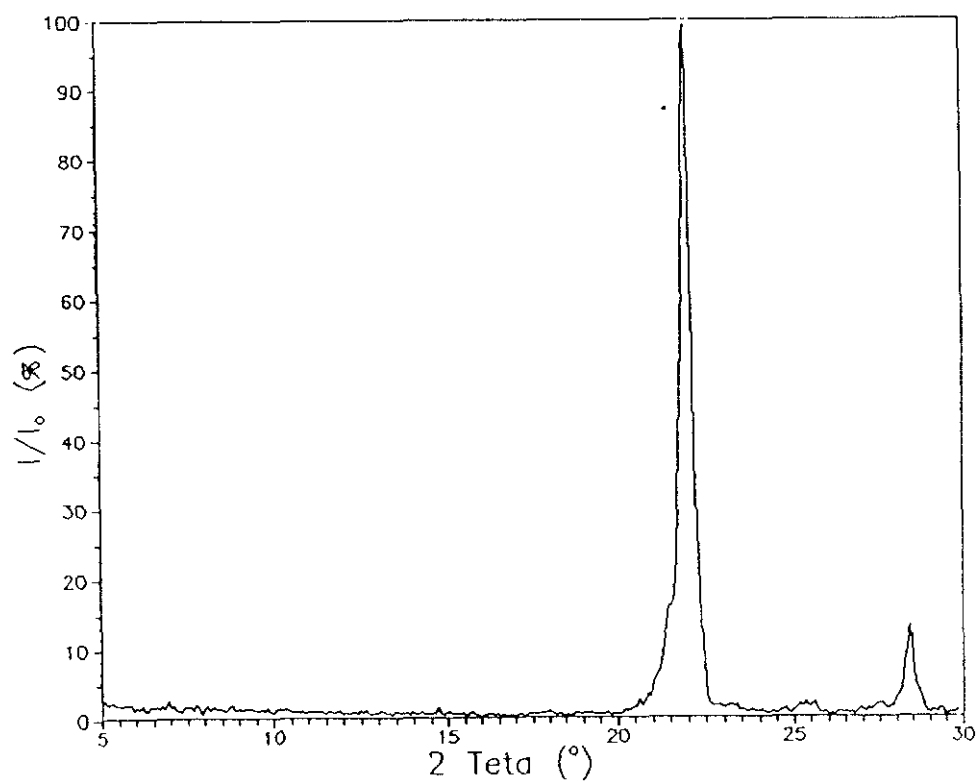
FIGURA 9.7. Difractograma del AlPO_4 -cristobalita.

TABLA 9.8.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ (D'Yvoire, 1961)

2θ (°)	d (Å)	INTENSIDAD
9,11	9,70	Fuerte
12,89	6,86	Muy fuerte
13,61	6,50	Fuerte
15,76	5,62	Débil
18,16	4,88	Fuerte
18,31	4,84	Fuerte
20,88	4,25	Muy fuerte
22,37	3,97	Débil
24,64	3,61	Media
26,27	3,39	Fuerte
29,06	3,07	Débil
29,16	3,06	Fuerte
29,26	3,05	Fuerte
30,48	2,93	Media
30,92	2,89	Media
32,17	2,78	Media
33,41	2,68	Fuerte

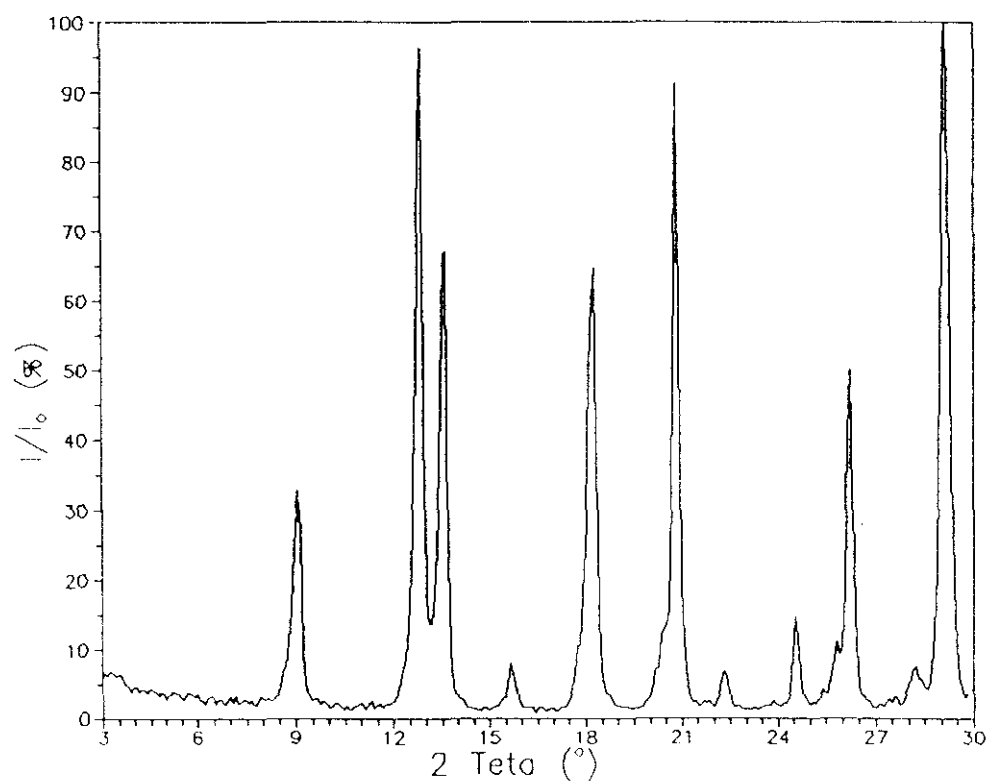
FIGURA 9.8. Difractograma del $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$.

TABLA 9.9.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AlPO_4 -TRIDIMITA (D'Yvoire, 1961)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
20,30	4,37	100
20,59	4,31	90
23,08	3,85	52

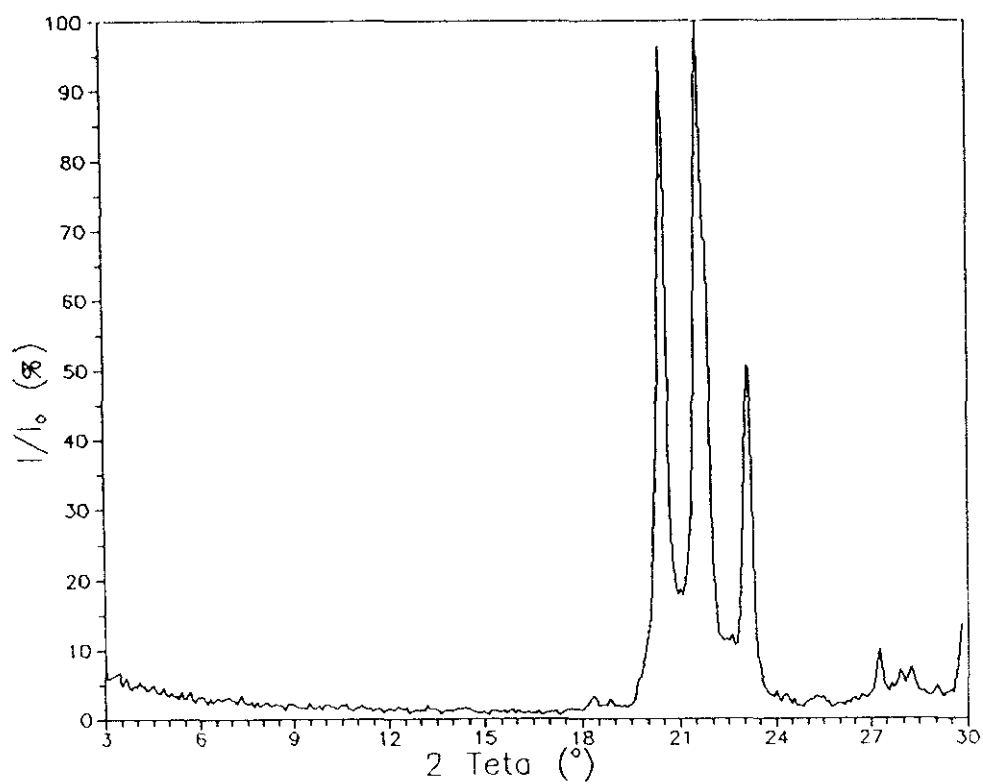
FIGURA 9.9. Difractograma del AlPO_4 -tridimita.

TABLA 9.10.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL
DIHIDROGENOFOSFATO DE DIPROPILAMINA (Tapp y col., 1988)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
8,03	11,00	100
13,85	6,39	32
15,98	5,54	3 (solapado)
16,07	5,51	4
16,94	5,23	3
17,10	5,18	2
18,74	4,73	2
21,19	4,19	23
21,39	4,15	15 (solapado)
24,03	3,70	13
24,23	3,67	25
24,64	3,61	3
26,83	3,32	2
27,95	3,19	2
28,40	3,14	2

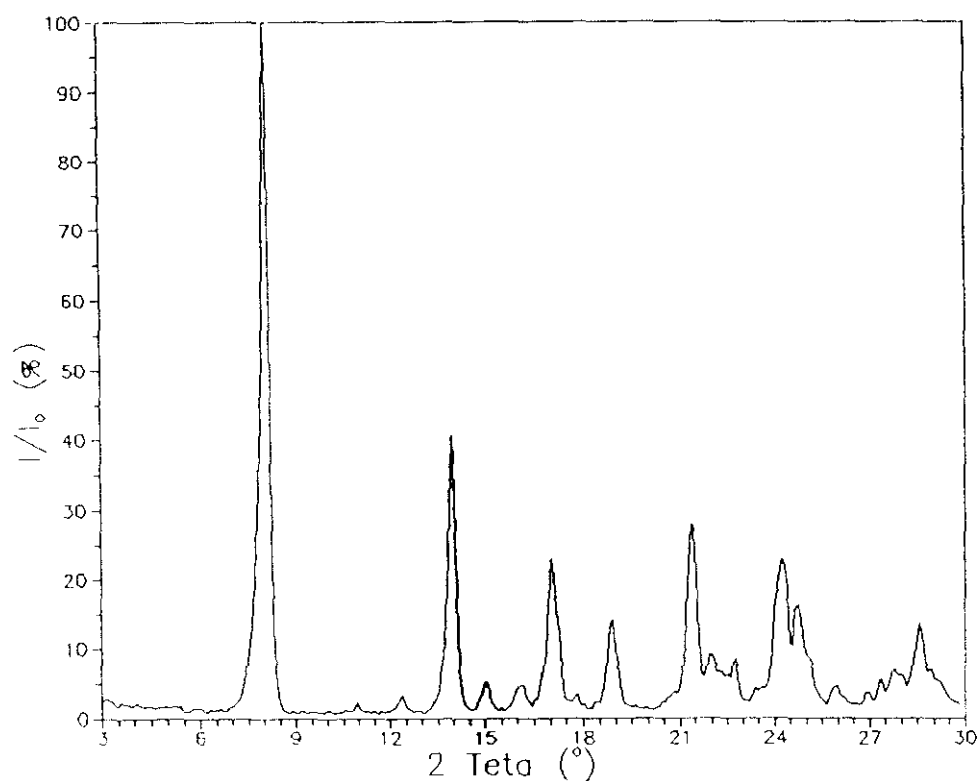


FIGURA 9.10. Difractograma del dihidrogenofosfato de dipropilamina.

TABLA 9.11.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA GIBSITA (*Experimental*)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
18,57	4,77	100
20,55	4,32	30
26,75	3,33	4
26,91	3,31	6
28,03	3,18	6
28,80	3,10	2
33,53	2,67	1
34,03	2,63	1
36,88	2,44	8
37,47	2,40	3
37,85	2,37	11
39,50	2,28	3

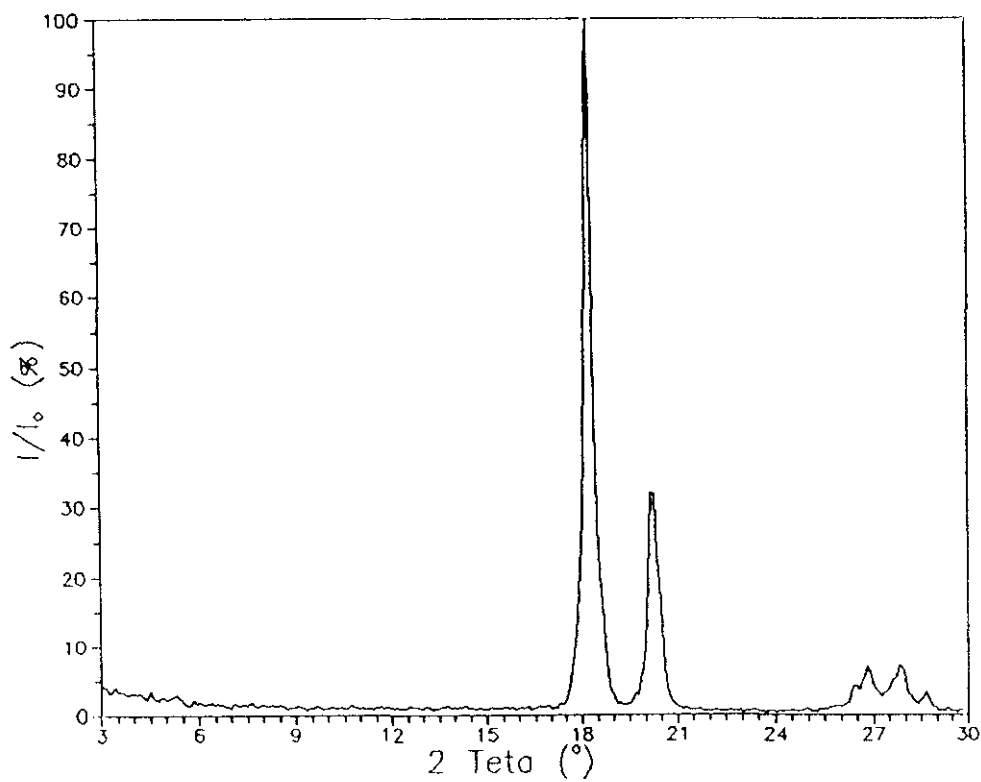


FIGURA 9.11. Difractograma de la gibsita.

TABLA 9.12.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SAPO-5 (Lok y col., 1984)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
7,39	11,95	100
12,89	6,86	11
14,88	5,95	25
19,67	4,51	51
21,08	4,21	67
22,26	3,99	92
24,78	3,59	5
25,80	3,45	37
28,87	3,09	21
29,86	2,99	22
33,53	2,67	5
34,33	2,61	16
36,80	2,44	3
37,60	2,39	9
41,38	2,18	3
42,19	2,14	5
42,82	2,11	3
43,47	2,08	3
44,83	2,02	3
47,57	1,91	8

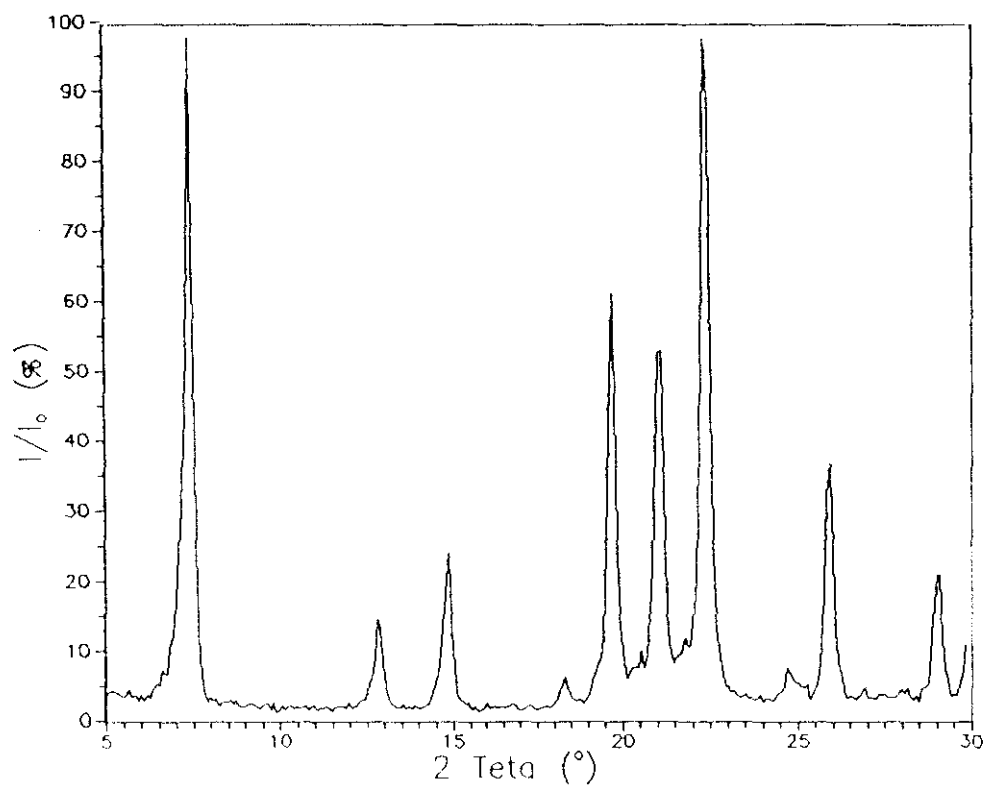


FIGURA 9.12. Difractograma del SAPO-5.

TABLA 9.13.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SAPO-20 (Lok y col., 1984)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
14,10	6,28	39
19,80	4,48	49
22,20	4,00	6
24,30	3,66	100
28,10	3,17	11
31,70	2,82	12
34,70	2,59	16
40,20	2,24	5
42,70	2,12	6
47,50	1,91	6
51,90	1,76	12

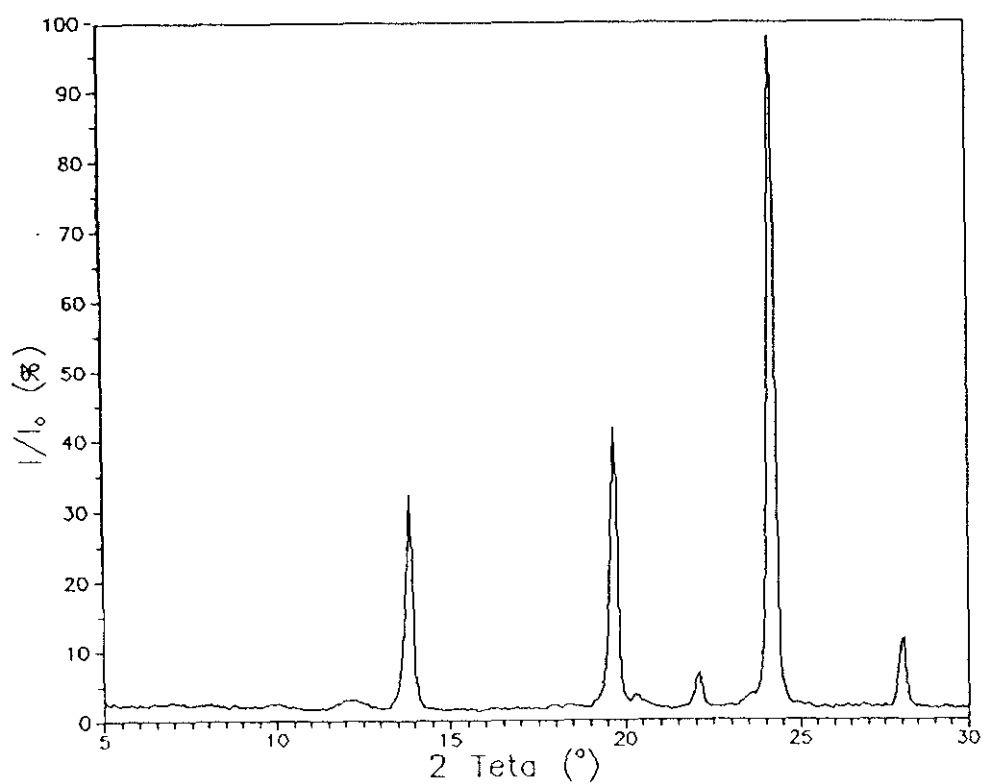


FIGURA 9.13. Difractograma del SAPO-20.

TABLA 9.14.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SAPO-34 (Lok y col., 1984)

2θ (°)	d (Å)	I/I_0 (%)
9,49	9,31	100
12,89	6,86	11
14,05	6,30	10
16,05	5,52	50
17,98	4,93	11
20,59	4,31	73
22,26	3,99	2
23,08	3,85	3
25,21	3,53	14
25,80	3,45	14
27,59	3,23	2
28,31	3,15	1
29,45	3,03	4
30,48	2,93	24
31,14	2,87	18
32,29	2,77	2
33,80	2,65	1
34,33	2,61	4
36,34	2,47	2
38,78	2,32	1

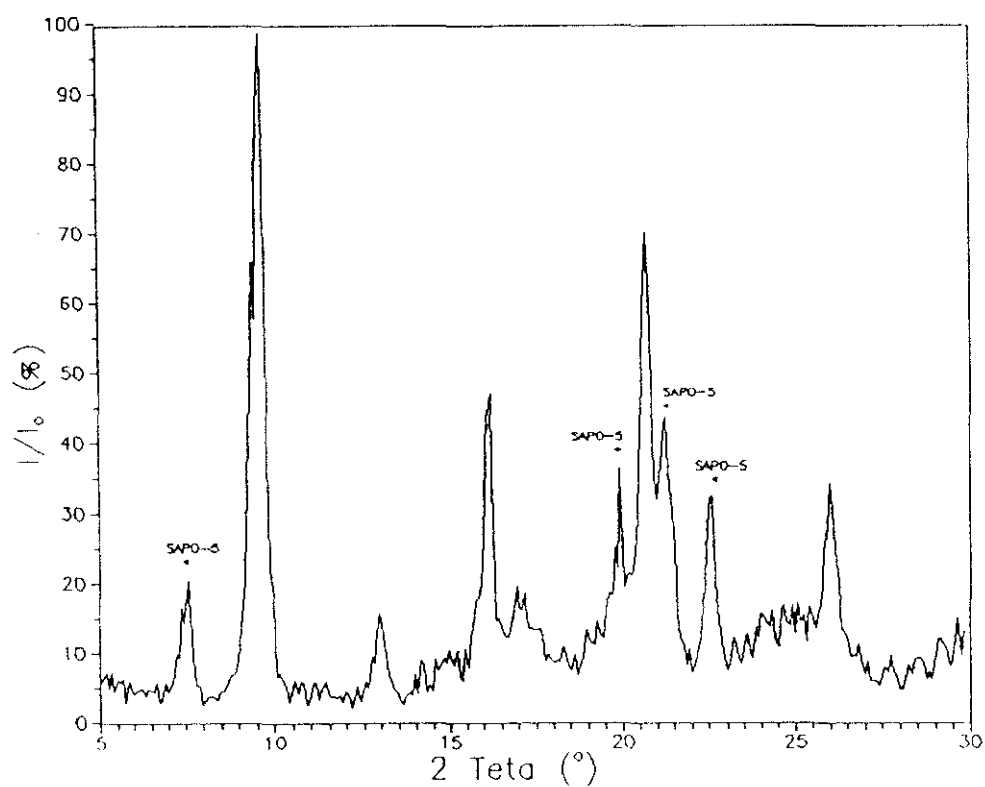


FIGURA 9.14. Difractograma del SAPO-34.

TABLA 9.15.

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL VPI-5 (*Davis y col., 1988*)

2θ ($^{\circ}$)	d ($\text{\AA}$)	I/I_0 (%)
5,38	16,43	100
9,32	9,49	2
10,75	8,23	14
14,26	6,21	6
16,16	5,48	2
18,68	4,75	6
21,76	4,08	20
21,92	4,05	22
22,39	3,97	14
22,56	3,94	15
23,59	3,77	10
24,46	3,64	4
26,12	3,41	2
27,17	3,28	16
28,19	3,17	5
28,96	3,08	7
29,48	3,03	4
30,28	2,95	8
30,88	2,90	5
32,71	2,74	7

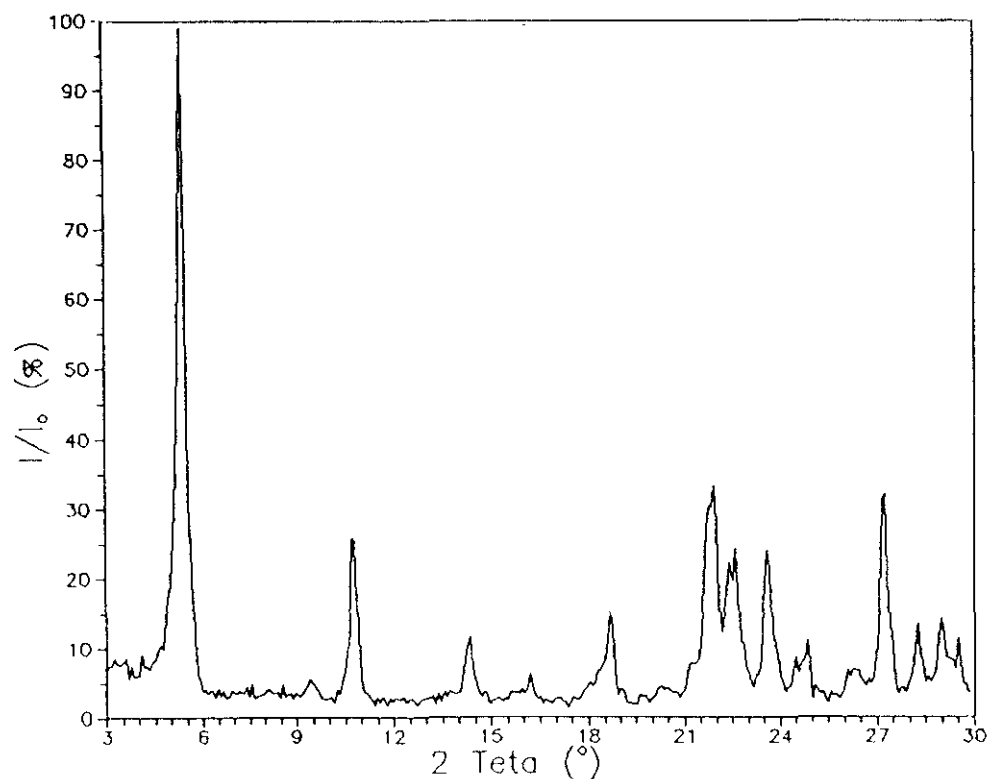


FIGURA 9.15. Difractograma del VPI-5.

CALCULOS

Base de cálculo: 1 mol de la fuente de aluminio = $102 + b \cdot 18$ g

$$\text{Masa } H_3PO_4 \text{ (g)} = X \cdot 2 \cdot 98 / c \quad [9.1]$$

$$\text{Masa Promotor (g)} = Y \cdot r / d \quad [9.2]$$

$$\begin{aligned} \text{Masa } H_2O \text{ (g)} &= Z \cdot 18 - b \cdot 18 - (\text{Masa } H_3PO_4) \cdot \left[(100 - c) / 100 + \right. \\ &\quad \left. (c \cdot 3 \cdot 18) / (2 \cdot 98) \right] = \\ &\quad (Z - b) \cdot 18 - (X \cdot 2 \cdot 98 / c) \cdot \left[(100 - c) / 100 + \right. \\ &\quad \left. (c \cdot 3 \cdot 18) / (2 \cdot 98) \right] \end{aligned} \quad [9.3]$$

$$\text{Masa } SiO_2 \text{ (g)} = W \cdot 60 / e \quad [9.4]$$

La masa del gel final por cada mol de fuente de aluminio será (TOTAL):

$$\begin{aligned} \text{TOTAL} &= \left[\text{Masa fuente de aluminio (g)} \right] + \left[\text{Masa } H_3PO_4 \text{ (g)} \right] + \left[\text{Masa promotor} \right. \\ &\quad \left. \text{(g)} \right] + \left[\text{Masa } H_2O \text{ (g)} \right] + \left[\text{Masa } SiO_2 \text{ (g)} \right] = \\ &\quad (102 + b \cdot 18) + (X \cdot 2 \cdot 98 / c) + (Y \cdot r / d) + (Z - b) \cdot 18 - \\ &\quad (X \cdot 2 \cdot 98 / c) \cdot \left[(100 - c) / 100 + (c \cdot 3 \cdot 18) / (2 \cdot 98) \right] + (W \cdot 60 / e) \end{aligned} \quad [9.5]$$

Finalmente las cantidades que se tomarán para cada uno de los experimentos, con el fin de tener una cierta cantidad de gel final (MASA) serán:

$$g \text{ de fuente de aluminio} = \text{MASA} \cdot (102 + b \cdot 18) / \text{TOTAL} \quad [9.6]$$

$$g \text{ de ácido ortofosfórico} = \text{MASA} \cdot (X \cdot 2 \cdot 98 / c) / \text{TOTAL} \quad [9.7]$$

$$g \text{ de promotor} = \text{MASA} \cdot (Y \cdot r \cdot d) / \text{TOTAL} \quad [9.8]$$

$$\begin{aligned} g \text{ de agua destilada} &= \text{MASA} \cdot \left[(Z - b) \cdot 18 - (X \cdot 2 \cdot 98 / c) \cdot \left[(100 - c) / 100 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. (c \cdot 3 \cdot 18) / (2 \cdot 98) \right] \right] / \text{TOTAL} \end{aligned} \quad [9.9]$$

$$g \text{ de sílice} = \text{MASA} \cdot (W \cdot 60 / e) / \text{TOTAL} \quad [9.10]$$

ABREVIATURAS

b: Moles de H_2O por cada mol de Al_2O_3 en la fuente de aluminio

c: Riqueza del H_3PO_4 (% en peso)
d: Riqueza del promotor (% en peso)
e: Riqueza de la sílice (% en peso)
r: Peso molecular del promotor
TOTAL: Masa total del gel por mol de fuente de aluminio (g/mol)
MASA: Masa del gel a preparar (g)

9.3. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

Durante la optimación de las variables de operación en procesos industriales, así como en las investigaciones de laboratorio, se requiere la determinación de la influencia que una serie de variables independientes o factores ($x_1, x_2, \dots, x_f$) ejercen sobre una o más variables dependientes o respuestas (y), lo que implica la planificación, realización e interpretación de un determinado número de experimentos.

El método clásico de experimentación consiste en fijar y mantener constantes todos los factores menos uno, que se somete a variación con objeto de establecer su efecto sobre la variable respuesta, llevándose a cabo este procedimiento con todas y cada una de las variables dependientes.

En los diseños factoriales de experimentos se selecciona un número fijo de niveles para cada uno de los factores, planificando los experimentos de forma que se realicen todas las combinaciones posibles de dichos niveles. Los resultados experimentales obtenidos se interpretan por métodos estadísticos, lo que permite aumentar la eficacia de la investigación al obtenerse la máxima información sobre el sistema con el mínimo coste y tiempo.

Las ventajas más importante que presentan los diseños factoriales respecto del método clásico son las siguientes:

- El efecto de cada factor se evalúa utilizando los resultados obtenidos en todos los ensayos del diseño, lo que proporciona su influencia media en el intervalo experimental de trabajo.

- Se consigue información sobre la complejidad de las influencias de las variables: lineales o cuadráticas e interacciones existentes entre diferentes factores.

- La valoración estadística de los resultados permite una estimación cuantitativa de la magnitud del error experimental, así como su comparación con los efectos de las variables simples y de las interacciones entre las mismas.

- Se obtiene una correlación matemática entre las variables que hace posible la optimación sin necesidad de un conocimiento profundo de los mecanismos que rigen el proceso o fenómeno en estudio.

Existen diferentes tipos de diseños factoriales, dependiendo de que se trabaje con un sólo factor (unifactoriales) o con varios (polifactoriales), siendo este último caso mucho más frecuente. A su vez, los diseños polifactoriales pueden ser de tres tipos:

- Diseños factoriales puros
- Diseños factoriales fraccionados
- Diseños factoriales compuestos

Los diseños factoriales fraccionados tienen la ventaja de requerir un menor número de experimentos, pero también es menor la fiabilidad de los resultados obtenidos, por lo que se suelen emplear en las primeras etapas de una investigación, a fin de realizar un estudio superficial de un gran número de variables, determinándose cuáles son las más importantes en el fenómeno en estudio (Box y col., 1989). En el presente trabajo, la técnica del diseño factorial se ha aplicado para la optimación de la cristalinidad del tamiz molecular $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sintetizado, para lo cual se ha utilizado un diseño factorial puro, cuya posterior ampliación lo convierte en un diseño factorial compuesto.

En estos tres tipos de diseños factoriales la relación entre la variable respuesta y los factores se formula mediante modelos empíricos basados en funciones polinómicas que se denominan superficies de respuesta (Storch, 1974):

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^F b_i x_i + \sum_{i=1}^F b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^F \sum_{j=1}^F b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^F b_{iii} x_i^3 + \dots \quad [9.11]$$

siendo F el número de factores y b_0 , b_i , b_{ii} , b_{iii} , etc., los diferentes coeficientes del polinomio.

9.3.1. DISEÑOS FACTORIALES PUROS

Cuando se ensayan F factores a j niveles en un diseño factorial puro, el número de experimentos a realizar es:

$$N = j^F \quad [9.12]$$

Los más ampliamente utilizados son aquellos en los que se investiga el efecto de cada factor a dos niveles ($N = 2^F$) ya que, aunque no resultan apropiados para estudiar amplios intervalos de las variables, requieren pocos experimentos. Los niveles superior e inferior del factor x (x_s y x_i , respectivamente) se codifican mediante los indicadores de nivel $+1$ y -1 , delimitando el tamaño de la región experimental. Se denominado X al valor codificado del factor x (entre -1 y $+1$), calculándose mediante la expresión:

$$X = \frac{x - \bar{x}}{(x_s - x_i)/2} \quad [9.13]$$

donde $\bar{x}$ es el valor medio de x_i y x_s .

Los resultados obtenidos en el diseño permiten la estimación de las influencias lineales de cada uno de los factores y de sus interacciones, que pueden ser de primer orden (entre dos factores), de segundo orden (entre tres factores), etc. La existencia de interacción entre dos factores indica que el efecto de cada uno depende de cual sea el valor que tiene el otro factor.

i) *Modelo matemático*

Para el análisis de los resultados del diseño factorial, la variable respuesta se expresa como función de su valor medio en todos los ensayos del diseño ($\bar{y}$) y de las desviaciones respecto del mismo (δy), provocadas por las variaciones de los factores y por la existencia del error experimental:

$$y = \bar{y} + \sum \delta y \quad [9.14]$$

La contribución del factor x a la desviación global se calcula a partir de su influencia sobre la variable respuesta (I_x):

$$\delta y_x = I_x \frac{x - \bar{x}}{x_s - x_i} \quad [9.15]$$

Análogamente, la desviación provocada por la interacción de dos factores, x y z , se calcula como:

$$\delta y_{xz} = I_{xz} \frac{(x - \bar{x}) \cdot (z - \bar{z})}{(x_s - x_i) \cdot (z_s - z_i)} \quad [9.16]$$

Introduciendo estas expresiones en la ecuación [9.14] y teniendo en cuenta el concepto de variable codificada, se llega a la siguiente expresión:

$$y = \bar{y} + \frac{I_x}{2} \cdot X + \frac{I_z}{2} \cdot Z + \dots + \frac{I_{xz}}{2} \cdot XZ + \varepsilon \quad [9.17]$$

siendo ε la contribución del error experimental a la desviación de la respuesta respecto de su valor medio.

ii) *Cálculo de las influencias de factores e interacciones*

En la Tabla 9.16 se han resumido los niveles de los factores correspondientes a los ocho ensayos que componen un diseño factorial puro con tres variables independientes. Aunque en esta tabla los diferentes experimentos se presentan ordenados, esta disposición no coincide con el

orden de experimentación que debe establecerse al azar, con objeto de eliminar una posible dependencia temporal de los resultados obtenidos.

TABLA 9.16.

Diseño factorial puro: tabla de experimentación con tres factores

Nº exp.	X	Z	V
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

La determinación del valor numérico de los efectos de los factores y de sus interacciones a partir de los resultados obtenidos en los experimentos del diseño, puede realizarse siguiendo diferentes métodos: tabla de coeficientes de los contrastes (Davies y col., 1979), algoritmo de Yates (Yates, 1937), por ajuste de la ecuación [9.17] a los datos experimentales, o a partir de la variación media de la respuesta al pasar el factor o interacción de su nivel inferior al superior:

$$I = \frac{\sum y_+ - \sum y_-}{N/2} \quad [9.18]$$

siendo y_+ e y_- , en el caso de la influencia de un sólo factor, los valores de la variable respuesta en los ensayos realizados en los niveles superior (+1) e inferior (-1) del factor codificado, respectivamente. En el caso de la influencia de la interacción de dos factores representan los valores de la variable respuesta para los experimentos en los que el producto de los dos factores individuales codificados sea +1 ó -1.

iii) Pruebas de significación de las influencias

Para analizar los resultados del diseño es necesario discernir entre las influencias reales de los factores sobre la respuesta y las variaciones de la misma atribuibles al error experimental presente en toda investigación. Existen diferentes métodos de significación que permiten una cuantificación del error, para lo cual, y dependiendo del método, puede ser necesaria o no la realización de experimentación adicional.

En el caso de muestras que representan un pequeño porcentaje respecto de la población, como es el caso de los diseño factoriales, uno de los métodos de significación más empleados es el test t de Student (Davies y col., 1979) aplicado a la replicación del punto central del diseño, método que ha sido el seleccionado en el presente trabajo.

A partir de los valores obtenidos de la respuesta en los ensayos de replicación del punto central, la desviación estándar se calcula mediante la ecuación:

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^r \left(y_{i_{pc}} - \bar{y}_{pc} \right)^2}{r - 1} \right]^{(1/2)} \quad [9.19]$$

siendo r el número de replicaciones que, para una correcta estimación de la desviación estándar, ha de ser superior o igual a $N/4$.

A continuación se fija el nivel de confianza, teniendo en cuenta la trascendencia de las conclusiones que se han de obtener, nivel que generalmente es superior al 90%. El valor del parámetro t de Student se puede determinar en tablas a partir del nivel de confianza seleccionado y del número de grados de libertad consumidos en la determinación de la desviación estándar del error ($r - 1$).

El error cuantitativo que afecta a las influencias de los factores e interacciones se calcula como:

$$\frac{t \cdot s}{\sqrt{r}}$$

de forma que un efecto se considera significativa si su valor absoluto es superior a la magnitud del error experimental así obtenido.

iv) Efecto de curvatura

La curvatura del diseño factorial se determina como la diferencia entre el valor medio de la variable respuesta en todos los puntos del diseño ($\bar{y}$) y su valor medio en las replicaciones del punto central ($\bar{y}_{pc}$). De la misma forma que las influencias, la curvatura así estimada está afectada por el error experimental y su intervalo de confianza o efecto de curvatura se obtiene mediante la expresión:

$$t \cdot s \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{r}}$$

Si el valor absoluto de la curvatura es superior a su intervalo de confianza se deduce que la consideración sólo de efectos lineales de las variables no describe adecuadamente el sistema y es necesaria la inclusión como mínimo de términos cuadráticos. La determinación de los parámetros asociados a esos términos en la superficie de respuesta no se puede llevar a cabo únicamente con los experimentos del diseño factorial puro 2^F , sino que se requiere una experimentación adicional aumentando el número de niveles con que se ensaya cada factor por encima de 2. Para ello existen dos alternativas:

- Ampliar el diseño a uno de 3^F experimentos, lo que supone, en el caso de cuatro factores, pasar de 16 experimentos del diseño 2^F a 81.

- completar el diseño 2^F con un diseño en estrella, que requiere la realización de sólo $2 \cdot F$ experimentos adicionales (8 para 4 factores).

9.3.2. DISEÑOS FACTORIALES COMPUESTOS

Están constituidos por un diseño factorial puro más un diseño en estrella. Los experimentos correspondientes a este último se realizan a

distancias $\pm \alpha$ del punto central del diseño a dos niveles, tal y como se recoge en la Tabla 9.17 para el caso de tres factores.

TABLA 9.17.

Diseño factorial en estrella:
tabla de experimentación con tres factores

X	Z	V
$-\alpha$	0	0
$+\alpha$	0	0
0	$-\alpha$	0
0	$+\alpha$	0
0	0	$-\alpha$
0	0	$+\alpha$

El valor de α dimensiona el diseño en estrella y se elige en función del número de factores para que el diseño resultante cumpla la condición de ortogonalidad:

$$\alpha = 2^{(F/4)} \quad [9.20]$$

En este tipo de diseños, la superficie de respuesta incluye, además de términos lineales e interacciones, términos cuadráticos. Los parámetros asociados a cada uno de estos términos se han determinado por ajuste de los valores de la respuesta en todo el diseño a la función polinómica correspondiente, mediante un método de regresión no lineal basado en el algoritmo de Fletcher y Reeves.

Los diseños compuestos permiten obtener ecuaciones matemáticas empíricas que describen con bastante aproximación el comportamiento del sistema dentro del intervalo de trabajo. Por ello, este tipo de diseños se suele utilizar en las etapas finales de una investigación, a fin de buscar las condiciones óptimas de los factores para la variable respuesta elegida.

9.4. MODELO CINETICO

9.4.1. RESOLUCION DEL BALANCE DE POBLACION

La ecuación [6.16] representativa del balance de población en un reactor discontinuo y cuyo gel de reacción no contiene siembra, se deduce mediante la resolución del balance de materia en el sistema:

$$\frac{\delta(nV)}{\delta t} = Q_{a1} \cdot n_1 - Q_{a2} \cdot n_2 - V \cdot \frac{\delta(nQ)}{\delta L} \quad [9.21]$$

siendo:

- n la función densidad de población o número de cristales por unidad de volumen de reacción (L^3) y dimensión característica del cristal (L), [$n \cdot L^{-4}$].
- ndL el número de cristales por unidad de volumen, con tamaños comprendidos entre L y $L+dl$, [$n \cdot L^{-3}$].
- t el tiempo de reacción, [t].
- Q la velocidad de crecimiento lineal, [$L \cdot t^{-1}$].
- Q_a el caudal volumétrico, [$L^3 \cdot t^{-1}$].
- $Q_{a1} \cdot n_1$ el caudal de entrada de cristales de tamaño L , [$n \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}$].
- $Q_{a2} \cdot n_2$ el caudal de salida de cristales de tamaño L , [$n \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}$].
- $\frac{\delta(nV)}{\delta t}$ la variación con el tiempo del número de cristales de tamaño L , [$n \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}$].
- $V \cdot \frac{\delta(nQ)}{\delta L}$ ~~el término de crecimiento de los cristales de tamaño L ,~~ [$n \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}$].

Desarrollando la ecuación [9.21] se obtiene:

$$V \cdot \left[\frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta(nQ)}{\delta L} \right] + n \cdot \frac{\delta V}{\delta t} + Q_{a2} \cdot n_2 - Q_{a1} \cdot n_1 = 0 \quad [9.22]$$

Si el volumen de reacción se mantiene constante y no existe entrada de cristales al reactor, entonces:

$$V \cdot \left[\frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta(nQ)}{\delta L} \right] = -Q_{a2} \cdot n_2 \quad [9.23]$$

$$\frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta(nQ)}{\delta L} = - \frac{n}{\tau} \quad [9.24]$$

siendo τ el tiempo de residencia, $[t]$

Por último, si la velocidad de crecimiento es constante con respecto al tamaño L :

$$\frac{\delta n}{dt} + Q \cdot \frac{\delta n}{dL} = - \frac{n}{\tau} \quad [9.25]$$

que en el caso de un reactor discontinuo ($\tau = \infty$) se transforma en:

$$\frac{\delta n}{dt} + Q \cdot \frac{\delta n}{dL} = 0 \quad [9.26]$$

9.4.2. CALCULO DE LOS MOMENTOS DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE CRISTALES

La resolución de la ecuación diferencial en derivadas parciales del balance de población aplicado a un reactor discontinuo sin siembra inicial de cristales (ecuación [6.16]), se puede realizar generando un conjunto finito de momentos (m_i) de dicho balance de población, definidos de la forma dada en la ecuación [6.20], (Randolph y col., 1962; 1971).

Derivando la ecuación [6.20] respecto del tiempo:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^{\infty} L^i n dL \quad \therefore \quad \frac{dm_i}{dt} = \int_0^{\infty} L^i \frac{\delta n}{\delta t} dL \quad [9.27]$$

La ecuación [9.27] se puede transformar, utilizando el balance de población (ecuación [9.26]) para el caso de un reactor discontinuo ($\tau = \infty$), en:

$$\frac{dm_i}{dt} = - \int_0^{\infty} L^i Q \frac{\delta n}{\delta L} dL \quad [9.28]$$

Si la velocidad de crecimiento (Q) es independiente del tamaño del cristal (L), entonces:

$$\frac{dm_i}{dt} = - Q \int_0^{\infty} L^i \frac{\delta n}{\delta L} dL \quad [9.29]$$

La resolución de la integral de la ecuación [9.28] por partes, conduce a:

$$\frac{dm_i}{dt} = -Q \cdot \left(\left[L^i \cdot n \right]_0^\infty - \int_0^\infty i \cdot \left(L^{i-1} n \right) \cdot dL \right) \quad [9.30]$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -Q \cdot \left[0 - i \cdot m_{i-1} \right]_0^\infty \quad [9.31]$$

$$\frac{dm_i}{dt} = i \cdot Q \cdot m_{i-1} \quad \text{para } i > 0 \quad [9.32]$$

ecuación que representa la ecuación diferencial ordinaria del momento de grado i , fácilmente integrable para la obtención de los i momentos de la distribución de tamaños de los cristales.

9.5. ANALISIS DE REGRESION NO LINEAL. METODO DE FLETCHER Y REEVES

El método de Fletcher y Reeves utilizado para el cálculo de la superficie de respuesta del diseño factorial compuesto en la síntesis de AlPO_4-5 y en el cálculo de los parámetros relativos al modelo cinético de la cristalización de AlPO_4-5 permite determinar numéricamente el óptimo de una función de N variables independientes, utilizando para ello información tanto del valor de la función como del gradiente de la misma. El procedimiento se puede resumir de la forma siguiente:

En cada etapa, a partir de un punto base, se realiza una optimación unidireccional a lo largo de la dirección de búsqueda, obteniendo así un nuevo punto base para la etapa siguiente. En la primera etapa, la dirección de búsqueda coincide con la dirección del gradiente calculado en el punto base, y en las siguientes se toma como dirección de búsqueda una dirección conjugada con las anteriores. Cuando se han realizado $N+1$ etapas se concluye un ciclo, comenzando otro nuevo a partir del punto óptimo de la última etapa. El método se detiene cuando se ha alcanzado la precisión deseada.

En la Figura 9.16 se muestra el diagrama de flujo del método de

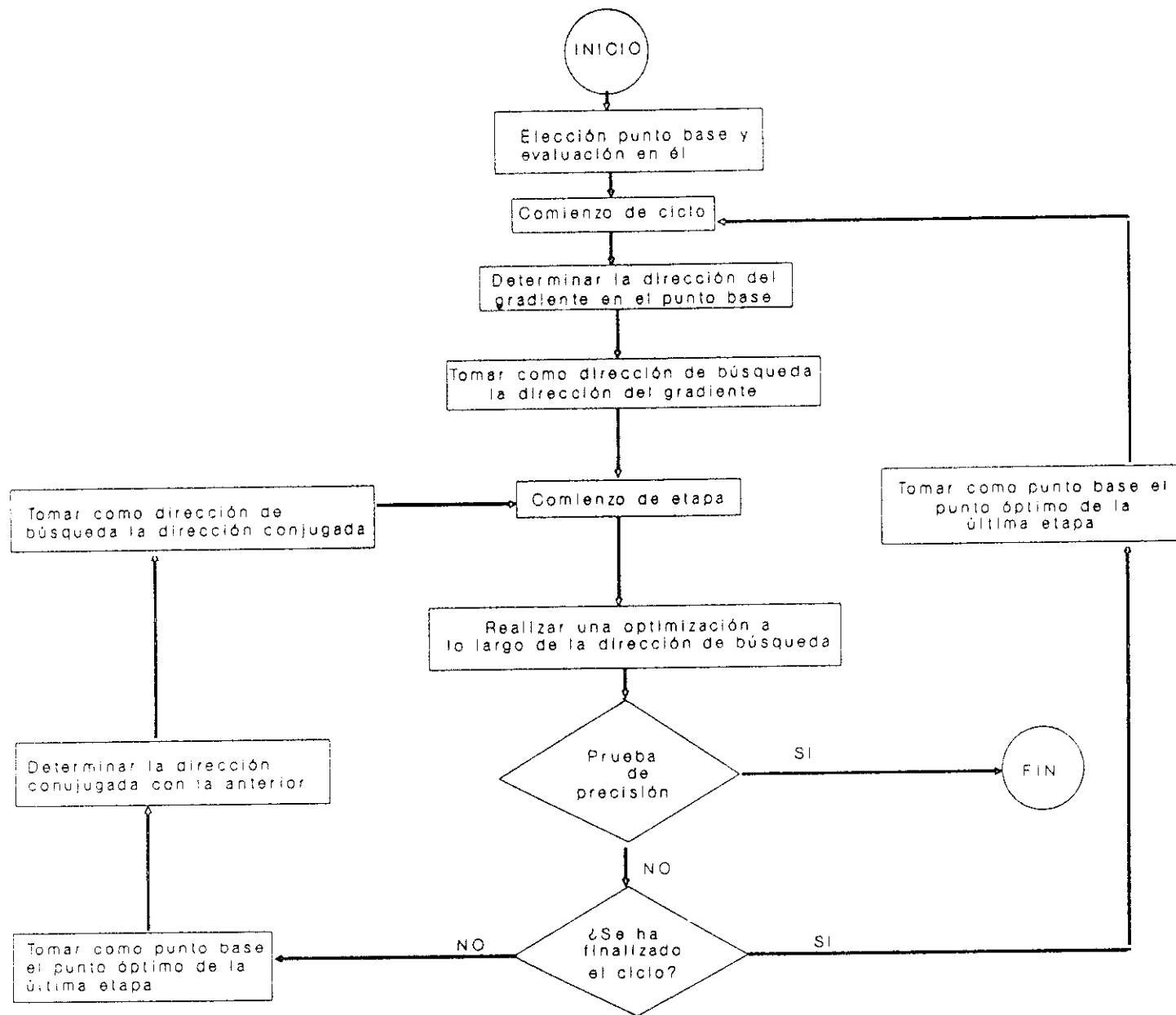


FIGURA 9.16. Diagrama del método de optimización de Fletcher y Reeves.

optimización, donde aparecen reflejadas sus etapas principales.

9.6. TEST CROMATOGRAFICO DE ADSORCION

Cuando en una columna de cromatografía, empaquetada con un adsorbente determinado, se produce una perturbación de tipo impulso en la concentración de una especie adsorbible, la respuesta dinámica obtenida a la salida de la columna, en forma de pico cromatográfico, permite estudiar la cinética y el equilibrio de adsorción para ese sistema de una forma simple y rápida.

En la bibliografía se han desarrollado diferentes modelos matemáticos que permiten estimar los parámetros cinéticos y de equilibrio a partir de las variables características de los picos cromatográficos (Alvarez y col., 1984; Ruthven, 1984; Eic y Ruthven, 1988). El modelo más ampliamente utilizado es el propuesto por Ruthven (1984), basado en el estudio de los momentos primero (μ) y segundo (σ^2) de los picos cromatográficos, relacionados a su vez con el equilibrio de adsorción y la cinética de adsorción, respectivamente:

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} C(t) t \, dt}{\int_0^{\infty} C(t) \, dt} \quad [9.33]$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} C(t) (t - \mu)^2 \, dt}{\int_0^{\infty} C(t) \, dt} \quad [9.34]$$

siendo $C(t)$ la concentración de adsorbato en la corriente gaseosa a la salida de la columna para un tiempo t medido a partir de la señal del impulso (inyección del adsorbato).

Las expresiones que dicho modelo supone para el primer y segundo momentos:

$$\mu = \frac{L}{v} \cdot \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot K \right] \quad [9.35]$$

$$\alpha = \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} = \frac{D_L}{v^2} + \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \cdot \left(\frac{R_p}{3 \cdot k_f} + \frac{R_p^2}{15 \cdot \varepsilon_p \cdot D_p} + \frac{r_c^2}{15 \cdot K \cdot D_c} \right) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot K} \right)^{-2} \quad [9.36]$$

donde:

- L: Longitud del lecho
- v: Velocidad intersticial del gas $\left(v = \frac{Q_{He} \cdot T_a}{S \cdot \varepsilon \cdot T_{amb}} \right)$
- Q_{He} : Caudal volumétrico de gas portador (Helio)
- S: Sección transversal de la columna
- ε : Porosidad del lecho
- T_a : Temperatura de adsorción (K)
- T_{amb} : Temperatura ambiente (K)
- K: Constante adimensional de equilibrio de adsorción, basada en la concentración de adsorbato en la partícula
- D_L : Coeficiente de dispersión axial
- R_p : Radio de las partículas
- k_f : Coeficiente de transferencia de materia en la película externa
- ε_p : Porosidad de la partícula de adsorbente
- D_p : Coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en los macroporos
- r_c : Radio de los cristales o micropartículas
- D_c : Coeficiente de difusión efectivo del adsorbato en los microporos

incluyen términos de dispersión axial, resistencia de la película externa, difusión en los macroporos y difusión en los microporos, y se han deducido suponiendo adsorción reversible, velocidad de la etapa de adsorción muy inferior a la velocidad de la etapa de transferencia de materia, isoterma de adsorción lineal y valores pequeños del número de Reynolds.

Si la velocidad de transporte del adsorbato en los microporos del adsorbente es muy pequeña, esta etapa controla la velocidad global del proceso y la ecuación [9.36] se simplifica a:

$$\alpha = \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} = \frac{D_L}{v^2} + \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \cdot \left(\frac{r_c^2}{15 \cdot K \cdot D_c} \right) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot K} \right)^{-2} \quad [9.37]$$

y si la especie está fuertemente adsorbida, equivalente a valores de K elevados:

$$\alpha = \frac{\sigma^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{L}{v} = \frac{D_L}{v^2} + \left(\frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) \cdot \left(\frac{r_c^2}{15 \cdot K \cdot D_c} \right) \quad [9.38]$$

La variación del primer momento (μ) respecto de la inversa de la velocidad intersticial del gas (ecuación [9.35]) es una línea recta que pasa por el origen, de cuya pendiente puede calcularse la constante adimensional de equilibrio de adsorción (K), función de la temperatura y que está directamente relacionada con la capacidad de adsorción del tamiz molecular.

Asimismo, de la variación lineal del parámetro α respecto de $1/v^2$ (ecuación [9.37]) puede determinarse el coeficiente de dispersión axial D_L , a partir de la pendiente de dicha recta, y la constante de tiempo difusional (D_c/r_c^2) de la ordenada en el origen. Si el adsorbente se utiliza en polvo y posee un radio de cristal (r_c) uniforme, se puede determinar D_c a partir del valor calculado de D_c/r_c^2 .

9.6.1. DESARROLLO DEL TEST CROMATOGRÁFICO DE ADSORCIÓN

i) Procedimiento operativo

Para realizar el test cromatográfico de adsorción (TCA), se incorpora a un cromatógrafo de gases una columna de acero inoxidable rellena del tamiz que se va a analizar, haciendo uso de ella como si se tratase de una columna de cromatografía.

A través de la columna se hace circular un caudal de gas portador (helio) Q_{He} y en un momento dado se realiza una inyección del adsorbato y se espera a obtener el pico cromatográfico correspondiente. A partir de los puntos que constituyen la respuesta se calcula el primer momento o tiempo medio de residencia (μ) y el momento de segundo orden (σ^2).

Series de experimento, haciendo variar el caudal de gas portador Q_{He} , permiten obtener trios de valores μ , σ^2 , Q_{He} , que introducidos en un modelo matemático (ecuaciones [9.35] y [9.37]), conducen al cálculo de la constante de tiempo difusional, D_c/r_c^2 (min^{-1}) y de la constante de equilibrio lineal de adsorción, K (adimensional), que caracterizan la velocidad de difusión del adsorbato en el interior de los poros y la capacidad de adsorción de equilibrio, respectivamente.

ii) Condiciones de operación

Las condiciones en las que se ha llevado a cabo el test cromatográfico de adsorción (TCA) son las siguientes:

- Portador:

Gas: Helio

Caudal volumétrico: 5 - 90 cm^3/min

- Columna:

Material: acero inoxidable

Longitud: 90 mm

Diámetro nominal: 1/4 "

Diámetro interno: 4,9 mm

- Adsorbente:

Porosidad del lecho: 0,56

- Análisis:

Cromatógrafo de gases: Hewlett-Packard modelo 5700A

Tipo de detector: Conductividad térmica (TCD)

Temperatura del inyector: 250°C

Temperatura del detector: 300°C en TCA sobre AlPO_4 -5
350°C en TCA sobre SAPO-5

Temperatura del horno: Variable según el adsorbato utilizado

Sensibilidad: 5

Atenuación: 8

Area mínima: 1000

Previamente a la realización de cada uno de los TCA, la muestra se somete a desgasificación en la misma columna cromatográfica a 300°C haciendo pasar un caudal volumétrico de helio de 30 cm³/min durante 16 horas.

En estas condiciones de operación se cumplen las hipótesis del modelo propuesto y fueron seleccionadas en una serie de ensayos previos con cada uno de los adsorbatos y adsorbentes utilizados:

- *Temperatura*

La temperatura de realización del TCA con cada adsorbato y adsorbente se ha seleccionado teniendo en cuenta el efecto de esta variable sobre la altura, anchura y tiempo de retención de los picos cromatográficos.

- *Reversibilidad de la adsorción*

Mediante inyecciones sucesivas del mismo volumen de adsorbato, manteniendo constantes todas las condiciones de realización del TCA se ha comprobado que tanto el tiempo de retención como el área del pico obtenido varían ligeramente y de forma aleatoria respecto a un valor medio. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción se mantiene constante a lo largo del tiempo, pudiéndose considerar que la adsorción es reversible.

- *Linearidad de la isoterma*

Se comprobó realizando inyecciones sucesivas de diferentes volúmenes de adsorbato a la misma temperatura y caudal de gas portador. Si el primer momento del pico cromatográfico (μ) es constante con el volumen de adsorbato pinchado, la isoterma de adsorción es lineal (K constante), y se podrá aplicar la ecuación [9.35] del modelo utilizado.

Dicha comprobación ha de realizarse a la más baja temperatura de trabajo y el más alto caudal de gas portador, pues es en estas condiciones donde el margen de concentraciones en el que la isoterma es lineal, es más pequeño.

- Relación lineal $\alpha \propto 1/v^2$

Se realizan inyecciones sucesivas del mismo volumen de adsorbato a la misma temperatura para caudales diferentes de gas portador y se comprueba la zona de trabajo donde existe una relación lineal entre α y $1/v^2$, o lo que es lo mismo, el caudal de gas portador por debajo del cual la relación es lineal, para que pueda ser aplicable la ecuación [9.37] del modelo.

iii) Error experimental

Con el fin de determinar el error experimental en el cálculo de la constante de equilibrio de adsorción (K) y constante de tiempo difusional (D_c/r_c^2) se repitió el TCA para el n-butano sobre AlPO_4 -5 a 150°C , obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 9.18.

TABLA 9.18.

Determinación del error experimental

	K_c (adim)	D_c/r_c^2 (min^{-1})
	187,73	0,24138
	194,86	0,26933
	198,32	0,19852
VALORES MEDIOS	193,64	0,23641
DESVIACION TIPICA	5,40	0,03566
ERROR MEDIO (%)	2,03	10,69

Como puede observarse, el mayor error se comete en la deducción de la constante de tiempo difusional, D_c/r_c^2 , debido a la forma de los picos cromatográficos obtenidos en este estudio, que presentan una apreciable cola en todos los casos (Figuras 9.17.a y b). Dicha forma puede deberse, en principio, a un proceso de desorción diferente al de adsorción y/o a la existencia de dispersión axial del adsorbato en el sistema experimental utilizado.

La existencia de ciclos de histéresis en los procesos de adsorción/desorción de diferentes moléculas sobre $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ha sido puesta de manifiesto con anterioridad por diferentes autores (Thamm y col., 1986; Lohse y col., 1986) y se debe tanto a la fuerte interacción adsorbato-adsorbente, como a la existencia de condensación capilar en la estructura secundaria de poros del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Por otro lado, sólo en aquellos experimentos en los que $Pe = \frac{v \cdot L}{D_L} < 40$, la presencia de una cierta dispersión axial pudo influir sobre los valores de las constantes de tiempo difusionales calculadas (Raghavan y col., 1983). Pese a todo, el error cometido en la determinación de este parámetro es relativamente bajo (<11%).

iv) Desactivación del tamiz durante el test cromatográfico de adsorción

a) $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Una vez realizado el TCA de todos los adsorbatos analizados, la muestra del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ utilizado fue sometido a análisis de DRX y SEM, así como a análisis termogravimétricos. Mediante este estudio se pudo constatar que el adsorbente no había perdido cristalinidad ni habían aparecido otras fases cristalinas por transformación del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Sin embargo en el análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de aire se apreciaron las pérdidas de masa presentadas en la Tabla 9.19, comparadas con las de la misma muestra antes de realizar el test cromatográfico de adsorción.

En el intervalo de 25 a 100°C aumenta considerablemente la pérdida de masa debida a la eliminación de algunas deposiciones carbonosas superficiales y volátiles que se forman durante el TCA por un fenómeno de coquización que son eliminadas al calentar en atmósfera de aire por debajo de 100°C. Por encima de 100°C no existe una mayor pérdida de masa respecto al $\text{AlPO}_4\text{-5}$ virgen, lo que indica que no existen deposiciones carbonosas más pesadas, que provoquen una desactivación del tamiz durante la realización del test y que pudieran afectar a los resultados.

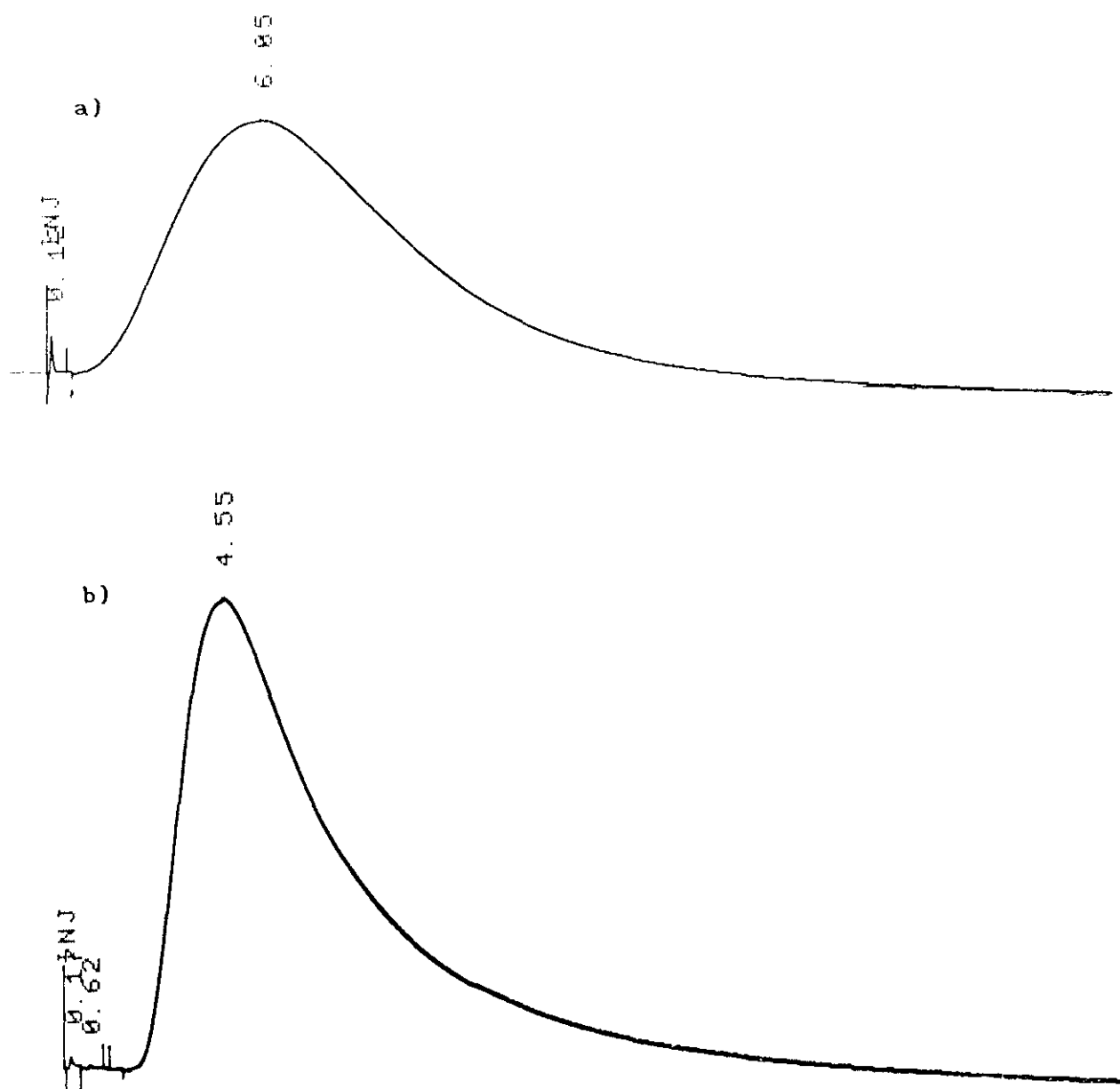


FIGURA 9.17. Test cromatográfico de adsorción.

a) Pico cromatográfico sobre AlPO_4-5 .

b) Pico cromatográfico sobre $\text{SAPO}-5$.

TABLA 9.19.

AlPO₄-5. Análisis termogravimétricos tras TCA

ATMOSFERA: Aire

RAMPA: 10°C/min desde 25°C a 700°C

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		PERDIDA DE MASA (%)	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	AlPO ₄ -5	AlPO ₄ -5 tras TCA
25	100	8,19	14,29
100	700	2,98	2,70

b) SAPO-5

Una vez realizado el TCA de todos los adsorbatos utilizados, los tamices SAPO-5 utilizados fueron sometido a análisis de DRX y SEM, así como a análisis termogravimétricos. Mediante ellos se pudo constatar que el adsorbente no había perdido cristalinidad ni habían aparecido otras fases sólidas cristalinas. En el análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de aire sobre una muestra de SAPO-5 utilizada en sucesivos TCA, se apreciaron las pérdidas de masa presentadas en la Tabla 9.20, en la que se han incluido las de la misma muestra antes de realizar el test cromatográfico de adsorción, con fines comparativos.

En el tamiz utilizado en sucesivos TCA se observa una mayor pérdida de masa tanto en el intervalo de 25 a 150°C, como en el de 150 a 700°C, debido a las deposiciones carbonosas formadas por craqueo de los adsorbatos a las temperaturas de trabajo, que provocan su desactivación.

Como comprobación de la deposición de residuos carbonosos sobre la muestra de SAPO-5 no renovada, se procedió a realizar un microanálisis cualitativo de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (Figura 9.18), apreciándose la presencia de carbono en la composición de

los cristales del SAPO-5 tras su utilización en el TCA. Por esta razón se utilizó siempre una muestra virgen con cada adsorbato a cada temperatura.

TABLA 9.20.

SAPO-5. Análisis termogravimétricos tras TCA

ATMOSFERA: Aire

RAMPA: 10°C/min desde 25°C a 700°C

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)		PERDIDA DE MASA (%)	
TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. FINAL (°C)	SAPO-5	SAPO-5 no renov. tras TCA
25	150	3,91	6,57
150	700	1,89	3,06

9.6.2. CALCULO DE LA ENTALPIA DE ADSORCION

Una vez determinados los valores de las constantes de equilibrio de adsorción para cada temperatura, es posible calcular la entalpía de adsorción de un adsorbato sobre un determinado adsorbente en el intervalo de condiciones de operación estudiado. Para ello puede utilizarse la ecuación de Van't Hoff (ecuación [9.39]) (Alvarez y col., 1984).

$$K = K_0 \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) \quad [9.39]$$

según la cual existe una relación lineal entre $\ln K$ y $1/T$ de pendiente $-\Delta H/R$, siendo:

- K: Constante de equilibrio de adsorción
- T: Temperatura de adsorción (K)
- $(-\Delta H)$: Entalpía de adsorción
- R: Constante universal de los gases ideales

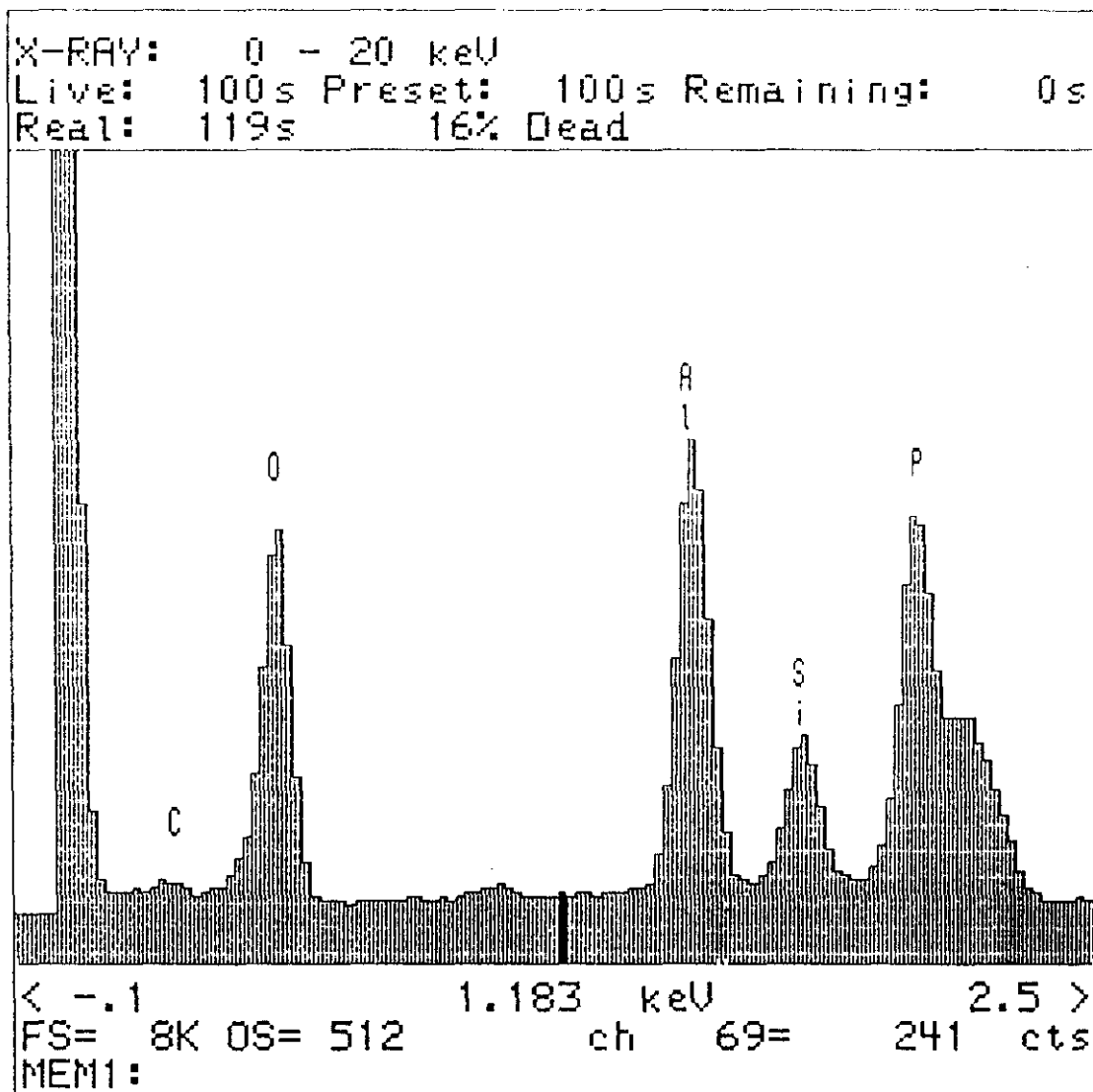


FIGURA 9.18. Test cromatográfico de adsorción.
Análisis del SAPO-5 tras el TCA.

10. BIBLIOGRAFIA

- ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKY, W.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, 24, 501-507.
- ALVAREZ, J.R.; CUELLAR, J.; MARQUEZ, M.C.; Anales de Quím., 1984, 80, 732-740.
- ANNEN, M.J.; YOUNG, D.; DAVIS, M.E.; CAVIN, O.B.; HUBBARD, C.R.; J. Phys. Chem., 1991, 95, 1380-1383.
- ARGAUER, R.J.; LANDOLT, G.R.; U.S. Patent 3.702.886, 1972.
- BARRER, R.M.; Trans. Faraday Soc., 1941, 37, 590-599.
- BARRER, R.M.; Zeolites, 1981, 1, 130.
- BARRER, R.M.; "Hydrothermal chemistry of Zeolites", 1982, Academic Press, New York.
- BELLAMY, L.J.; Spectrochimia Acta, 1966, 22, 525-533.
- BENNETT, J.M.; COHEN, J.P.; FLANIGEN, E.M.; PLUTH, J.J.; SMITH, J.V.; American Chem. Soc., 1983, 109-118.
- BENNETT, J.M. y col.; Zeolites, 1986, 6, 349-360.
- BOX, G.E.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S.; "Estadística para investigadores", 1989, Reverté, Barcelona.
- BRECK, D.W.; EVERSOLE, W.G.; MILTON, R.M.; REED, T.B.; THOMAS, T.L., J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5963.
- BRECK, D.W.; U.S. Patent 3.130.007, 1964.
- BRECK, D.W.; "Zeolite molecular sieves", 1974, Wiley, New York.
- CALLEJA, G.; DE LUCAS, A.; VAN GRIEKEN, R.; Appl. Catal., 1991, 61, 11-29.
- COSTA, E.; SOTELO, J.L.; GUTIERREZ, M.L.; UGUINA, M.A.; Anales de Quím., 1979, 75, 96.
- COSTA, E.; GUTIERREZ, M.L.; UGUINA, M.A.; Anales de Quím., 1980(a), 76, 276.
- COSTA, E.; SOTELO, J.L.; GUTIERREZ, M.L.; UGUINA, M.A.; Anales de Quím., 1980(b), 76, 282.

- COSTA, E.; UGUINA, M.A.; DE LUCAS, A.; BLANES, J.; J. Catal., 1987, 107, 317-324.
- COSTA, E.; DE LUCAS, A.; UGUINA, M.A.; RUIZ, J.C.; Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, 1291-1296.
- CHAO, K.J.; TAN, T.G.; CHEN, M.S.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1981, 77, 547.
- CHIANG, A.S.; LEE, C.; CHANG, Z.; Zeolites, 1991, 11, 380-386.
- CHOUDHARY, V.S. y col.; J. Catal., 1987, 103, 115-125.
- CHOUDHARY, V.R.; AKOLEKAR, D.B.; SINGH, A.P.; SANSARE, S.D.; J. Catal., 1988, 111, 23-40.
- CHOUDHARY, V.R.; AKOLEKAR, D.B.; SINGH, A.P.; SANSARE, S.D.; J. Catal., 1988, 111, 254-263.
- DAVIES, O.L.; BOX, E.P.; CONNOR, L.R.; COUSINS, W.R.; HIMSWORTH, F.R.; SILLITO, G.P.; *"Design and analysis of Industrial experiments"*, 1979, O.L. Davis, Londres.
- DAVIS, M.E.; GARCES, J.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; U.S. Patent PCT/US/88/02910, 1988.
- DAVIS, M.E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C.; Zeolites, 1988, 8, 362-366.
- DAVIS, M.E.; MONTES, C.; GARCES, J.M.; American Chem. Soc. Symp. Ser., 1989, 398, 291-334.
- DAVIS, M.E.; MONTES, C.; HATHAWAY, P.E.; ARHANCET, J.P.; HASHA, D.E.; GARCES, J.M.; J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1989, 111, 3919-3924.
- DE LUCAS, A.; UGUINA, M.A.; COVIAN, I.; RODRIGUEZ, L.; Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 2134-2140.
- DEROUANE, E.G. y col.; U.S. Patent 4.647.442, 1987.
- DIETZEL, A.; POEGEL, H.J.; Die Naturwissenschaften, 1953, 40, 604.
- D'YVOIRE, F.; Bull. Soc. Chem. France, 1961, 1762-1776.
- DZWIGAJ, S.; BRIEND, M.; SHIKHOESLAMI, A.; PELTRE, M.J.; BARTHOMEUF, D.; Zeolites, 1990, 10, 157-162.
- EIC, M.; RUTHVEN, D.M.; Zeolites, 1988, 8, 1, 40.
- ENDOH, A.; MIZOE, K.; TSUTSUMI, K.; TAKAISHI, T.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1989, 85, 6, 1327-1335.
- FLANIGEN, E.M.; LOK, B.M.; PATTON, R.L.; WILSON, S.T.; Pure and Appl. Chem., 1986, 58, 10, 1351-1358.
- FLANIGEN, E.M.; *"Report at International Symposium on innovations in zeolite material science"*, 1987, Nieuwpoort, Belgium.

- FLETCHER, R.; REEVES, R.M.; Computer Journal, 1964, 7, 149.
- GARSIDE, J.; DAVEY, R.J.; Chem. Eng. Commun., 1980, 4, 393.
- GROSE, R.W.; FLANIGEN, R.M.; U.S. Patent 4.061.724, 1977.
- HALIK, C.; LERCHER, J.A.; MAYER, H.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1988, 84, 12, 4457-4469.
- HALIK, C.; CHAUDHARI, S.N.; LERCHER, J.A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1989, 3879-3890.
- HAMPSON, B.; LEACH, H.F.; LOWE, B.M.; WILLIAMS, C.; Zeolites, 1989, 9, 521-525.
- HASHA, D.; SIERRA, L.; SALDARRIAGA, C.; HATHAWAY, P.E.; COX, D.F.; DAVIS, M.E.; J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 2127-2135.
- HEDGE, S.G.; RATSANAMY, P.; KUSTOV, L.M.; KAZANSKY, V.B.; Zeolites, 1988, 8, 137-141.
- HERNANDO, P.J.; *"Síntesis del aluminofosfato tipo VPI-5"*, Tesina de licenciatura, 1991, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid.
- HOLDERICH, W.; HESSE, M.; NAUMANN, F.; Angew. Chem. Int. Ed. End., 1988, 27, 226-245.
- HONGYUAN, L.; Cuihua Xuebao, 1987, 8, 1, 103-107.
- JAHN, E. y col.; Zeolites, 1989, 9, 177-181.
- KACIREK, H.; LECHERT, H.; J. Phys. Chem., 1976, 80, 129.
- KAZANSKY, V.B.; KUSTOV, L.M.; BOROVKOV, V.Y.; Zeolites, 1983, 3, 77.
- KERR, G.T.; J. Phys. Chem., 1966, 70, 1047.
- KRISHNA, A.S.; HSIEH, C.R.; ENGLISH, A.R.; PECORARO, T.A.; KUEHLER, C.W.; Hydrocarbon processing, 1991, 59-66.
- LIU, S.L.; Chem. Eng. Sci., 1969, 24, 57.
- LIU, C.Y.; TSEUI, H.S.; YOUNGQUIST, G.R.; AIChE Symp. Ser., 1971, 43, 67.
- LOHSE, U.; NOACK, M.; JAHN, E.; Adsorpt. Sci. Technol., 1986, 3, 19-24.
- LOK, B.M.; CANNAN, T.R.; MESSINA, C.A.; Zeolites, 1983, 3, 282-291.
- LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; PATTON, R.L.; GAJEK, R.T.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M.; J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6092-6093.
- LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; PATTON, R.L.; GAJEK, R.T.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M.; U.S. Patent 4.440.871, 1984.
- MAISTRIAU, L.; GABELICA, Z.; DEROUANE, E.G.; VOGT, E.T.; VAN OENE, J.; Zeolites, 1991, 11, 583-592.
- MARTINEZ, A.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M.C.; Ingeniería Química, 1984, 200, 391-395.

- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; *"Unit operations of chemical engineering"*, 1976, McGraw Hill, New York.
- McCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C.; JAHN, E.; BÜLOW, M.; *Zeolites*, 1991, 11, 308-313.
- MEINHOLD, R.H.; TAPP, N.J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 219-220.
- MEINHOLD, R.H.; TAPP, N.J.; *Zeolites*, 1991, 11, 401-408.
- MEISE, W.; SCHWOCHOW, F.E.; *Americal Chem. Soc.*, 1973, 121, 169.
- MELSON, G.A.; CRAWFORD, J.E.; CRITES, J.W.; MBADCAM, K.J.; STENCEL, J.M.; RAO, W.S.; *A.C.S. Symp. Ser.*, 1983, 395-408.
- MILTON, R.M.; U.S. Patent 2.882.243, 1959.
- MUÑOZ, J.M.; *"Síntesis del aluminofosfato tipo $AlPO_4-20$ "*, Tesina de licenciatura, 1992, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid.
- OJO, A.F.; McCUSKER, L.B.; *Zeolites*, 1991, 11, 460-465.
- PELLET, R.J.; LONG, G.N.; RABO, J.A.; *New developments in zeolite science and technology. Proc. 7th Int. zeolite Conf., Tokyo, 1986*, 843-849, Murakami, Y. y col. editores, Elsevier, Amsterdam.
- PYKE, D.R.; WHITNEY, P.; HOUGHTON, H.; *Appl. Catal.*, 1985, 18, 173-190.
- QINHUA, X.; AIZHEN, Y.; SHULIN, B.; KAIJUN, X.; *New Developments in zeolite science and technology. Proc. 7th Int. zeolite Conf., Tokyo, 1986*, 835-842, Murakami, Y. y col. editores, Elsevier, Amsterdam.
- RAGHAVAN, N.S.; RUTHVEN, D.M.; *AIChE J.*, 1983, 29, 6, 922-925.
- RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A.; *AIChE J.*, 1962, 8, 639.
- RANDOLPH, A.D.; LARSON, M.A.; *"Theory of particulate processes"*, 1971, Academic Press. New York.
- RICHARDSON, J.W.; PLUTH, J.J.; SMITH, J.V.; *Acta Cryst.*, 1987, C43, 1469-1472.
- RIEKERT, L.; *Adv. Catal.*, 1970, 21, 281-321.
- RUDOLF, P.R.; CROWDER, C.E.; *Zeolites*, 1990, 10, 163-168.
- RUTHVEN, T.H.; *"Principles of adsorption and adsorption process"*, 1984, Wiley Interscience, New York.
- SAN MARTIN, C.J.; *"Hidrogenación selectiva de monóxido de carbono sobre catalizadores bifuncionales Fe/HZSM-5: Selección del método de preparación"*, Tesina de Licenciatura, 1991, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid.
- SAND, L.B.; U.S. Patent 3.436.174, 1969.
- SATTERFIELD, C.N.; *"Mass transfer in heterogeneous catalysis"*, Dept. of

- Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
- SHANNON, R.D.; Acta Cryst., 1976, A32, 751-762.
 - SMITH, J.V.; DYTRICH, W.J.; Nature, 1984, 309, 607-608.
 - SMITH, J.V.; Chem. Rev., 1988, 88, 149-182.
 - STORCH, J.M.; Rev. Quím. Ind., 1974, 7, 399.
 - SZOSTAK, R.; "Molecular sieves. Principles of synthesis and identification", 1989, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York.
 - TAPP, N.J.; MILESTONE, N.B.; BIBBY, D.M.; Zeolites, 1988, 8, 183-188.
 - THAMM, H.; STACH, H.; JAHN, E.; FAHLKE, B.; Adsorption Science and Technol., 1986, 3, 217-220.
 - THOMPSON, R.W.; Chem. Eng. Commun., 1980, 4, 127.
 - THOMPSON, R.W.; HULER, M.J.; J. Crystal Growth, 1982, 56, 711.
 - THOMPSON, R.W.; YING, T.C.; Zeolites, 1984, 4, 353-360.
 - THOMPSON, R.W.; DYER, A.; Zeolites, 1985, 5, 202-210.
 - THOMPSON, R.W.; DYER, A.; Zeolites, 1985, 5, 292-301.
 - VAN GRIEKEN, R.; PEÑA, J.L.; DE LUCAS, A.; CALLEJA, G.; ROJO, M.L.; FIERRO, J.L.; Catal. Letters, 1991, 8, 335-344.
 - VILLASEÑOR, J.; "Influencia de la adición de promotores metálicos a catalizadores bifuncionales Fe/HZSM-5 para la hidrogenación selectiva de monóxido de carbono", Tesina de licenciatura, 1991, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid.
 - WADLINGER, R.L.; KERR, G.T.; ROSINSKI, E.J.; U.S. Patent 3.308.069, 1967.
 - WILSON, S.T.; LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M.; J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 1146-1147.
 - WILSON, S.T.; LOK, B.M.; FLANIGEN, E.M.; U.S. Patent 4.310.440, 1982.
 - WILSON, S.T. y col.; A.C.S. Symp. Ser., 1983, 218, 79-103.
 - WILSON, S.T.; FLANIGEN, E.M.; Eur. Patent Appl. 132.708, 1985.
 - WILSON, S.T.; OAK, S.; FLANIGEN, E.M.; U.S. Patent 4.567.029, 1986.
 - XIAO, J.; "Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites", 1990, Ph. D. Thesis, Dpt. of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
 - XIAO, J.; WEI, J.; Chem. Eng. Sci., 1992, 47, 5, 1123-1141.
 - XIAO, J.; WEI, J.; Chem. Eng. Sci., 1992, 47, 5, 1143-1159.
 - YANG, S.M. y col.; J. of Chin. Chem. Soc., 1988, 35, 141-146.
 - YATES, F.; "Design and analysis of Factorial Experiments", 1937, Imperial Bureau of science, London.

- ZHDANOV, S.P.; American Chem. Soc., 1971, 101, 90.