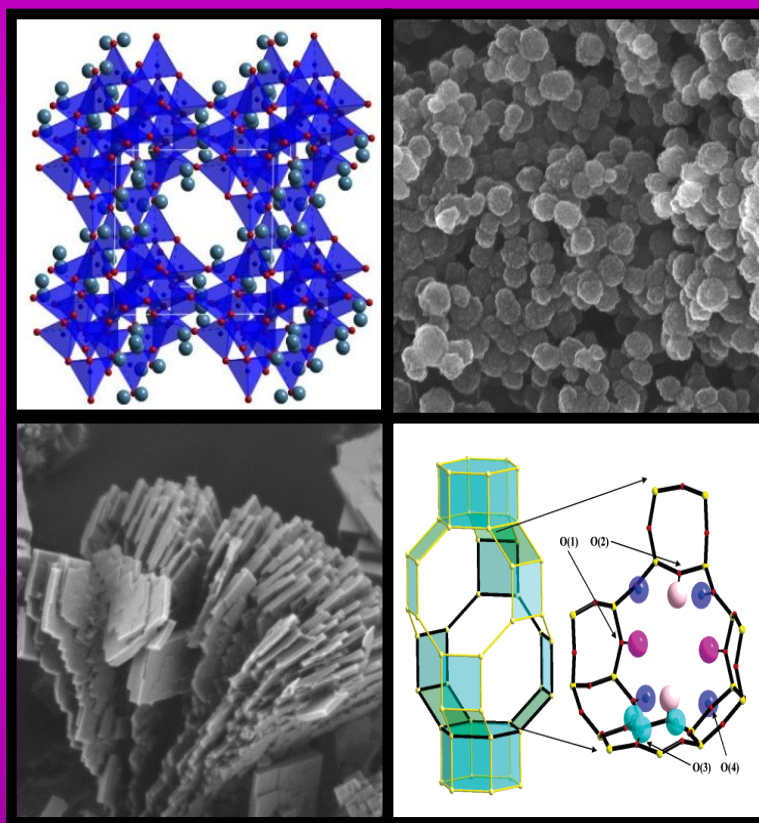


SÍNTESIS DE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA EL PROCESO MTO DE CONVERSIÓN DE METANOL EN OLEFINAS

TERESA ÁLVARO MUÑOZ



TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química-Física Aplicada

**Síntesis de catalizadores sólidos ácidos para el
proceso MTO de conversión de metanol en
olefinas**

Teresa Álvaro Muñoz

Madrid, 2012

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA

Síntesis de catalizadores sólidos ácidos para el proceso MTO de conversión de metanol en olefinas

Teresa Álvaro Muñoz

Memoria para optar al grado de doctor en Ciencias Químicas

Directores: Dr. Enrique Sastre de Andrés y Dr. Carlos Márquez-Álvarez

Grupo de Tamices Moleculares (GTM)

INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA (ICP)

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(CSIC)



Madrid, 2012

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente quisiera agradecer la financiación mediante la cual ha sido posible la realización de la presente memoria. Al CSIC por la concesión de una beca JAE predoctoral y las ayudas para las estancias y al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de los proyectos CTQ2006-06282 y CTQ2009-13569 con los que se ha realizado este trabajo.

De forma personal me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido, de una manera u otra, a la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los Dres. Enrique Sastre de Andrés y Carlos Márquez-Álvarez, directores de esta tesis, por darme la oportunidad de trabajar en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por su asesoramiento, confianza y apoyo durante todos estos años.

Agradezco al Dr. Joaquín Pérez Pariente la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo y la atención prestada durante estos años.

De forma especial me gustaría agradecer a Marisol Grande Casas, que aunque no haya sido mi directora, si que ha dedicado mucho tiempo a este trabajo. Gracias por su ayuda siempre que la he necesitado, su amabilidad y su apoyo incondicional en momentos difíciles. Ha sido una suerte haber podido trabajar contigo.

Al Dr. Manuel Sánchez-Sánchez por el reprocesamiento e interpretación de los resultados de RMN y por su amabilidad y su ayuda cuando lo he necesitado y estar siempre disponible para cualquier cosa.

A Álvaro Mayoral por los análisis de TEM y STEM realizados y a Isabel Díaz por su ayuda para tratar de entender los resultados de microscopía electrónica de transmisión.

A la Dra. Bárbara Onida por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación en el Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica di Politecnico di Torino y por sus consejos y aportaciones durante mi estancia en Turín. De esta etapa me gustaría agradecer a Beatrice Camarota por acogerme en su casa durante este tiempo, por enseñarme lo mejor de esta ciudad y por hacer que estar lejos de casa resultase mucho más fácil.

Al Dr. Jiri Cejka por la posibilidad que me dio de realizar una estancia durante unos meses en su grupo de investigación en el J.Heyrovsk Institute of Physical Chemistry of Prague. El tiempo que pasé allí fue muy productivo para mi, tanto

profesional como personalmente, donde casualmente coincidimos tres madrileñas y vivimos una muy buena experiencia juntas. Gracias a las dos (María Linares y María Soria Sánchez) mi estancia en Praga fue mucho mejor de lo que me imaginaba inicialmente y espero que nuestra amistad continúe durante mucho tiempo, aunque la distancia nos separe.

De mi estancia en el Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (ENSICAEN) de Caen quisiera agradecer al Dr. Valentín Valtchev y a todo su grupo por su acogida, su amabilidad y por el interés que tuvieron en mi durante los dos meses que estuve con ellos. Además, tuve la oportunidad de compartir un tiempo de esta estancia con Raquel García con la que pasé muy buenas tardes y noches dedicándonos al arte del fimo. Gracias por enseñarme algunos de tus trucos para hacer pendientes y compartir esta experiencia conmigo y por nuestro viaje a París, que me hizo cambiar la idea que tenía, de años anteriores, de esta ciudad.

También quiero expresar mi agradecimiento a todo el personal del ICP, a todos los niveles, sin cuya mayor o menor participación no hubiera sido posible nada de esto, desde administración, compañeros de laboratorio y hasta mantenimiento, todos ellos. En especial a la Unidad de Apoyo por los análisis de caracterización de mis muestras, que no fueron pocas. Gracias a Conchi, Rosa, Ana, Elisa, Laura, Mercedes, Susana y Javi, porque sin su trabajo no hubiera sido posible la realización de esta tesis. Del mismo modo, también agradezco al Grupo de Ingeniería y Control de Procesos (PID), en especial a Paco, Adriana, Silvia y Mónica por intentar siempre solucionar amablemente los problemas que han surgido con el microactivity.

A todos mis compañeros del instituto que han pasado a lo largo de este tiempo, muchas gracias a todos por vuestra ayuda y por los buenos momentos vividos. En especial a los del club del Tupper que comemos en el instituto, por el rato de relax y las conversaciones de sobremesa.

A todos los integrantes del Grupo de Tamices Moleculares (GTM), por los buenos momentos vividos durante este periodo de tesis. Con ellos he compartido laboratorio y experiencias, he aprendido mucho y no solo de ciencia, y me lo he pasado tan bien que muchas veces se me olvidaba que estaba trabajando. Gracias tanto a los que se fueron cuando yo llegaba, Mayte, Alberto, Elías y Ana Belén Martín como a los que se encuentran en el extranjero, Alicia y Ana Belén, con los que he pasado muy buenos momentos en el laboratorio. Y en especial gracias a mis actuales compañeros. A Isa, por interesarse siempre por mi y por ocuparse de que la calidad del GTM sea perfecta, a Raquel por enseñarnos a todos con bastante paciencia el funcionamiento del laboratorio y por ponernos al día todas las mañanas de la situación económica de España (esperemos que algún día cambien las cosas) y a Luis por aguantarnos a todas de buenas maneras y que una vez finalizada esta etapa te convertirás en mi nuevo

“jefe”. Gracias a Almudena, Ana e Irene por vuestra alegría y por vuestro apoyo durante este tiempo. Gracias a Manuel Díaz y a Victoria por ser mis compañeros de laboratorio durante mi etapa final de esta tesis y a Nacho que aunque ya no continúas en el ICP tus visitas por el laboratorio son muy agradables, aunque acabes con nuestras reservas de galletas de chocolate. También gracias a los que vinieron de fuera y compartieron algunos meses con nosotros, Beatrice, Sergio, Lorena, Eleonora Manuel, Negash y Solomon. Y gracias a Ana U, que aunque no hayas estado aquí en la recta final de mi tesis siempre serás mi compañera del 107 con la que pasé mis primeros días en el laboratorio y muy buenos momentos, y desde que te fuiste esto ya no es lo que era.

Gracias a todos los miembros del 103 porque sois los vecinos de laboratorio perfectos. A Vicente por interesarme por mi y ser siempre una gran fuente de información de todos los ámbitos de la vida y a sus chicas Paloma, Susana, Raquel y Almudena por su buen humor y por todos los buenos ratos pasados y a Vicky, que aunque ya no continúas en el ICP durante unos meses hiciste que no me diera tanta pereza ir al gimnasio y me introdujiste por primera vez en el mundo del spinning.

También quisiera agradecer a toda la gente que desde fuera del ICP me ha animado y sabido comprenderme. A mis amigos de toda la vida, por estar ahí cuando lo he necesitado. Ellos más que nadie han estado siempre a mi lado en los momentos mejores y peores, han aguantado mi mal humor en más de una ocasión, y me han sacado las castañas del fuego más de dos; sin su ayuda no lo habría conseguido. Seguramente dejaría algún nombre sin poner, vosotros ya sabéis quiénes sois. Finalmente, y para mi los mas importantes, le quiero dar las gracias a mi familia y de forma muy especial a mis padres y a mi hermana por estar siempre ahí, pase lo que pase, para ayudarme y darme su apoyo en los buenos y en los malos momentos, por su esfuerzo y por haber creído en mi todo este tiempo. Sin duda, todo lo que soy y a lo que he llegado se lo debo a ellos. Para ellos simplemente no hay palabras, GRACIAS de todo corazón.

ÍNDICE

Resumen/Summary	1
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. LA INDUSTRIA QUÍMICA	12
1.2. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS	17
1.2.1. <i>Steam Cracking</i>	21
1.2.2. Proceso FCC (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>)	22
1.2.3. Deshidrogenación de parafinas	23
1.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano	23
1.3. EL PROCESO MTO	24
1.3.1. Descubrimiento del Proceso MTHC.	25
1.3.2. Reacción MTG y MTO	29
1.4. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO MTO	31
1.4.1. Conversión de metanol a olefinas sobre ZSM-5 y SAPO-34	32
1.4.2. Mecanismo de reacción	33
1.4.3. Desactivación del catalizador	38
1.5. MATERIALES ZEOLÍTICOS	39
1.5.1. Zeolitas	40
1.5.2. Zeotipos	42
1.5.3. Sustitución isomórfica	43
1.5.4. Acidez	45
1.5.5. Síntesis	46
1.5.6. Agente director de estructura	48
1.5.7. Aplicaciones	49
1.5.8. Materiales obtenidos en este trabajo	53
1.6. TENDENCIAS ACTUALES EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS	58
1.6.1. Síntesis de materiales zeolíticos mesoporosos utilizando plantillas generadoras de mesoporosidad	62
1.6.2. Síntesis de materiales zeolíticos en medio bifásico	64
1.6.3. Síntesis en microondas	66
1.7. BIBIOGRAFÍA	67
2. OBJETIVOS	73
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	77
3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS	80
3.1.1. Síntesis de catalizadores	80
3.1.2. Catalizadores comerciales	80
3.1.3. Ensayos catalíticos	81
3.1.4. Análisis de los productos de reacción	81

3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	82
3.2.1. Síntesis convencional	82
3.2.2. Síntesis en medio bifásico	83
3.2.3. Adición de agentes mesoporógenos	83
3.2.4. Síntesis con otras fuentes de aluminio	84
3.2.5. Síntesis en horno microondas	86
3.3. CALCINACIÓN	86
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	87
3.4.1. Difracción de rayos X	87
3.4.2. Adsorción-desorción de nitrógeno	89
3.4.3. Análisis termogravimétrico	92
3.4.4. Análisis químico elemental de C, H y N	93
3.4.5. Análisis elemental de Si, Al, P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo	94
3.4.6. Microscopía electrónica de barrido	94
3.4.7. Microscopía electrónica de barrido por transmisión	95
3.4.8. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X	96
3.4.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	97
3.4.10. Resonancia magnética nuclear	99
3.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	101
3.5.1. Descripción del equipo	102
3.5.2. Identificación y análisis de los productos de reacción	104
3.5.3. Cálculo de Conversión y Selectividad a los Productos de Reacción	107
3.5.4. Ensayos catalíticos: descripción de una reacción modelo	108
3.5.5. Ensayos catalíticos: optimización de las condiciones de	110
3.6. BIBIOGRAFÍA	117
4. INFLUENCIA DEL ADE EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES SAPO-34 Y SAPO-18	119
4.1. INTRODUCCIÓN	122
4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	123
4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	123
4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	127
4.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34	127
4.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18	136
4.2.2.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ²⁹ Si	141
4.2.2.4. Estudio de la acidez	143
4.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	147
4.2.3.1. Optimización de las condiciones de reacción	148
4.2.3.2. Experimentos con menor velocidad espacial	151

4.3. BIBIOGRAFÍA	159
5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SILICIO EN EL GEL DE SÍNTESIS	163
5.1. INTRODUCCIÓN	166
5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	167
5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	167
5.2.1.1. SAPO-34	167
5.2.1.2. SAPO-18	167
5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	168
5.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34 y AIPO-34	168
5.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18 y AIPO-18	177
5.2.2.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ²⁹ Si	184
5.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	186
5.2.3.1. Experimentos con velocidad espacial alta	186
5.2.3.2. Experimentos con menor velocidad espacial	187
5.3. BIBIOGRAFÍA	200
6. SYNTHESIS IN BYPHASIC MEDIA	201
6.1. INTRODUCTION	204
6.2. MICROPOROUS MATERIALS SYNTHESIS CONDITIONS	206
6.3. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND CATIONIC SURFACTANT	207
6.3.1. Characterization of the microporous materials	207
6.3.2. Mechanisms of substitution studied by ²⁹ Si NMR	214
6.3.3. Catalytic activity	215
6.4. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND NEUTRAL	218
6.4.1. Characterization of the microporous materials	218
6.4.2. Mechanisms of substitution studied by ²⁹ Si NMR	224
6.4.3. Catalytic activity	224
6.5. INFLUENCE OF THE SILICON SOURCE	227
6.5.1. Characterization of the microporous materials	227
6.5.2. Mechanisms of substitution studied by ²⁹ Si NMR	232
6.5.3. Catalytic activity	233
6.6. REFERENCES	236
7. ADICIÓN DE AGENTES MESOPORÓGENOS AL GEL DE SÍNTESIS	237
7.1. INTRODUCCIÓN	240
7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	241

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	241
7.2.1.1. Preparación del carbón activo	242
7.2.1.2. SAPO-34	243
7.2.1.3. SAPO-18	244
7.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	245
7.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34	245
7.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18	259
7.2.2.3. Estudio de la mesoporosidad generada	266
7.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	268
7.2.3.1. Optimización de las condiciones de reacción	269
7.2.3.2. Experimentos con mayor velocidad espacial	272
7.3. BIBIOGRAFÍA	289
8. OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA I. SÍNTESIS CON TRICLORURO DE ALUMINIO	291
8.1. INTRODUCCIÓN	294
8.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	294
8.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	294
8.2.1.1. SAPO-34	295
8.2.1.2. SAPO-18	296
8.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	296
8.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34	296
8.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18	304
8.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	311
8.2.3.1. SAPO-34	312
8.2.3.2. SAPO-18	318
8.3. BIBIOGRAFÍA	326
9. OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA II. SÍNTESIS CON ALCÓXIDO DE ALUMINIO	327
9.1. INTRODUCCIÓN	330
9.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	330
9.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	330
9.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS	336
9.2.3. OTROS EXPERIMENTOS	350
9.2.4. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ²⁹ Si	358
9.2.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO	361
9.2.5.1. Influencia de la temperatura de síntesis	361

9.2.5.2. Influencia de la fuente de silicio	365
9.2.5.3. Influencia de la composición del gel de síntesis	372
9.2.5.4. Influencia de la fuente de aluminio	376
9.2.5.5. Muestras con estructura AEI	379
9.3. BIBIOGRAFÍA	383
10. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	385
10.1. INTRODUCCIÓN	388
10.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	388
10.2.1. MATERIALES SAPO-34 CON TRICLORURO DE ALUMINIO	389
10.2.1.1. Síntesis de los materiales microporosos	389
10.2.1.2. Caracterización de los materiales microporosos	391
10.2.1.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ²⁹ Si	406
10.2.1.4. Actividad catalítica en el proceso MTO	409
10.2.2. MATERIALES SAPO-34 CON ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO	421
10.2.2. 1. Síntesis de los materiales microporosos	421
10.2.2.2. Caracterización de los materiales microporosos	421
10.2.2.3. Actividad catalítica en el proceso MTO	430
10.2.3. MATERIALES SAPO-18	433
10.2.3.1. Síntesis de los materiales microporosos	433
10.2.3.2. Caracterización de los materiales microporosos	434
10.2.3.3. Actividad catalítica en el proceso MTO	443
10.3. BIBIOGRAFÍA	446
11. RECOPIACIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS	449
11.1. MATERIALES SAPO-34	452
11.2. MATERIALES SAPO-18	457
11.3. CONSIDERACIÓN FINAL. SAPO vs ZEOLITA	460
Conclusiones/Conclusions	465
ANEXO	475

RESUMEN

La reciente crisis energética y la cada vez mayor concienciación sobre la necesidad de avanzar hacia un desarrollo sostenible, han puesto en evidencia la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía, combustibles y productos químicos, distintas a las tradicionales fósiles (petróleo, carbón, gas...). Para la producción de energía y la sustitución de los combustibles tradicionales existen numerosas alternativas, como el uso de energía solar, eólica, hidroeléctrica, biomasa, o el hidrógeno como vector energético. Sin embargo, en el caso de los productos químicos, hay una enorme cantidad de ellos que están compuestos básicamente por derivados de carbón -y en muchos casos se obtienen a partir de olefinas-, por lo que las alternativas son más reducidas. No es necesario insistir sobre la importancia del petróleo, consumido mayoritariamente, una vez tratado, como combustible en plantas de producción de energía eléctrica, como fuente energética en usos domésticos e industrial, y como carburante en motores de automoción, aviación e industriales y en cantidad elevada, aunque relativamente mucho menor, como materia prima en la síntesis química. De este modo las transformaciones de derivados del petróleo constituyen un porcentaje elevado del total de los procesos químicos, a pesar del gran problema de la limitación de las reservas mundiales conocidas, que es complicado que aumenten en un plazo breve. Por lo tanto, debido a los altos precios de los combustibles y a que las fuentes naturales de los mismos son limitadas, es necesario el desarrollo de nuevos procesos para la producción de compuestos que tradicionalmente se obtienen a partir de ciertas fracciones del petróleo.

Las olefinas ligeras como etileno, propileno y butenos son intermedios fundamentales para la industria petroquímica. Estas pueden ser producidas utilizando varios procesos y materias primas, principalmente fósiles, y por lo tanto no renovables. En la actualidad la principal fuente de olefinas ligeras es el petróleo, a través del proceso de “*steam cracking*”, seguido del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). Sin embargo, es necesario buscar fuentes alternativas para satisfacer las necesidades del mercado creciente de estas materias, particularmente del propileno. En este sentido, la producción de olefinas ligeras a partir de metanol (proceso MTO: *Methanol to Olefins*) es un proceso atractivo, ya que el metanol puede obtenerse a partir de una amplia variedad de materias primas. El proceso MTO permite producir olefinas ligeras partiendo de gas natural o carbón, por transformación del metanol obtenido a partir de gas de síntesis, constituyendo una ruta interesante para obtener productos de alto valor añadido para la industria petroquímica utilizando fuentes alternativas al petróleo.

Entre los catalizadores sólidos ácidos más eficientes para esta reacción se encuentra la zeolita ZSM-5, una zeolita de poro medio que muestra una alta estabilidad, aunque es necesario realizar modificaciones para disminuir su acidez y así reducir la formación de hidrocarburos aromáticos como subproductos de reacción. Recientemente se han utilizado silicoaluminofosfatos (SAPO) en este proceso, obteniendo excelentes resultados, en concreto con la estructura SAPO-34. Este catalizador zeolítico de poro pequeño limita la producción de hidrocarburos aromáticos y es muy selectivo a la formación de olefinas ligeras. Sin embargo, el principal problema de este tipo de catalizadores es la rápida desactivación. Esta se inicia cuando se forman compuestos aromáticos y compuestos ramificados en el interior de los microporos tipo caja de mayor tamaño que posee esta estructura zeolítica. Estas moléculas no pueden difundir a través de la estructura porosa del catalizador porque sus diámetros son mayores que la apertura de sus cajas. Por lo tanto, permanecen en el interior de las cajas dando lugar a depósitos carbonosos bloqueando las aperturas de los poros e impidiendo el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos. Así pues, el principal objetivo de este trabajo es mejorar la accesibilidad de los reactivos y la difusión de los productos tratando de optimizar la síntesis de estos materiales. En este sentido, con el fin de mejorar la accesibilidad y facilitar la difusión de reactivos y productos en los materiales estudiados en este trabajo, se han empleado distintas estrategias de síntesis.

En este trabajo, se han sintetizado silicoaluminofosfatos microporosos con diferentes estructuras, empleando diversos agentes directores de estructura con el objetivo de modificar la incorporación del silicio en la red AlPO. De esta manera se puede modular la formación de las islas de silicio así como la fuerza y concentración de los centros ácidos. En el caso de los materiales con estructura SAPO-34 se estudia la influencia que tienen estos agentes directores de estructura en la actividad catalítica en el proceso MTO. También se ha sintetizado otro material, SAPO-18, para evaluar la influencia que tiene la estructura del material zeolítico en el proceso MTO. Se ha variado la cantidad de silicio introducida en el gel de síntesis en ambos materiales para encontrar cuál es la cantidad adecuada para la cual se obtienen mejores resultados en la reacción MTO, siendo en ambos casos una relación $0,6 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ la óptima.

Para mejorar la accesibilidad y facilitar la difusión de los reactivos se ha sintetizado el material SAPO-34 en medio bifásico empleando dos tipos de surfactantes (catiónicos y neutros). Con esta estrategia de síntesis se consigue obtener materiales con una distribución diferente de silicio, con mayor mesoporosidad y menor tamaño de cristal, obteniéndose en algunos casos mejores resultados en la reacción MTO comparados con la muestra preparada por el método convencional. En esta línea, también se han sintetizado materiales tipo SAPO-34 y SAPO-18 añadiendo un aditivo adicional (carbón y quitosano) que genera mesoporosidad y que se elimina fácilmente en el proceso de calcinación. De esta manera se obtienen materiales con un tamaño

ligeramente menor, pero sobre todo, con volumen de poro intercrystalino y mayor superficie externa, facilitando la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos y haciendo que los catalizadores se desactiven más lentamente.

Se han utilizado también geles de síntesis muy diluidos para reducir el tamaño de los cristales de estos materiales, mejorando en gran medida las propiedades catalíticas de los mismos.

Se han sintetizado materiales SAPO-34 y SAPO-18 en hornos de microondas con y sin agitación. Los sólidos obtenidos presentan propiedades fisicoquímicas diferentes a las obtenidas en la síntesis convencional en la estufa. Estas diferencias proporcionan a estos materiales unas características especiales que mejoran en gran medida la estabilidad en el proceso MTO.

Los materiales sintetizados han sido analizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas de caracterización. Se empleó difracción de rayos X para identificar la fase cristalina, adsorción y desorción de N₂ para determinar las propiedades texturales de los materiales, análisis termogravimétrico para obtener información sobre la cantidad de sustancias adsorbidas en el interior de materiales sólidos y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos, análisis químico elemental HCN para comprobar la integridad de los agentes directores de estructura en el interior de los poros de la red inorgánica, análisis elemental de Si, Al y P para medir las concentraciones de estos elementos y determinar la composición química del catalizador, microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de los cristales y agregados cristalinos obtenidos y resonancia magnética nuclear para estudiar la incorporación del silicio en los distintos materiales.

Los materiales preparados se probaron en la reacción MTO en un equipo de laboratorio, provisto de un reactor de lecho fijo, totalmente automático y controlado desde un ordenador. El sistema operó a presión atmosférica con la salida del reactor conectada directamente a un cromatógrafo de gases, a través del cual se identificarán los distintos productos de reacción.

Los resultados obtenidos en el proceso MTO confirman que las estrategias de síntesis llevadas a cabo han servido para obtener catalizadores más estables para este proceso, retardando la desactivación del catalizador. En las condiciones óptimas de operación ensayadas (temperatura de 400°C y velocidad espacial de 1,2 h⁻¹) se ha llegado a prolongar la vida útil del mismo en un 200%, llegando a mantener una conversión superior al 80% durante 18 h y obteniendo selectividades a olefinas ligeras en torno al 90% durante toda la reacción.

SUMMARY

The global energy crisis has renewed the interest in developing technologies to produce energy, fuels and chemicals from resources other than traditional fossil fuels (oil, coal, gas ...). In the case of fuels and energy production, a number of sustainable alternatives are available, such as solar energy, wind power, hydroelectricity, the use of biomass or hydrogen as an energy carrier. However, in the case of chemicals, there is an enormous amount of them which are carbon-containing compounds (and in many cases they are obtained from olefins), so alternative sources are more limited. It is not necessary to emphasize the importance of petroleum at present in global economy. It is mostly used as source of fuels in plants for production of energy, as an energy source in domestic and industrial uses, transportation, but also, although in a much lesser extent, as raw material in chemicals synthesis. The petroleum transformation constitutes a large percentage of the total chemical processes, despite the huge problem associated to the limited known global reserves, which estimates would hardly increase in a short-term. Therefore, due to the high oil prices and limitation of resources, it is necessary to develop new processes for the production of compounds that are traditionally derived from certain petroleum fractions.

Light olefins such as ethylene, propylene and butylenes are important intermediates for the petrochemical industry. They can be produced using several processes using mainly fossil, and therefore non-renewable, raw materials. Currently, the main source of light olefins is the Steam Cracking process, followed by FCC (Fluid Catalytic Cracking). However, it is necessary to seek alternative sources to satisfy the demand of these materials, particularly propylene. In this sense, the production of light olefins from methanol (MTO process: Methanol to Olefins) is an attractive process because methanol can be obtained from a wide variety of materials. The MTO process, which is efficiently catalyzed by various solid acids, would allow producing lower olefins from natural gas or coal via methanol, obtained from syngas produced by reforming or gasification, thus providing an interesting route to obtain valuable petrochemicals from carbon sources alternative to petroleum.

This reaction is efficiently catalyzed by various solid acids. The medium pore ZSM-5 zeolite was reported to exhibit a high stability, although modifications to lower its acidity are required to suppress the formation of aromatic hydrocarbons by-products. More recently, silicoaluminophosphate molecular sieves (SAPOs) have been used in this process with excellent results, in particular SAPO-34. This catalyst is exceptionally selective to lower olefins (selectivities over 80% to $C_2=C_4$ olefins have been obtained) because it has small pore entrances which allow only the diffusion of linear hydrocarbons thus inhibiting production of aromatic hydrocarbons. However, the main

drawback of this catalyst is its rapid deactivation. Deactivation starts when aromatics and heavy branched compounds are formed inside the large cages. These molecules cannot diffuse through the porous structure of the catalyst because their kinetic diameter is larger than the pore-opening size. Therefore, they remain inside the big cages where they can form carbonaceous deposits blocking the pore openings and preventing the access of molecules to the active sites. Thus, the main objective of this work is to improve accessibility of reactants to active sites and products diffusion trying to optimize the synthesis of these materials. In order to reach that goal, different synthesis strategies have been explored.

In this work, SAPO-34 materials were synthesized with different organic templates aiming to modify the incorporation of Si into the AlPO framework, thus modulating the occurrence of silicon islands and, therefore, the strength and concentration of acid sites. The influence of the synthesis conditions on the acidity of these materials was evaluated by different techniques, and its effect on selectivity and catalysts deactivation in the methanol conversion to olefins was determined. Also another material, SAPO-18, has been synthesized to evaluate the influence of the structure of SAPO material in the MTO process. In both materials, different amounts of silicon were introduced into the synthesis gels in order to determine the optimal composition in terms of catalytic behaviour in the MTO process. In both cases, the optimal ratio found was 0.6 SiO₂/Al₂O₃.

SAPO-34 materials were also synthesized in biphasic medium using two types of surfactants (cationic and neutral). With this strategy, materials showing different distribution of silicon, higher mesoporosity and smaller crystal size were obtained, which exhibited in some cases improved catalytic performance in the MTO process compared with the sample prepared by the conventional method. Furthermore, SAPO-34 and SAPO-18 materials were synthesized using an additional template (carbon black and chitosan) that generates mesoporosity and that is easily removed in the calcination process. In this way, the materials obtained have a slightly smaller crystal size and above all higher external surface area and pore volume, facilitating the accessibility of the molecules of methanol to the active sites and therefore retaining high conversion during more time.

Another approach explored was the use of very dilute zeotype precursor solutions to reduce the size of the crystals of these materials, which showed to improve their catalytic performance.

Synthesis of SAPO-34 and SAPO-18 materials was also carried out in microwave oven, both in static and stirred autoclaves. The solids obtained showed physicochemical properties different from those synthesized using conventional

heating. Those different properties provide these materials special features that enhanced their stability in the MTO process.

The synthesized materials have been characterized using different physicochemical techniques. X-ray diffraction has been used to identify the crystalline phase, N₂ adsorption-desorption to determine the textural properties, thermogravimetric analysis to obtain information on the amount of templates trapped inside the materials and on their decomposition and elimination processes, CHN elemental analysis to verify the integrity of the structure directing agents inside the pores of the inorganic network, ICP-OES elemental analysis to determine the chemical composition of the catalyst in terms of Si, Al and P, scanning electron microscopy to determine the morphology and nuclear magnetic resonance to study the incorporation of silicon in the different materials.

The results obtained in the MTO process confirm that the strategies of synthesis realized have rendered more stable catalyst for this process, slowing down the deactivation of the catalyst. In the optimal reaction conditions tested (temperature of 400°C and a gas hourly space velocity of 1.2 h⁻¹), the catalyst lifetime was increased by up to 200%, obtaining methanol conversion level higher than 80% for 18 h with selectivities to light olefins around 90%.



INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

- 1.1. LA INDUSTRIA QUÍMICA
- 1.2. PRODUCCIÓN DE OLEFINAS
 - 1.2.1. Craqueo con vapor (*Steam Cracking*)
 - 1.2.2. Proceso FCC (*Fluid Catalytic Cracking*)
 - 1.2.3. Deshidrogenación de parafinas
 - 1.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano (AOM)
- 1.3. EL PROCESO MTO
 - 1.3.1. Descubrimiento del Proceso MTHC.
 - 1.3.2. Reacción MTG y MTO
- 1.4. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO MTO
 - 1.4.1. Conversión de metanol a olefinas sobre ZSM-5 y SAPO-34
 - 1.4.2. Mecanismo de reacción
 - 1.4.2.1. Formación de dimetil éter (DME)
 - 1.4.2.2. Formación de hidrocarburos primarios
 - 1.4.2.2. Formación de olefinas pesadas
 - 1.4.3. Desactivación del catalizador
- 1.5. MATERIALES ZEOLÍTICOS
 - 1.5.1. Zeolitas
 - 1.5.2. Zeotipos
 - 1.5.3. Sustitución isomórfica
 - 1.5.4. Acidez
 - 1.5.5. Síntesis
 - 1.5.6. Agente director de estructura
 - 1.5.7. Aplicaciones
 - 1.5.8. Materiales obtenidos en este trabajo
- 1.6. TENDENCIAS ACTUALES EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS
 - 1.6.1. Síntesis de materiales zeolíticos mesoporosos utilizando plantillas generadoras de mesoporosidad
 - 1.6.2. Síntesis de materiales zeolíticos en medio bifásico
 - 1.6.3. Síntesis en horno microondas
- 1.7. BIBLIOGRAFÍA

1. Introducción

1.1. LA INDUSTRIA QUIMICA

Desde sus orígenes, el hombre ha tenido que cubrir una serie de necesidades que les han obligado a transformar los productos que la naturaleza le ofrecía. Estas necesidades se han incrementado a lo largo de su historia, ya que, a medida que se satisfacían unas, aparecían otras nuevas. Esto ha traído consigo que el grado de transformación de los productos naturales haya sido cada vez mayor y más complejo.

La industria química es el sector que se ocupa de las transformaciones químicas a gran escala. Se ocupa de la extracción y procesamiento de las materias primas, tanto naturales como sintéticas, y de su transformación en otras sustancias con características diferentes de las que tenían originariamente. Las industrias químicas se pueden clasificar en industrias químicas de base e industrias químicas de transformación. Las primeras trabajan con materias primas naturales, y fabrican productos sencillos semielaborados que son la base de las segundas. Las industrias de base están localizadas en lugares próximos a las fuentes de suministros y toman sus materias primas del aire (oxígeno y nitrógeno), del agua (hidrógeno), de la tierra (carbón, petróleo y minerales) y de la biosfera (caucho, grasas, madera, alcaloides, ...). Las industrias de transformación convierten los productos semielaborados en nuevos productos que pueden salir directamente al mercado o ser susceptibles de utilización por otros sectores.

Tradicionalmente, las operaciones de la industria química se basaban en una simple modificación o en un aumento de las dimensiones de los aparatos utilizados por los investigadores en los laboratorios. En la actualidad, todo proceso químico se estudia cuidadosamente en el laboratorio antes de convertirse en un proceso industrial y se desarrolla gradualmente en instalaciones piloto, no implantándose a gran escala hasta que no queda demostrada su rentabilidad. La transición desde el laboratorio hasta la fábrica es la base de la industria química, que reúne en un sólo proceso continuo llamado cadena o línea de producción las operaciones unitarias que en el laboratorio se efectúan de forma independiente. Estas operaciones unitarias son las mismas independientemente de la naturaleza específica del material que se procesa. Algunos ejemplos de estas operaciones unitarias son la trituración y molienda de las materias sólidas, el transporte de fluidos, la destilación de las mezclas de líquidos, la filtración, la sedimentación, la cristalización de los productos y la extracción de materiales [1].

Las industrias químicas de productos inorgánicos más importantes son la de fabricación del ácido sulfúrico, la industria del vidrio, la de producción de aluminio, cobre, hierro y acero, la de obtención de amoníaco y abonos nitrogenados, y la de fabricación de sosa entre otras. Las industrias químicas de productos orgánicos más importantes son la industria carboquímica, cuya materia prima es el carbón, la industria

petroquímica, cuya materia prima es el petróleo, y como derivadas de éstas las industrias de los plásticos y resinas sintéticas, y las de fabricación de detergentes.

Las compañías químicas productoras más importantes, con numerosas plantas en distintos países son: BASF, Bayer, Braskem, Celanese/Ticona, Degussa, Dow, DuPont, Eastman Chemical Company, ExxonMobil, INNEOS, Mitsubishi, PPG Industries, SABIC y Shell, y junto con ellas hay miles de empresas más pequeñas.

En Europa, especialmente Alemania, el sector químico, plásticos y caucho se encuentran entre los mayores sectores industriales. En conjunto, generan alrededor de 3,2 millones de empleos en más de 60000 empresas. Desde el año 2000, el sector de la industria química por sí sola ha representado a 2/3 de los excedentes comerciales de fabricación de toda la UE. El sector de los productos químicos es alrededor del 12% del valor añadido de la industria manufacturera de la UE.

La industria química ha mostrado un rápido crecimiento durante más de cincuenta años. Las áreas de un crecimiento más rápido son la fabricación de polímeros orgánicos sintéticos utilizados como plásticos, fibras y elastómeros. Históricamente y en la actualidad, la industria química se ha centrado en tres áreas del mundo, Europa Occidental, América del Norte y Japón (la Tríada). La Comunidad Europea sigue siendo el área más grande productor, seguido por los EE.UU. y Japón.

El tradicional dominio de la producción química de los países de la Tríada está siendo desafiado por los cambios en la disponibilidad de materia prima y el precio, los costes laborales, el coste de la energía, las tasas diferenciales de crecimiento económico y las presiones ambientales. Un papel decisivo en la situación de cambio en la industria química mundial ha sido el crecimiento en China, India, Corea, Oriente Medio, el sudeste de Asia, Nigeria y Brasil.

Las empresas con ventas de productos químicos por un valor de más de 10 mil millones de dólares durante el año 2007 se presentan en la Tabla 1.1. Para algunas de estas empresas, la venta de productos químicos puede representar sólo una parte de sus ventas totales. Es el caso de ExxonMobil, donde las ventas de productos químicos fue tan sólo el 8,7% de sus ventas totales [2].

1. Introducción

Tabla 1.1. Empresas químicas con mayores ventas de productos químicos.

Compañía	Sede, País	Ventas de productos químicos en 2007 (billones de dólares)
BASF	Ludwigshafen, Alemania	65,5
Dow Chemical	Midland, Michigan, EE.UU.	53,5
INEOS	Lydhurst, UK.	43,6
LyondellBasell	Houston, Texas, EE.UU.	42,8
Formosa Plastics	Taiwan	31,9
DuPont	Wilmington, Delaware, EE.UU.	28,5
Saudi Basic Industries Corporation	Riyadh, Arabia Saudí	26,4
Bayer AG	Leverkusen, Alemania	24,2
Mitsubishi química	Tokyo, Japón	22,2
Akzo Nobel/Imperial Chemical Industries (ICI)	Amsterdam/Londres	19,9
Air Liquide	Paris, Francia	16,3
Sumitomo Chemical	Tokio, Japón	15,2
Evonik Industries AG	,Essen, Alemania	15,0
Mitsui Chemicals	Tokio, Japón	14,3
Asahi Chemicals	Tokio, Japón	13,8
Toray Industries	Tokio, Japón	13,1
Chevron Phillips	The Woodlans, Texas, EE.UU.	12,5
DSM	,Heerlen, Holanda	12,1
PPG Industries	Pittsburgh, Pennsylvania, EE.UU.	11,2
Shin-Etsu Chemical	Tokyo, Japón	11,1

Aunque el negocio de la química es de alcance mundial, la mayor parte de la producción de sustancias químicas, 4124 billones de dólares, corresponde sólo a los países industrializados. Por ejemplo, los EE.UU. produjeron 720 billones de dólares, un 17,5 % de la producción mundial total de productos químicos en el año 2010 (Tabla 1.2 y Figura 1.1) [2].

Tabla 1.2. Producción de compuestos químicos por países en billones de dólares.

País	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
EE.UU.	449,2	438,4	462,5	487,7	540,9	610,9	657,7	716,2	738,7	628,9	720
Canada	25	24,8	25,8	30,5	36,2	40,2	44	44,9	45,9	36	42,8
Mexico	33,2	33,9	33,7	32,5	39,3	45,7	49,2	52,1	57,7	48	55,2
América del Norte	507,3	497,1	522	550,7	616,4	696,7	750,9	813,2	842,3	713	818
Brasil	47,3	43,5	41,4	48,8	60,1	70,8	82,1	100,1	124,2	109	149,6
Otros	61,4	64,1	61,6	68,3	75	86,8	94,3	101,6	113,9	104,8	114,5
América Latina	108,6	107,6	103	117,1	135,1	157,5	176,3	201,7	238,1	213,8	264
Francia	77	77,2	80,8	99,6	111,5	116,3	122,9	139,1	156,5	130,6	137,3
Alemania	114,5	113,2	116,3	143,3	162,5	169,9	184	218,6	248	199,4	228,8
Italia	60,5	59,7	66,1	76,8	87,1	88,6	94,4	105,8	116,5	101,7	105,1
Reino Unido	64,4	64,8	69	76,1	86,8	94,6	103,8	115	117,9	93,8	93,5
Bélgica	26,7	26,2	27,6	34,9	39,7	41,2	44,4	50,8	60	48,8	56,7
Irlanda	21,9	24,3	29,6	33	34,2	35,1	36,3	45,4	43,5	46,7	51,7
Holanda	32	31,6	33,6	41,1	50,7	55,3	61,6	71	80,2	65,7	73
España	30,1	31,6	33,4	41,5	47,9	51,3	55,4	65,1	75	63,9	70,2
Suecia	11,3	11,1	12,7	15,7	17,5	18,4	20,2	21,5	22,1	17,3	20,6
Suiza	18	19,3	23,8	27,6	30,8	32,4	35,2	39,7	48	45,4	53
Otras	28,5	29,1	30,7	37,2	43,9	48,3	52	59,7	70,4	60,1	64,7
Europa del Este	484,9	488	523,6	626,8	712,7	751,4	810,3	931,6	1038,2	873,3	954,5
Rusia	25,4	27	28,4	31,5	35,8	38,9	48,9	59,5	74,1	58,8	83,4
Otras	21,2	22,6	24,2	29,5	37,4	43,4	50,9	60,6	75,5	51,9	64,7
Europa Central y del Oeste	46,6	49,7	52,6	61	73,2	82,3	99,9	120,1	149,7	110,7	148,1
Africa	56,1	54,7	57,5	71,2	87,7	100,2	109,6	124,8	153,3	125,9	157,2
Japón	246,3	213,9	202,3	224,4	250,4	260,2	261,3	262,6	311,8	294,2	338,2
Asia-Pacífico excluyendo Japón	281,2	276,8	308,5	377,6	472,3	582,2	693,4	871,1	1050	1081,5	1444,5
China	104,8	112,1	128	162	205,7	276,9	349,5	463,6	606,1	677,6	903,4
India	35,1	32,4	33,5	39,6	49,6	58,4	65,4	82,8	92,8	91,3	125,3
Australia	11,4	10,6	10,5	13,9	15,4	16,1	16	18,9	21	20,4	26,2
Corea	55,9	50,8	55	63,9	77,2	91,9	103,2	116,7	121,3	104	138,7
Singapur	9,4	9,3	12,4	1,2	21,9	23,8	29,4	32,4	33,4	29,3	42,2
Taiwan	30,4	28,4	29,7	35,7	47,4	52,6	57,2	67,7	69,6	59,9	79,3
Resto de Asia	34,2	33,3	39,4	46,4	55,2	62,6	72,7	89,1	105,8	99,1	129,5
Asia/Pacífico	527,5	490,7	510,8	602	722,7	842,5	954,7	1133,7	1361,8	1375,6	1782,7
TOTAL	1731	1687,8	1769,5	2028,8	2347,8	2630,6	2901,8	3324,9	3783,3	3412,3	4124,5

1. Introducción

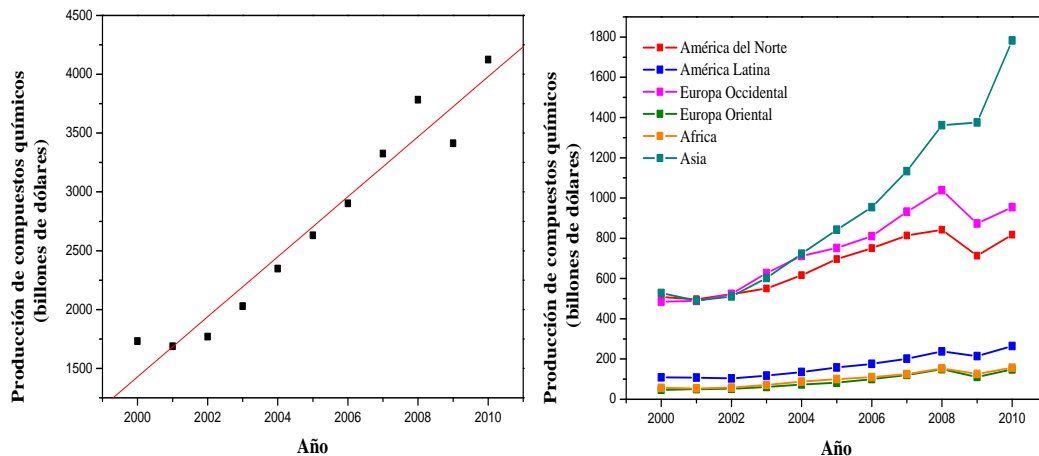


Figura 1.1. Evolución de la producción de compuestos químicos en la última década a nivel mundial (izquierda) y separado por regiones (derecha).

Como se puede observar en la Figura 1.1 la producción de compuestos químicos se ha duplicado desde el año 2000 al 2010 debido a la creciente demanda de dichos productos. Como se comentó en los apartados anteriores, los polímeros y plásticos (forman parte de los productos de química básica) representan un porcentaje muy importante de la producción mundial de la industria química. Las materias primas de polímeros y plásticos son los productos petroquímicos y éstos se obtienen generalmente a partir de gas licuado de petróleo (GLP), gas natural y petróleo crudo.

La reciente crisis energética y la cada vez mayor concienciación sobre la necesidad de avanzar hacia un desarrollo sostenible, han puesto en evidencia la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía, combustibles y productos químicos, de fuentes distintas a las tradicionales fósiles (petróleo, carbón, gas...). Para la producción de energía y la sustitución de los combustibles tradicionales existen numerosas alternativas, como el uso de energía solar, eólica, hidroeléctrica, biomasa, o el hidrógeno como vector energético. Sin embargo, en el caso de los productos químicos, hay una enorme cantidad de ellos que son compuestos de carbono, por lo que las alternativas son más reducidas. No es necesario insistir sobre la importancia del petróleo, consumido mayoritariamente, una vez tratado, como combustible en plantas de producción de energía eléctrica, como fuente energética en usos domésticos e industrial, y como carburante en motores de automoción, aviación e industriales y en cantidad elevada, aunque relativamente mucho menor, como materia prima en la síntesis química. Las transformaciones de derivados del petróleo constituyen un porcentaje elevado del total de los procesos químicos, a pesar del gran problema de la limitación de las reservas mundiales conocidas, que es complicado que aumenten en un

plazo breve. Por lo tanto, debido a los altos precios de los combustibles y a que las fuentes naturales de los mismos son limitadas, es necesario el desarrollo de nuevos procesos para la producción de compuestos que tradicionalmente se obtienen a partir de ciertas fracciones del petróleo que, en muchos casos, son olefinas. Nuestro objetivo es plantear la obtención de olefinas ligeras, que son productos base de partida para una enorme cantidad de productos químicos, a partir de metanol, que puede ser obtenido de diferentes materias primas.

1.2.PRODUCCIÓN DE OLEFINAS

Las olefinas ligeras como el etileno, propileno y butenos son intermedios fundamentales para la industria petroquímica (Figuras 1.2, 1.3 y 1.4). La demanda de estos productos aumenta cada año [3, 4]. Las olefinas pueden ser producidas utilizando varios procesos y materias primas principalmente fósiles, y por lo tanto no renovables. Todos los procesos tienen en común que producen una amplia gama de productos y subproductos. La proporción de los diferentes productos obtenidos depende del proceso y de la materia prima empleada. En la actualidad, hay tres fuentes principales de olefinas: el craqueo con vapor (*Steam Cracking*) de hidrocarburos, el proceso FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) y la deshidrogenación de parafinas. Además de estos procesos comerciales, hay algunos procesos o tecnologías en distintas fases de desarrollo, tales como el acoplamiento oxidativo de metano, la deshidrogenación oxidativa de parafinas y el proceso MTO (*Methanol to Olefins*), proceso objetivo de este trabajo.

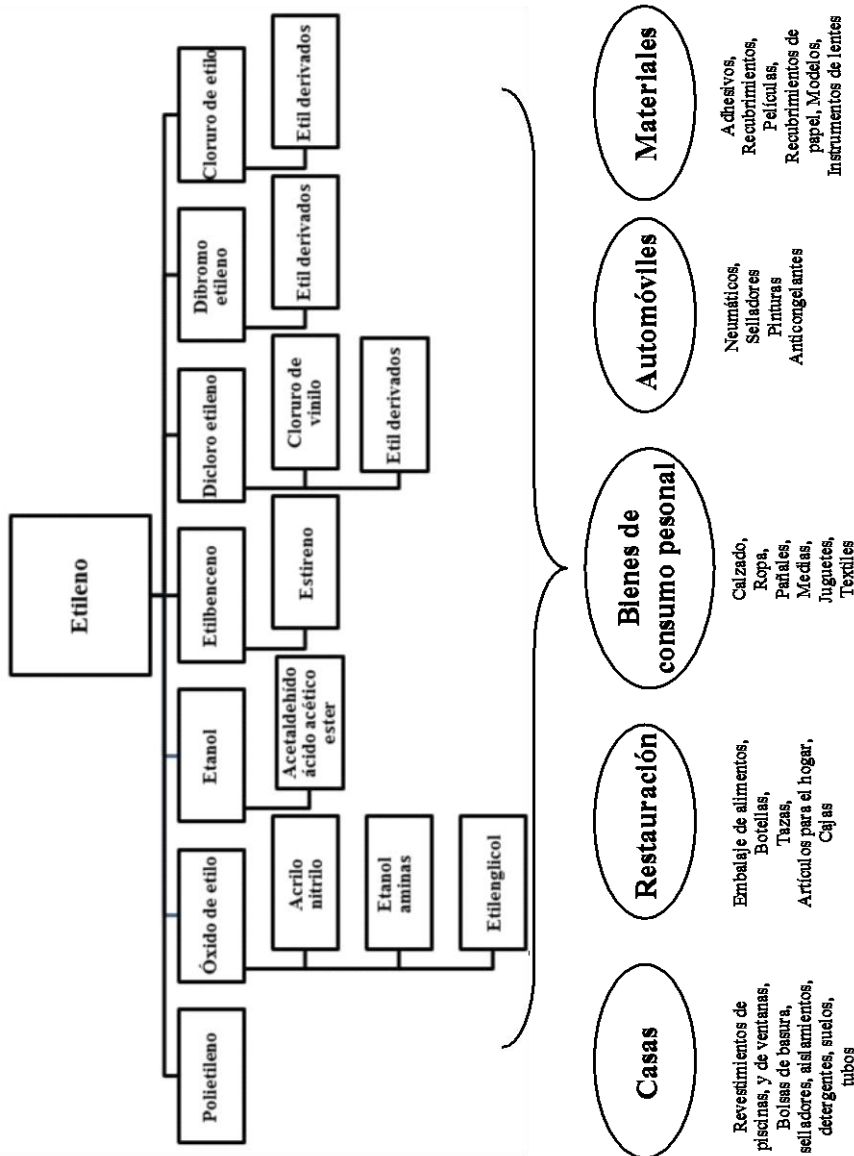


Figura 1.2. Tratamientos de etileno más frecuentes en la industria [5].

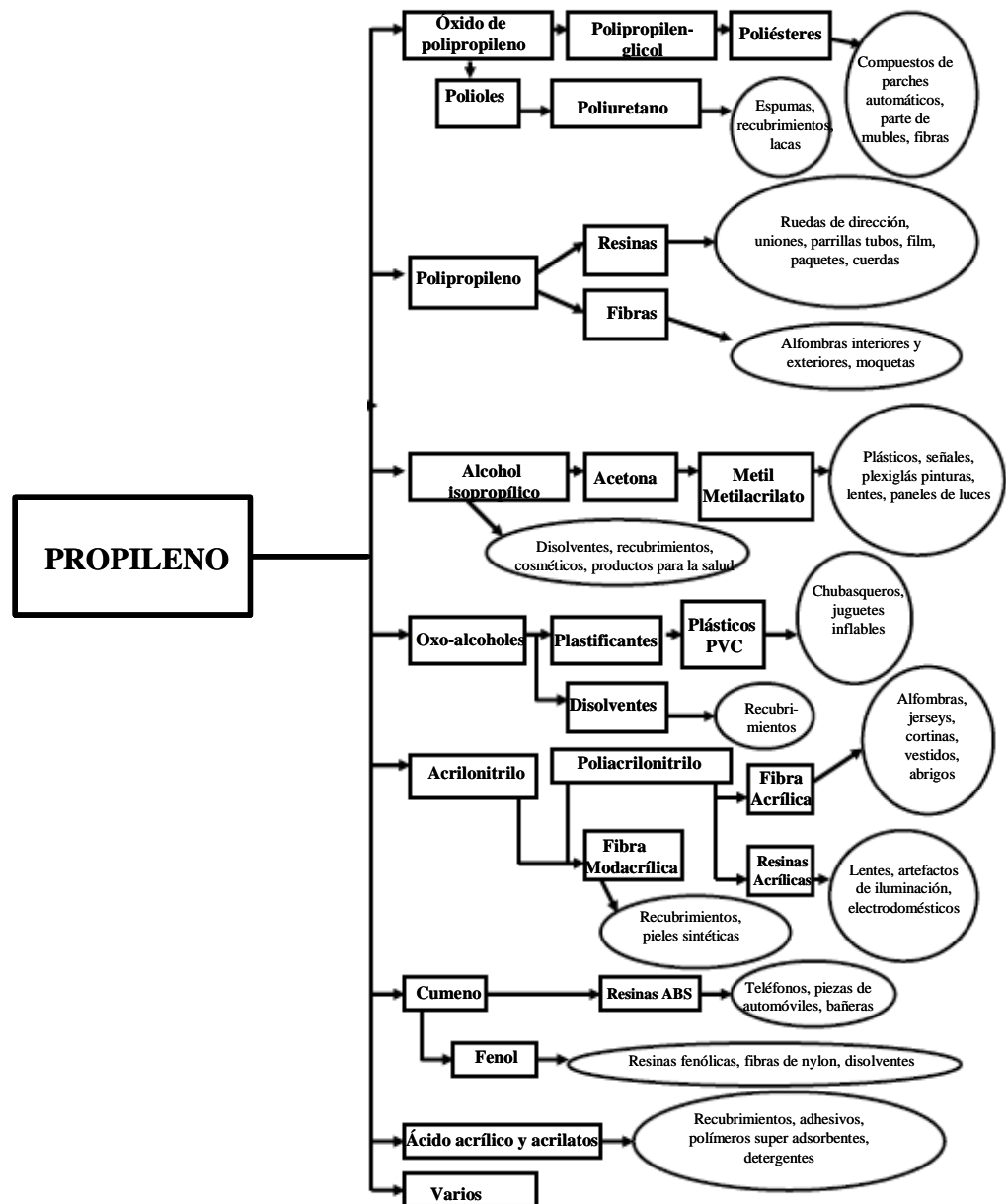


Figura 1.3. Tratamientos de propileno más frecuentes en la industria [5].

1. Introducción

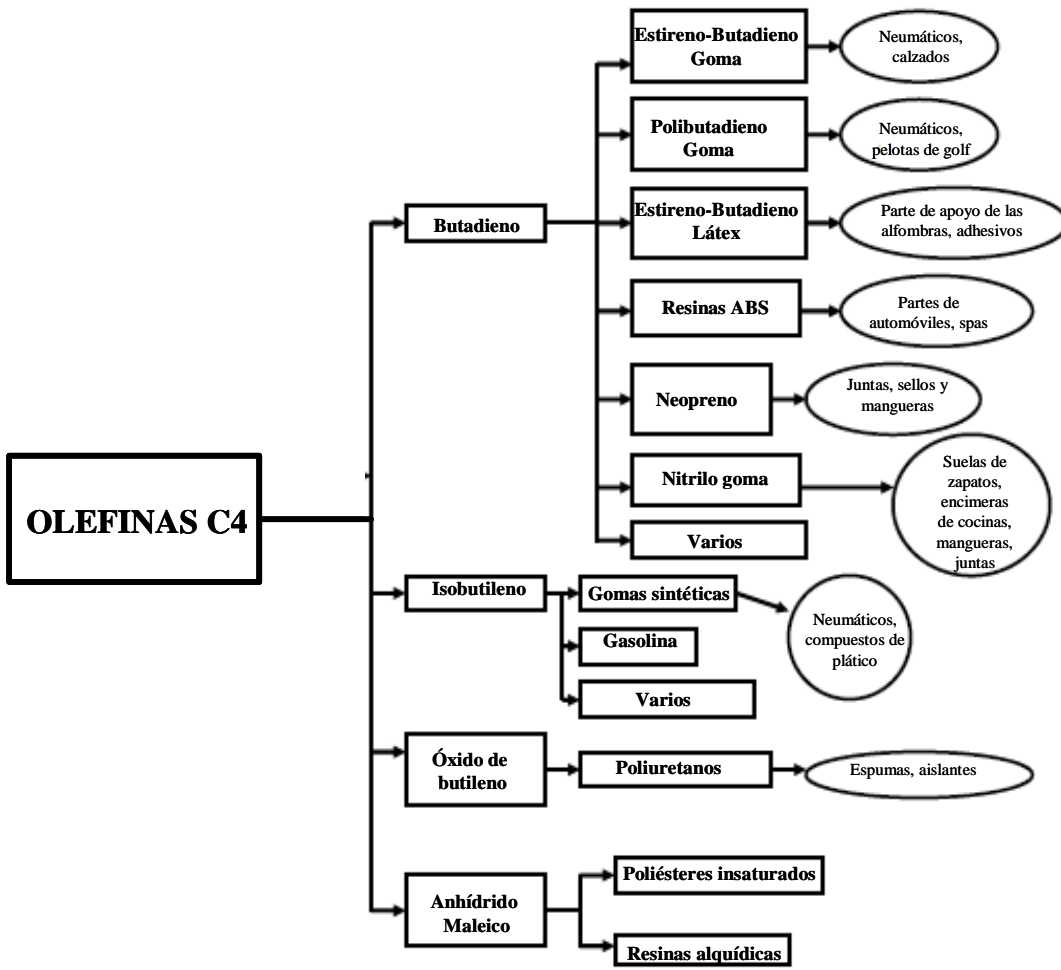


Figura 1.4. Tratamientos de las olefinas C4 más frecuentes en la industria [5].

1.2.1. Craqueo con vapor (*Steam Cracking*)

El craqueo a vapor (también llamado pirólisis) de hidrocarburos es la principal fuente de producción de olefinas. Prácticamente todo el etileno y alrededor del 70% del propileno del mundo se producen de esta manera [4]. La materia prima utilizada suele contener etano, naftas y gasolinas, aunque el propano y otros hidrocarburos también pueden utilizarse. Independientemente de la materia prima empleada se utiliza el mismo proceso, aunque los requerimientos de energía son diferentes dependiendo de la calidad de la materia prima y de los productos deseados. Hay diversas configuraciones para llevar a cabo este proceso, pero todas ellas comienzan con la introducción de la alimentación de hidrocarburos y el vapor en un horno tubular de pirólisis. En él, la materia prima introducida y el vapor se calientan a una temperatura de craqueo de alrededor de 800-900°C.

La distribución de los productos depende en gran medida de la materia prima utilizada. Cuanto menor sea el peso molecular de la materia prima mayor será el porcentaje de etileno (Tabla 1.3). Los rendimientos de propileno son mayores cuanto más elevado sea el peso molecular de la materia prima.

Tabla 1.3. Rendimientos (%) de craqueo con vapor de varias alimentaciones [6].

Producto	Etano	Propano	Nafta	Gasoil
Etileno	76	42	31	23
Propileno	3	16	16	14
C4	2	5	9	9
Hidrógeno	9	2	2	1
Metano	6	28	17	11

Como se observa en la tabla anterior, con este proceso el rendimiento a propileno es bastante bajo. En las últimas décadas, se han desarrollado nuevas tecnologías con el propósito de mejorar la producción de propileno. Estas tecnologías incluyen *Olefin Conversion Technology (OCT)* de ABB Lummus [7], *Superflex Technology* de Kellogg Brown & Root [8], y *Propylur Technology* de Lurgi [9]. OCT se basa en la reacción de metátesis que convierte un mol de etileno y un mol de butileno para formar dos moles de propileno. Cuando se integra con la unidad de *Steam cracking*, OCT se usa para aumentar la relación propileno/etileno de 0,65 a 1,0. Por otro lado, las tecnologías *Superflex* y *Propylur* pueden manejar una gama más amplia de productos de alimentación, generalmente en el rango C4-C8 y pueden ser diseñados para producir relaciones de propileno/etileno de aproximadamente 0,8.

1. Introducción

1.2.2. Proceso FCC (*Fluid Catalytic Cracking*)

En la actualidad, el 28% de la producción de propileno, unos 31,2 millones de toneladas al año, se obtienen en las unidades de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) [4]. En el proceso FCC, fracciones pesadas de gasóleo procedentes de la destilación de las refinerías son craqueadas en fracciones más ligeras. El producto más importante que se obtiene es gasolina junto con olefinas ligeras, que son consideradas subproductos.

Recientemente, se ha desarrollado una nueva tecnología de craqueo catalítico, el proceso DCC (*Deep Catalytic Cracking*). Este proceso fue desarrollado sobre la base de un proceso *riser-cracking* por un instituto Chino [10]. El proceso DCC produce altos rendimientos de olefinas ligeras a partir de materias primas pesadas. Se distinguen dos modos distintos de operar con dicho proceso, los cuales pueden producir un máximo de propileno o de iso-olefinas dependiendo del catalizador utilizado y de las condiciones de reacción [11]. En la Tabla 1.4 se muestra una comparación entre los procesos DCC y FCC. Se observa que hay un aumento sustancial en los rendimientos de olefinas ligeras con la tecnología del proceso DCC.

Tabla 1.4. Tecnologías DCC y FCC: comparación de los rendimientos [10].

	DCC	FCC
Rendimiento Total (%)		
C ₂ -	11,9	3,5
C ₃ -C ₄	42,2	17,6
C ₅₊ Nafta	26,6	54,8
C ₈ -C ₁₂	6,6	10,2
C ₁₂₊	6,1	9,3
Coke	6,0	4,3
Pérdidas	0,6	0,3
Total	100	100
Rendimiento de Olefinas (%)		
Etileno	6,1	0,8
Propileno	21,0	4,9
Isobutileno	5,1	1,9
Total butilenos	14,3	8,1

1.2.3. Deshidrogenación de parafinas

La tecnología de deshidrogenación de propano ha cobrado importancia en los últimos años debido al aumento del consumo de propileno para la producción de polipropileno. Hay cuatro tecnologías objeto de licencia para la deshidrogenación de propano. Estas son *CATOFIN* de ABB Lummus, *Oloflex* de UOP, deshidrogenación en lecho fluidizado (FBD) de Snamprogetti y *Steam Active Reforming* (STAR) de Phillips Petroleum.

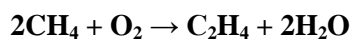
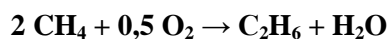
Una tecnología similar se ha tratado de aplicar a la deshidrogenación del etano, pero todavía no se ha construido un reactor comercial económicamente rentable [12].

El principal inconveniente de esta tecnología es que la conversión está limitada por el equilibrio por lo que requiere altas temperaturas. La baja conversión implica un paso adicional de separación para recuperar los productos y reciclar las grandes cantidades de parafinas que han quedado sin reaccionar. Para superar estos problemas, las investigaciones se están centrando en dos direcciones: i) el uso de sistemas de membrana para obtener altas conversiones a bajas temperaturas, separando el hidrógeno y desplazando el equilibrio del proceso; ii) la deshidrogenación oxidativa para superar las limitaciones de equilibrio y operar a bajas temperaturas [13].

Sin embargo, a pesar de algunos progresos en el área de las membranas [14] y en la deshidrogenación oxidativa [15], ninguna planta comercial está actualmente en funcionamiento, aunque se han construido algunas plantas piloto.

1.2.4. Acoplamiento oxidativo de metano (AOM)

Un gran avance en la química del metano ocurrió en 1982 con la publicación de un artículo de Keller y Bhasin [16] de Union Carbide Corporation (UCC), que demuestra que dos moléculas de metano pueden acoplarse oxidativamente dando lugar a etano y etileno:



Los trabajos iniciales muestran que la reacción se lleva a cabo en un modo cíclico en el cual el catalizador primero se oxida y a continuación este material oxidado

1. Introducción

se expone al metano, produciendo etano y etileno. Más tarde, los resultados obtenidos por Hinsen y colaboradores [17] muestran que puede ser utilizada una co-alimentación simultánea de metano y oxígeno.

Un año más tarde, Lunsford y colaboradores publicaron un artículo que describe el uso de catalizadores de MgO dopados con Li para la reacción en condiciones de co-alimentación, demostrando que este catalizador tiene una elevada actividad para convertir metano en compuestos C_{2+} en presencia de oxígeno [18]. Por otro lado, la introducción de cloro en el flujo de reactivos tiene un efecto muy positivo en el rendimiento de etileno [19].

Durante la última década, se ha llevado a cabo una gran investigación en el campo del AOM por las compañías de petróleo y gas y otras grandes organizaciones. Algunas de estas compañías son UCC, Arco, BP, Amoco, Mobil, British Gas, Standard Oil Co. y Philips Petroleum [11].

A pesar de la enorme cantidad de investigaciones realizadas sobre el acoplamiento oxidativo de metano, el proceso todavía tiene algunos inconvenientes que deben ser resueltos antes de que pueda ser comercializado, como son la limitada selectividad de etileno y la alta exotermicidad de la reacción que requiere el diseño de reactores especiales. Además, es complicado por el hecho de que los metales que normalmente se utilizan para la construcción de los reactores catalizan la combustión total de metano [20].

1.3. EL PROCESO MTO

En la actualidad la principal fuente de olefinas ligeras es el *steam cracking*, seguido del proceso FCC. Sin embargo, debido a que las reservas de petróleo son limitadas y al empeoramiento de la calidad del crudo, es necesario buscar fuentes alternativas para satisfacer las necesidades del mercado creciente de estas materias, particularmente del propileno. En este sentido, la producción de olefinas ligeras a partir de metanol (Proceso MTO) es un proceso atractivo, ya que éste puede obtenerse a partir de una amplia variedad de materiales.

El metanol es un producto químico que se utiliza a gran escala para la síntesis de formaldehído, metilterbutil éter (MTBE), ácido acético y una amplia gama de productos químicos. La disminución de la demanda de MTBE, debido principalmente a la decisión adoptada por los EE.UU. para eliminar su uso en la gasolina, está provocando la exploración de nuevas alternativas para la utilización de las plantas de

metanol ya existentes. Una de las posibles alternativas es la conversión de metanol en olefinas (Proceso MTO).

La conversión de metanol a hidrocarburos (MTHC) son procesos mediante los cuales se producen olefinas de bajo peso molecular (proceso MTO) y gasolina (proceso MTG), a partir del metanol producido principalmente por conversión de gas de síntesis obtenido por reformado del gas natural o gasificación de carbón. Una alternativa más sostenible es la posibilidad de que el metanol también se obtenga, vía gas de síntesis, a partir de la gasificación de biomasa [21], o incluso vía captura química de CO₂ por reducción con hidrógeno [22].

1.3.1. DESCUBRIMIENTO DEL PROCESO MTHC

El aumento de los precios del petróleo en 1973, genera la primera gran crisis energética, que lleva a las grandes compañías a desarrollar nuevos métodos para obtener combustibles a partir de materias primas diferentes del petróleo. Es entonces, a principios de los 70, cuando los investigadores de la compañía Mobil, intentando producir compuestos oxigenados a partir de metanol, descubren de forma accidental la reacción de conversión de metanol en hidrocarburos (proceso *methanol to hydrocarbons* o MTHC). Inicialmente se desarrolló la conversión de metanol en gasolina (proceso *methanol to gasoline* o MTG) utilizando la zeolita ZSM-5 como catalizador [23]. Al mismo tiempo, descubrieron que cambiando el catalizador y las condiciones del proceso, es posible obtener con excelentes rendimientos olefinas ligeras de enorme interés en la industria petroquímica (proceso *methanol to olefin* o MTO).

El proceso MTG desarrollado por Mobil a principios de los 70, que permite convertir el carbón y el gas natural en gasolina, atrajo la atención mundial, ya que fue la primera ruta descrita en más de 40 años para producir gasolina a partir de gas de síntesis desde la descripción del proceso Fischer-Tropsch (F-T). Hay dos posibles diseños del reactor: lecho fijo o lecho fluidizado. El principal problema de diseño es el control y la disipación del calor generado por la elevada exotermicidad de la reacción [24-26].

En 1979 el gobierno de Nueva Zelanda decidió construir una planta utilizando el proceso MTG en lugar del proceso Fischer-Tropsch (proceso comercializado por SASOL) para producir gasolinas limpias y de alta calidad a partir de gas de síntesis, con el objetivo de reducir su alta dependencia del petróleo importado. La gasolina producida en este proceso es completamente compatible con la gasolina convencional y se puede comercializar por separado o mezclada con el *pool* de gasolina. Esta planta producía 600.000 toneladas de gasolina al año, que era un tercio de toda la gasolina

1. Introducción

demandada en esa nación [27]. La planta tuvo que cerrar debido a que en los años ochenta no era rentable, ya que el precio de la gasolina era menor que lo que costaba producir el metanol.

En las instalaciones previas se instalaron plantas de demostración de dos tipos de diseño, la mencionada en Nueva Zelanda, de lecho fijo, y otra de lecho fluidizado en Wesseling (Alemania) que operó desde diciembre de 1982 hasta finales de 1985. Esta planta operaba a presiones entre 2,2 y 3,5 bar y a una temperatura de 500°C [28]. El catalizador utilizado fue una zeolita ZSM-5 modificada. En condiciones de estado estacionario, la producción de olefinas fue en torno al 60%. Esta planta consiguió demostrar las ventajas del sistema de reacción en lecho fluidizado, que consigue una mejor selectividad a hidrocarburos en los productos de reacción. Además de producir alta calidad de gasolina (MTG), también se pueden cambiar o variar las condiciones de reacción para producir olefinas (MTO). Dependiendo de la situación del mercado mundial (precio, demanda, etc.) la tecnología de lecho fluidizado parece ser la mejor opción disponible para producir combustibles líquidos a partir de metanol [29, 30]. A pesar de los buenos resultados obtenidos el cambio en la demanda y precio mundial de los productos intermedios o finales hizo que la planta también tuviese que cerrar.

Por otro lado, más recientemente, UOP y Norsk Hydro han desarrollado y demostrado conjuntamente una mejora en el proceso MTO, patentada en 1996 [31]. El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 1.5. El 80% del carbono procedente del metanol alimentado se convierte en etileno y propileno y el 10% en butileno, obteniéndose, por lo tanto alrededor del 90% de olefinas ligeras. Variando las condiciones de reacción, pueden obtenerse relaciones etileno/propileno entre 1,5 y 0,75 [32]. El catalizador empleado es un silicoaluminofosfato modificado, SAPO-34, originalmente descubierto por Union Carbide en los años 80.

Aunque termodinámicamente esté favorecida la formación de hidrocarburos pesados (de más de cinco átomos de carbono), estos se producen en mucha menor cantidad con el SAPO-34 que con la zeolita ZSM-5. Esto es debido al tamaño de los poros, que es menor que los diámetros de estos compuestos, y por la acidez intermedia del catalizador SAPO-34 [33].

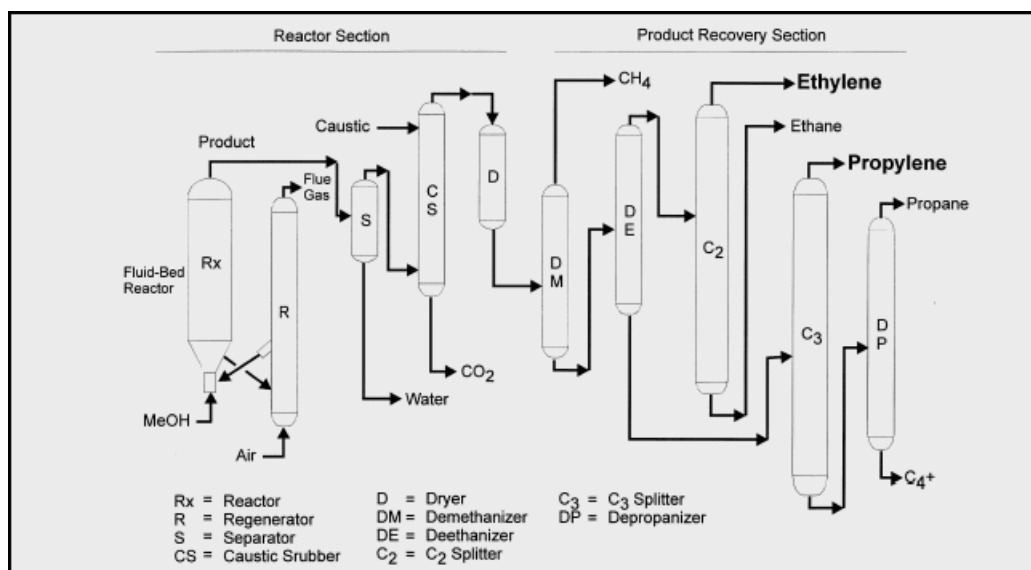


Figura 1.5. Proceso MTO UOP/Hydro [28].

En el diagrama de flujo, el metanol evaporado se alimenta directamente al reactor de lecho fluidizado, el cual opera para obtener casi el 100% de conversión de metanol. Tanto metanol purificado como crudo (tiene alrededor de un 17 % de agua) puede utilizarse como materia prima. La opción de usar metanol crudo abre las puertas a una posible integración con una unidad de metanol localizada en el mismo sitio, lo cual supondría un ahorro importante evitando la etapa de purificación del metanol. El catalizador usado es recirculado al regenerador de lecho fluidizado, donde el coque se quema, y luego regresa al reactor.

El balance total de materia para la producción anual de 500.000 toneladas de etileno se muestra en la Tabla 1.5. Esta cantidad de producción de etileno, requiere una alimentación de 2.330.000 toneladas de metanol.

La economía del proceso MTO de UOP/Hydro queda demostrada al compararla con una planta convencional de craqueo de naftas que tiene integrada un complejo de gas natural [34]. Para una planta de EE.UU de gas natural basada en el proceso de metanol a olefinas, el beneficio obtenido en relación a la inversión realizada (ROI) es alrededor del 30%. Mientras que con una de *steam cracking* es del 26%. Para una unidad de metanol sola, usando metanol con coste de 100\$/ton, el ROI sería mayor del 36,5%.

1. Introducción

Tabla 1.5. Balance de materia del proceso MTO (datos en toneladas) [31].

	Alimentación	Productos	Rendimiento en C (%)
Metanol	2.330.00		
Etileno		500.000	49,0
Propileno		327.000	32,0
Butileno		100.000	10,0
C ₅₊		22.000	2,0
H ₂ , C ₁₊ parafinas		35.000	3,5
Cox		5.000	0,5
Coke		31.000	3,0
Agua		1.310.000	
Total	2.330.000	2.330.000	100

Hoy en día, con los precios del petróleo en los niveles mas altos de la historia, la crisis energética que no ha hecho más que empezar, este proceso está volviendo a resultar económicamente factible, por lo que se introducirá en muchas refinerías como la alternativa para producir gasolina sintética, y se abrirán nuevas vías de mejora del proceso, según la demanda de productos.

Recientemente ha surgido una nueva vía *Coal To Liquid* (CTL, Carbón a Líquido). La tecnología aplicada en Nueva Zelanda y los resultados de un programa llevado a cabo por el grupo Sasol y su socio el Grupo Shenshua (el mayor productor mundial de carbón) han desarrollado un proyecto donde se ha construido la primera instalación comercial del mundo en Inner, Mongolia, que produce 24.000 barriles por día (principalmente diesel). El gobierno chino aprobó su construcción en 1998 cuando el precio del petróleo era de 12 \$/b, el estudio se completó en 2002, cuando el precio del petróleo era de 22 \$/b, la construcción comenzó en 2004 con el petróleo a 37 \$/b y se terminó en el 2008 cuando el precio del barril de petróleo comenzaba a subir hasta más de los 120 \$/b, precio al que está actualmente. Esta planta se espera que llegue a su plena capacidad en 2015. Con estos datos se pone de manifiesto la viabilidad de este proceso, frente a las expectativas del aumento de los precios del petróleo, y la escasez del mismo.

También se ha construido una planta piloto de CTL en Shangai, y está previsto el desarrollo de 7 plantas piloto en el este de china. Estos proyectos de CTL fueron vistos inicialmente como un instrumento clave para impulsar la seguridad energética de China, aunque han surgido muchos detractores en lo que se refiere a la utilización del

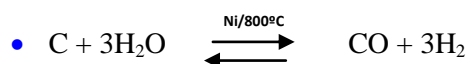
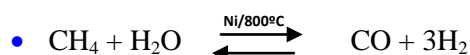
agua y los altos costes, lo que causó que decenas de proyectos fueran cancelados antes de 2008.

1.3.2. LA REACCIÓN MTG Y MTO

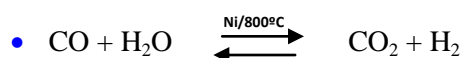
Estas reacciones se englobarían en un proceso tecnológico más complejo que incluye la producción de metanol, CH_3OH , como intermedio en la refinería, principalmente a partir del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) obtenido por gasificación de carbón o biomasa o por reformado del gas natural (*steam reforming*), o mediante la captura química de CO_2 .

En la vía principal de obtención del metanol que se usa como alimentación para producir gasolina mediante el proceso desarrollado por Mobil (MTG), interviene una serie de tres reacciones:

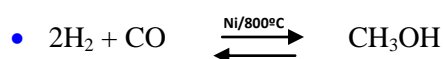
- 1ª etapa. Reformado del gas natural o combustión parcial de carbón.



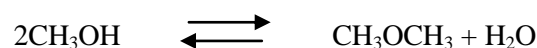
- 2ª etapa. Reacción de desplazamiento del gas de agua (*water-gas-shift*, WGS).



- 3ª etapa. Síntesis de Metanol.



El mecanismo básico de la reacción de conversión del metanol en hidrocarburos corresponde a un equilibrio donde el metanol sufre una primera deshidratación, produciéndose dimetil éter más agua.

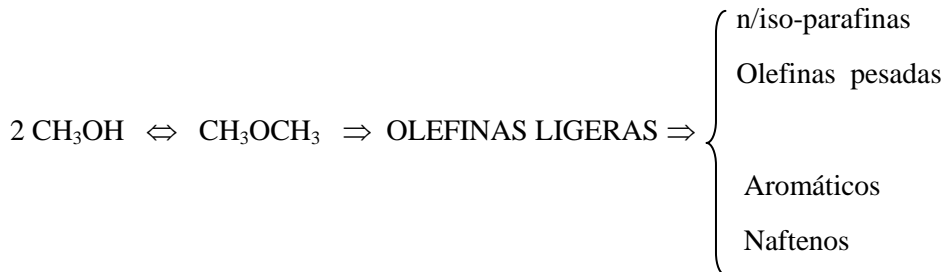


La mezcla resultante formada por metanol, agua y dimetil éter a su vez se vuelve a deshidratar mediante una reacción catalítica y se forma el enlace C-C dando olefinas ligeras. En la última etapa de la reacción, las olefinas ligeras se convierten en

1. Introducción

parafinas, aromáticos, naftalenos y olefinas más pesadas. La selectividad de esta última etapa viene dada por las condiciones en las cuales se produce la reacción [23, 35, 36].

El proceso MTG puede resumirse básicamente en las siguientes etapas:



La selectividad de la reacción puede ser modificada dando lugar a diferentes subprocesos, MTO/MTG (*methanol to olefins, methanol to gasoline*) permitiendo producir olefinas ligeras o gasolina, respectivamente.

El proceso MTG tiene lugar a temperaturas en torno a 400°C y utiliza como catalizador ZSM-5 (zeolita de tamaño de poro medio). Con estas condiciones se convierten las olefinas formadas en parafinas y aromáticos. Sin embargo, durante el progreso de esta reacción se llega a obtener una mezcla de productos que contiene aproximadamente un 40% de olefinas ligeras. Esta proporción puede ser incluso más elevada si se utilizan otras condiciones de reacción (zeolitas o zeotipos de tamaño de poro pequeño como catalizadores, aumentando la temperatura de reacción...). De esta manera surge el proceso MTO cuyos productos principales de reacción son olefinas entre C2-C4 y como subproductos gasolina de alto octanaje [35].

En estos años también surge el proceso MOGD, el cual transforma las olefinas en gasolina y destilados. En la Figura 1.6 podemos observar un esquema del proceso industrial de las reacciones MTG-MTO.

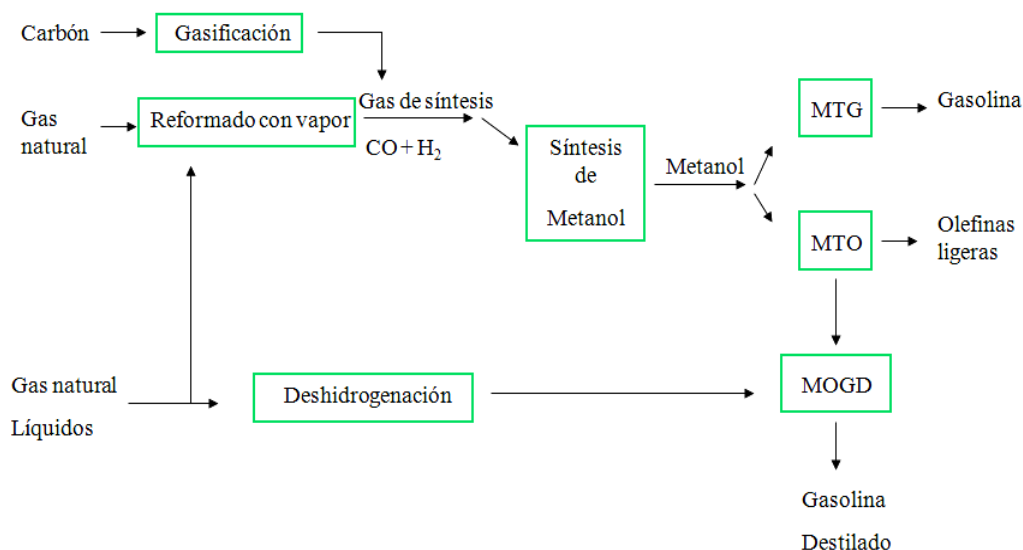


Figura 1.6. Esquema del proceso industrial de producción de gasolina, olefinas y destilado vía metanol según la tecnología diseñada por Mobil.

1.4. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO MTO

Entre todos los materiales zeolíticos estudiados, la zeolita ZSM-5 y el zeotipo SAPO-34 son los que han recibido mayor atención, debido a su excelente actividad catalítica en los procesos MTG y MTO, respectivamente. Utilizando la zeolita ZSM-5 se obtienen una amplia gama de productos, en particular, compuestos aromáticos y parafinas [37]. Con el fin de aumentar su selectividad a olefinas ligeras se han propuesto diversas mejoras incluyendo el funcionamiento del reactor a elevada velocidad espacial y bajas conversiones de metanol e introduciendo algunas modificaciones en los catalizadores [38]. La primera opción requiere regenerar y reciclar el catalizador debido a que en esas condiciones de reacción la desactivación del catalizador es muy rápida [39]. Por otra parte, se han llevado a cabo diversos intentos de modificar la zeolita ZSM-5, tratando de disminuir su acidez para intentar eliminar la formación de hidrocarburos aromáticos como subproductos de reacción. Una extensa revisión bibliográfica de la literatura respecto a este tema fue publicada por Chang [40]. En todos los casos, la producción de aromáticos es inevitable a altas conversiones de metanol.

El uso de zeotipos de tamaño de poro pequeño y menor acidez, en particular el SAPO-34, permiten una alta selectividad a olefinas ligeras incluso con conversiones del 100% de metanol [41]. Este resultado se atribuye a la estructura porosa en cajas del

SAPO-34 (estructura CHA), que es bastante diferente al sistema de canales de la zeolita ZSM-5 (estructura MFI), y también a su acidez mucho más moderada.

1.4.1. CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS SOBRE ZSM-5 Y SAPO-34

Para aumentar la selectividad hacia las olefinas ligeras, se han llevado a cabo distintas modificaciones sobre la zeolita ZSM-5 sintetizada por Mobil. Rodewald [42] observó un incremento en la selectividad a etileno al utilizar ZSM-5 intercambiada con cationes alcalinos y alcalinotérreos de elevado radio iónico (Cs^+ , Ba^{2+}). A bajas conversiones, la selectividad a etileno con CsZSM-5 es un 10% superior a la de ZSM-5. A altas conversiones esta diferencia es en torno al 40%. Sin embargo, esto contradice el estudio realizado por Dehertog y Froment [37] en el cual no se observó ninguna mejoría al utilizar ese mismo catalizador.

Kaeding y Butter [43] modificaron la zeolita ZSM-5 con compuestos de fósforo. La selectividad a parafinas C2-C4 disminuyó del 39 al 5% y la de compuestos aromáticos también disminuyó, del 40 al 20%. Por el contrario, la selectividad a olefinas ligeras aumentó del 1,6 al 39%. Sin embargo, la conversión de metanol sobre este catalizador modificado fue sólo del 11,4%. Dehertog y Froment [37] también obtuvieron con P-ZSM-5 un aumento de olefinas ligeras en comparación con la ZSM-5. A temperaturas superiores a 480°C esta mejoría no se observó.

Al-Jarallah y colaboradores [44] estudiaron la conversión de metanol a olefinas ligeras utilizando una zeolita con estructura MFI de alto contenido de silicio. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 400°C, velocidad espacial (WHSV) de 4 h⁻¹, presión de 1 bar y una relación metanol/nitrógeno de 2,78. La zeolita fue modificada por impregnación con nitratos de Ag, Ca, Cd, Cu, Ga, In, La y Sr para estudiar sus efectos en la actividad y selectividad. La incorporación de La y Ag mejoró la selectividad de olefinas ligeras en un 18 y 14%, respectivamente, en comparación con el catalizador sin impregnar. Esta mayor selectividad hacia estos compuestos se atribuyó a una reducción del tamaño de poro de los canales de la zeolita.

Por otro lado, los silicoaluminofosfatos (SAPO) desarrollados originalmente en los años 80 por UCC, y especialmente el SAPO-34, han mostrado un excelente comportamiento en la conversión de metanol en olefinas ligeras. A conversiones del 100%, Kaiser [41] obtuvo selectividades del 96% de olefinas ligeras, mostrando muy bajas cantidades de metano y otros hidrocarburos saturados. Marchi y Froment [42] también probaron el SAPO-34. A 480°C y una velocidad espacial de 0,96 h⁻¹ los productos obtenidos fueron los siguientes: 41,4% de etileno, 36,9 % de propileno, 12,6 % de butenos y pequeñas cantidades de metano y parafinas. La conversión de metanol

era cercana al 100%. No se detectaron compuestos aromáticos. La alta selectividad a olefinas C2-C4 y la ausencia de compuestos aromáticos se explica por el tamaño de poro, que es más pequeño que los diámetros de los compuestos aromáticos, la acidez moderada y la baja relación entre la concentración de centros ácidos en la superficie externa en relación con la superficie interna.

En un intento de modificar la selectividad y el tiempo de vida del SAPO-34, Inui y colaboradores [45] introdujeron níquel en este material. Probaron catalizadores Ni-SAPO-34 con una relación Si/Ni de 40, obteniendo selectividades del 90% de etileno para una conversión del 100% de metanol. Sin embargo, el catalizador no fue fácil de reproducir [46] debido a que la selectividad es muy sensible a las propiedades que dependen de la preparación del material.

1.4.2. MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción de la conversión de metanol a hidrocarburos ha sido discutido en detalle por Chang [38]. Se pueden distinguir tres pasos principales: la formación del dimetil éter, la formación inicial del primer enlace C-C y las posteriores reacciones de los productos primarios dando lugar a hidrocarburos más pesados.

1.4.2.1. Formación de dimetil éter (DME)

Las distintas reacciones que dan lugar al DME sobre los centros ácidos de una zeolita se muestran en la Figura 1.7 [47]. Se sabe que la formación de DME a partir del metanol precede a la formación de hidrocarburos. Los diferentes pasos descritos en la Figura 1.7 son los mismos que tendrían lugar al utilizar el SAPO-34.

Experimentos realizados por Chang [38] muestran que el camino de reacción para la formación de los hidrocarburos es el mismo cuando se utiliza DME en lugar de metanol. La formación de DME tiene lugar de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Adsorción reversible de las moléculas de metanol sobre los centros ácidos Brönsted del catalizador.
2. Deshidratación del metanol protonado para formar grupos metoxilo en la superficie del catalizador.
3. Reacción de una nueva molécula de metanol con el grupo metoxilo superficial dando lugar a ion dimetiloxonio (DMO^+).

1. Introducción

4. Formación de DME por desprotonación de DMO^+ , regenerándose el centro ácido Brönsted.

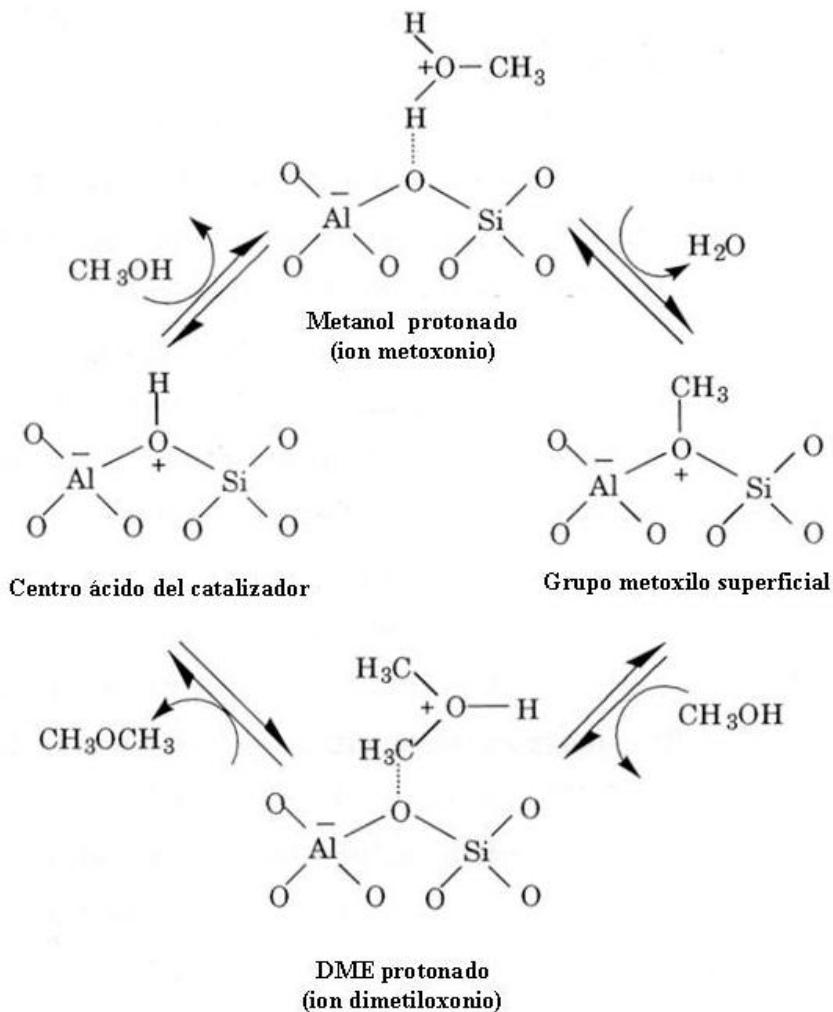


Figura 1.7. Mecanismo de formación de DME [47].

1.4.2.2. Formación de hidrocarburos primarios

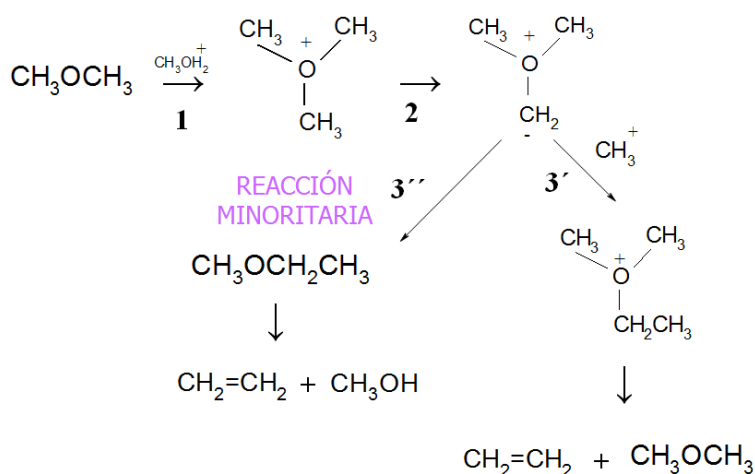
Numerosos grupos de investigación han tratado de entender el complejo mecanismo de este proceso, que sigue a la formación del DME.

El mecanismo de la reacción no se conoce con exactitud en la actualidad, pero hay diferentes propuestas. La principal controversia radica en el mecanismo de formación del primer enlace C-C.

Alguno de los mecanismos propuestos son los siguientes:

1. Mecanismo oxonio

Según el mecanismo propuesto por van den Berg y col. [48], el dimetil éter reacciona con un centro Brønsted de la zeolita formando un ion dimetiloxonio, que reacciona con otra molécula de dimetil éter para formar un ion trimetiloxonio. Alternativamente, esta especie se podría formar por una condensación entre metanol y dimetil éter (esquema mostrado más abajo), de acuerdo a la propuesta de Olah [49]. A continuación, el ion oxonio se desprotonaría por un centro básico y formaría una especie metileno iluro asociada a la superficie [50, 51]. La siguiente etapa puede ser una reacción intramolecular de formación de metiletil éter mediante una transposición de Stevens [48] o bien una metilación intermolecular que da lugar a un catión etildimetiloxonio [52]. En ambos casos, el etileno se formaría en una subsiguiente etapa de eliminación beta.



Respecto a este mecanismo está en discusión, por una parte, tanto la existencia de intermedios iluro de oxonio como su capacidad para experimentar una transposición de Stevens y, por otra parte, la capacidad de los centros básicos de la zeolita para abstraer un protón de los iones oxonio y formar estos iluros.

2. Mecanismo carbeno

Tiene lugar una eliminación α de agua en el metanol, en la que intervendrían conjuntamente centros ácidos y básicos de la zeolita dando lugar a la formación de un carbeno. Esta etapa estaría seguida bien por una polimerización del carbeno resultante

1. Introducción

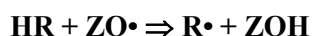
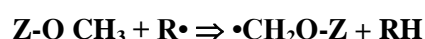
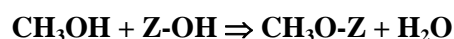
dando lugar a olefinas o bien por una inserción del carbeno en metanol o dimetil éter. [53-55]. Sin embargo, los carbenos a diferencia de los carbocationes no son selectivos a insertarse en una determinada posición del reactivo. De esta manera, si tenemos propano y carbeno en el medio de reacción, se obtendría una distribución estadística de los isómeros de butano, lo que no está de acuerdo con las bajas relaciones i/n-butano que se observan experimentalmente, si bien se ha sugerido que estos resultados experimentales podrían justificarse por la transferencia de hidruro entre propano y cationes butilo.

3. Mecanismo carbocatiónico

Según esta propuesta, grupos metoxilo en la superficie del catalizador funcionarían como cationes metilo libres, que se adicionan al enlace C-H del dimetil éter para formar un estado de transición de tipo carbonio [56]. La reacción terminaría con la abstracción de un protón [57]. Sin embargo, no está del todo claro que el enlace C-H del metanol o dimetil éter sea suficientemente nucleófilo para que tenga lugar la sustitución propuesta.

4. Mecanismo vía radicales

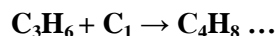
Se ha propuesto también un mecanismo vía radicales libres para explicar la formación de los intermedios metiloxonio. Este mecanismo propone que los radicales se forman inicialmente por la interacción de dimetil éter con centros paramagnéticos de la zeolita (defectos). La formación del enlace C-C sería consecuencia de la unión directa de los radicales [51]. Este mecanismo evita el requisito de que existan centros básicos fuertes en la zeolita para que pueda tener lugar la abstracción de un protón del enlace C-H [51]. Sin embargo, este mecanismo es difícil de justificar debido a la alta probabilidad de que los radicales interaccionen con la superficie de la zeolita [50, 58]. Por ello, se ha propuesto como alternativa el siguiente esquema de reacción:



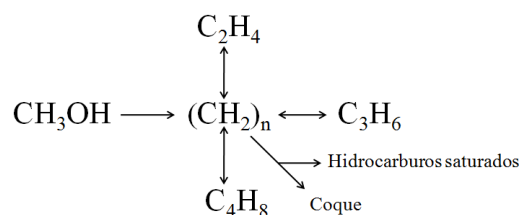
Los posibles mecanismos de reacción que se han propuesto pueden clasificarse en dos grupos:

A) Mecanismo de tipo consecutivo

Se trata de la adición de un carbono procedente del metanol durante cada etapa. Tendrían lugar reacciones de adición y craqueo de alquenos como se muestra en el siguiente esquema [59]:

**B) Mecanismo de tipo paralelo** también llamado mecanismo “*hydrocarbon pool*”.

Se ha comprobado mediante marcaje isotópico que sólo una pequeña parte del propeno formado en la reacción proviene de la adición de metanol sobre eteno, de tal forma que la mayoría del propeno presente en el medio de reacción se forma directamente desde el metanol [59, 60], lo que ha llevado a proponer un mecanismo de tipo paralelo, en el que los diferentes productos se formarían a partir de una especie hidrocarburo intermedia (representada como $(\text{CH}_2)_n$):

**1.4.2.3. Formación de olefinas pesadas**



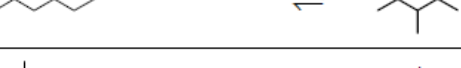
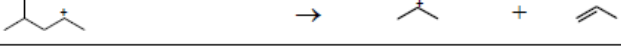
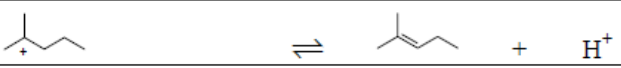
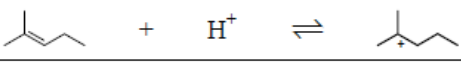
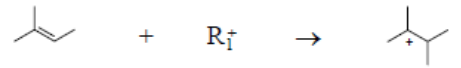
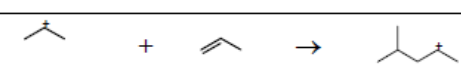
En el proceso MTO, al igual que cualquier otra transformación de un hidrocarburo sobre un catalizador heterogéneo ácido, la conversión de los productos primarios en hidrocarburos más pesados tiene lugar a través de mecanismos en los cuales se forman iones carbenio por protonación de las olefinas. Las reacciones características que tienen lugar para aumentar o disminuir el número de carbonos en las olefinas son: metilación, oligomerización y craqueo (a partir de eliminaciones β de los iones carbenio) [61].

Los iones carbenio pueden ser modificados, manteniendo el mismo número de átomos de carbono, a través de varios tipos de reordenamientos, como la transposición de metilos y la formación de anillos ciclopropano protonados (PCP). Como resultado, casi todos los isómeros de las olefinas pueden formarse a través de reacciones de

1. Introducción

eliminación de los iones carbenio resultantes de la protonación de olefinas. En la Tabla 1.6 se resumen algunas reacciones que dan lugar a la formación de olefinas superiores a través de iones carbenio como intermedios.

Tabla 1.6. Reacciones tipo de carbenos que dan lugar a la formación de olefinas pesadas [61].

Reacciones	Ejemplos
Transposición de H	
Transposición de Metilo	
Ramificaciones de PCP	
Eliminación β	
Desprotonación	
Protonación	
Metilación	
Oligomerización	

A altos tiempos de reacción y altas conversiones de metanol, las olefinas se convierten en parafinas y compuestos aromáticos. La formación de estos productos es debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno seguido de ciclaciones de los iones carbenio derivados de las olefinas.

1.4.3. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

En comparación con la zeolita ZSM-5, el SAPO-34 sufre una rápida desactivación en el proceso MTO debido a la deposición de coque. Esto se atribuye al gran tamaño de las cavidades del SAPO-34 [36]. La desactivación se inicia cuando se forman compuestos aromáticos y compuestos ramificados en el interior de las cajas de mayor tamaño. Estas moléculas no pueden difundir a través de la estructura porosa del SAPO-34 porque sus diámetros son mayores que la apertura de la caja de la chabacita. Por lo tanto, permanecen en el interior de las cajas dando lugar a depósitos carbonosos bloqueando las aperturas de los poros e impidiendo el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos.

Las condiciones de reacción juegan un papel muy importante en la desactivación del catalizador. Marchi y Froment [33] han demostrado que es posible eliminar el paso de formación de depósitos carbonosos en el SAPO-34 aumentando la temperatura y añadiendo cantidades importantes de agua en la alimentación junto con el metanol. Se cree que el agua debilita los centros ácidos fuertes responsables de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por otro lado, el aumento de la temperatura favorece la formación de olefinas respecto a compuestos aromáticos oligómeros.

Debido a la rápida desactivación de estos catalizadores, es interesante mejorar sus propiedades fisicoquímicas para intentar retardar o evitar este proceso de desactivación, que es el punto de partida de este trabajo.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en todos los procesos de obtención de olefinas o gasolina a partir de metanol se emplean catalizadores sólidos microporosos de tipo zeolítico. En el capítulo siguiente se describen de forma detallada sus principales características así como su preparación y aplicaciones.

1.5. MATERIALES ZEOLÍTICOS

Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el mineralogo sueco Cronstedt en 1756, al descubrir un mineral Estibilita [62], que presentaba unas propiedades especiales. Este mineral desprendía agua cuando se calentaba a la llama. Al enfriarse de nuevo, el material se hidrataba, por lo que podía someterse a repetidos procesos de hidratación y deshidratación, sin ninguna alteración aparente del material. Cronstedt denominó a este nuevo tipo de minerales como zeolitas, nombre que proviene del griego, por la combinación de las palabras *Lithos*, (piedra) y *Zeos* (hervir), es decir que una zeolita es una “piedra que hierve”.

En los siguientes años no se realizaron grandes avances. No fue hasta 1932 cuando McBain introdujo el término de tamiz molecular para definir a estos materiales como sólidos porosos que actúan como tamices a una escala molecular, con poros de diámetro entre 0,3 y 2 nm [63]. En 1948 Barrer publicó la primera síntesis de una zeolita, con una estructura análoga a la zeolita natural Mordenita [64]. Desde la aparición de la primera zeolita sintética, los trabajos de investigación han crecido exponencialmente y en la actualidad hay más de 176 estructuras diferentes conocidas [65].

El estudio y las aplicaciones de las zeolitas han aumentado considerablemente en las últimas décadas. Estas aplicaciones incluyen el intercambio de iones (eliminar la dureza del agua, en detergentes...), como absorbentes (para controlar el pH de los suelos, la humedad, como aditivos y abonos) y como catalizadores [66]. Actualmente,

1. Introducción

la investigación en zeolitas se centra en estudios relacionados con la síntesis, las propiedades de intercambio catiónico, y entre las más importantes, cabe destacar su uso en procesos industriales, como el refinado de petróleo y petroquímica, así como procesos de síntesis de productos de alto valor añadido [66, 67].

1.5.1. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos de estructura tridimensional ordenada con canales y cavidades. Su estructura está constituida por una red tridimensional infinita formada por unidades primarias de tetraedros TO_4 , donde T puede ser bien silicio (Si), o bien aluminio (Al), unidos entre sí compartiendo vértices. La disposición de estos tetraedros a lo largo de las tres dimensiones del espacio da lugar a las distintas estructuras de las zeolitas, cuya característica común más importante es la existencia de canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicas de cada estructura. Es difícil determinar la distribución de los átomos de silicio y aluminio en la red cristalina usando métodos de caracterización estructurales convencionales debido a que tienen radios iónicos similares y disposiciones de electrones de los iones parecidas. Sin embargo, siempre se tiene que cumplir la regla de Löwenstein [68], la cual nos dice que la unión entre dos de estos aluminios tetraédricos a través de un oxígeno no está permitida. De esta manera, un tetraedro de aluminio sólo puede unirse a cuatro silicios adyacentes (se denota Al (4Si)). Un tetraedro de silicio puede enlazarse tanto a tetraedros de aluminio como de silicio. Por lo tanto, el silicio puede presentar diferentes entornos de coordinación: Si(0Al, 4Si), Si(1Al, 3Si), Si(2Al, 2Si), Si(3Al, 1Si) y Si(4Al, 0Si).

En las estructuras zeolíticas, los tetraedros TO_4 (que constituyen las unidades primarias) se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU, del acrónimo en inglés), que pueden ser, entre otras, anillos formados por entre 3 y 14 tetraedros, dobles anillos, o incluso, estructuras poliédricas. La estructura final del material consistirá en el ensamblaje de esas unidades secundarias de construcción. Así, en función del número de unidades secundarias de construcción que compartan distintas zeolitas se puede establecer una relación estructural entre ellas [69]. En la Figura 1.8 se muestra el proceso de construcción de los materiales zeolíticos.

En función del número de tetraedros que constituyen el anillo de mayor tamaño que da acceso a las cavidades, se denominan zeolitas de poro pequeño cuando este anillo es de 8 miembros o menos, de poro mediano cuando el anillo es de 10 miembros, de poro grande cuando el anillo es de 12 miembros y de poro ultragrande cuando el anillo es de mayor tamaño [70] (Figura 1.9).

Los canales que conforman las estructuras pueden disponerse en una, dos o en las tres direcciones del espacio dando lugar a sistemas de canales mono, bi o tridireccionales. Además es posible que existan interconexiones entre los canales y, por tanto, se incremente el volumen interno.

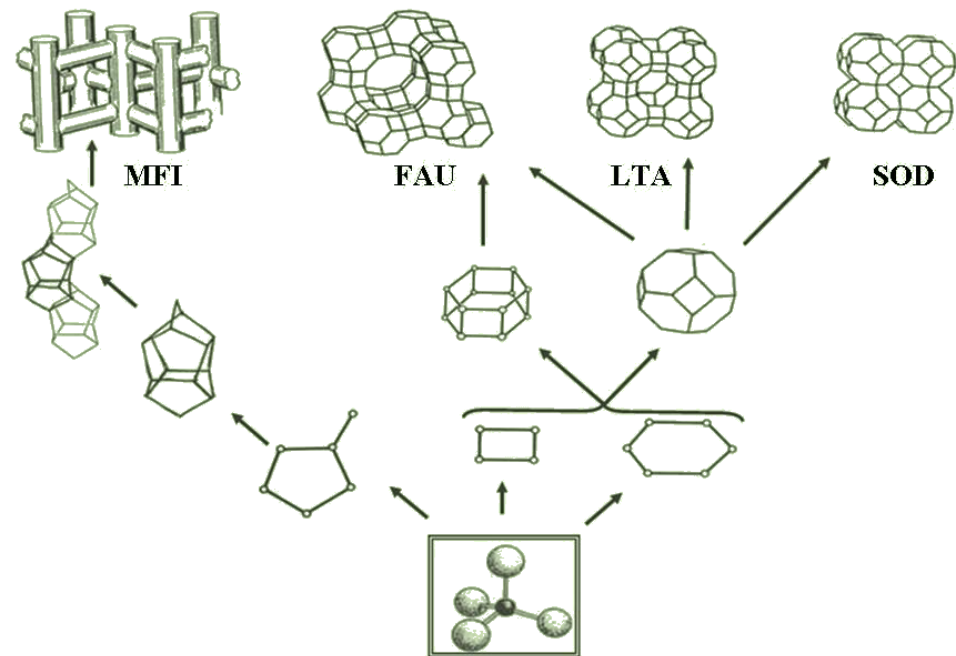


Figura 1.8. Procesos de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias y secundarias de construcción.

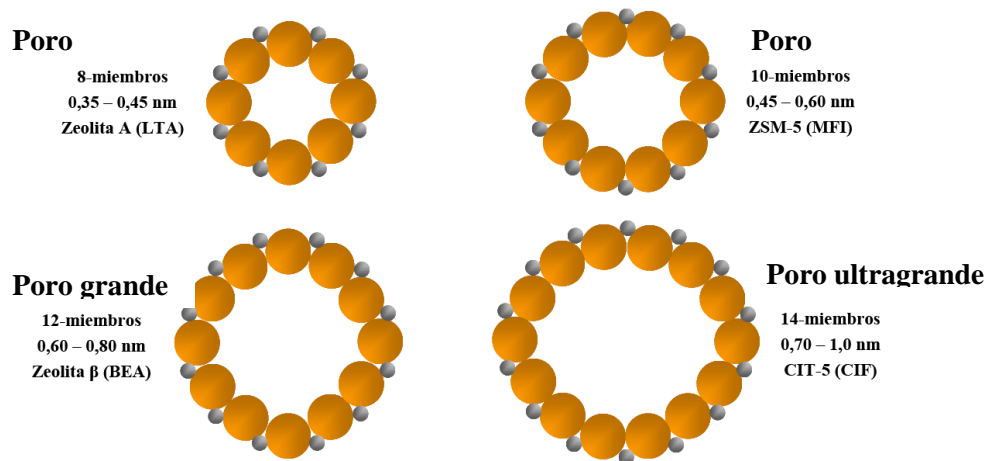


Figura 1.9. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.

1.5.2. ZEOTIPOS

Los materiales zeolíticos pueden ser sintetizados en una amplia variedad de composiciones. Cuando la red inorgánica está compuesta sólo por átomos tetraédricos de silicio y aluminio (aluminosilicatos), se denominan propiamente zeolitas. Sin embargo, tanto el aluminio como el silicio pueden ser sustituidos por muchos otros elementos del sistema periódico. Cuando los elementos tetraédricos de la estructura zeolítica son distintos de silicio y aluminio, los materiales son denominados zeotipos. Éstos engloban a una gran variedad de materiales, con propiedades similares a las zeolitas pero cuya composición química varía. Se han conseguido introducir en las redes zeolíticas elementos como: galio, germanio, titanio, vanadio, fósforo, magnesio, manganeso, hierro, berilio, cobalto, boro, zinc, cromo y cobre. De esta manera se pueden obtener materiales análogos a las zeolitas con propiedades muy diversas.

Dentro de este grupo tan variado cabe destacar los materiales microporosos tipo aluminofosfato (AlPO_4), sintetizados por primera vez por Wilson y colaboradores en 1982 [71]. En esta familia tenemos unidades tetraédricas AlO_4 y PO_4 (Figura 1.10) que se alternan entre sí estrictamente [72] formando una red cristalina sin carga, análoga a la sílice.

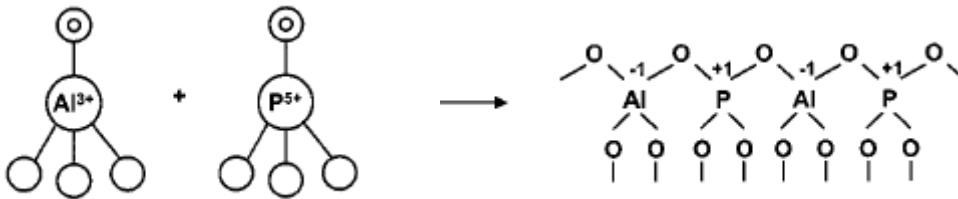


Figura 1.10. Construcción de un material aluminofosfato microporoso [73].

En 1985 Lock y colaboradores [74, 75] descubrieron una nueva familia de materiales denominada silicoaluminofosfatos (SAPO), en los cuales se incorpora silicio a una red AlPO. En 1985, Messina y colaboradores [76] obtuvieron una serie de metaloaluminofosfatos (MeAPO) que además de fósforo y aluminio contienen otro metal. De esta manera se ha conseguido introducir multitud de elementos en las redes AlPO pudiéndose obtener materiales zeolíticos con composiciones muy diversas.

1.5.3. SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA

La sustitución isomórfica consiste en el reemplazo de un elemento en una red cristalina por otro elemento con radio catiónico y requisitos de coordinación similares. Este concepto, como ya se ha explicado, se da en los tamices moleculares, como zeolitas y AlPO, y es muy importante ya que puede resultar en nuevos materiales con especiales propiedades catalíticas. En las redes de aluminofosfatos, numerosos elementos han sustituido al Al^{3+} y al P^{5+} , dando lugar a los MeAPO, anteriormente mencionados. Flaningen y colaboradores [77] propusieron una serie de reglas químicas estructurales para estas redes AlPO:

- Los metales se incorporarán en la estructura en un sitio ocupado por aluminio.
- El silicio se incorporará en un sitio de fósforo.
- Dos átomos de silicio pueden sustituir a un par fósforo + aluminio.

Martens y colaboradores [78] ampliaron estos conceptos, proponiendo tres mecanismos de sustitución isomórfica (SM) (Figura 1.11). Elementos monovalentes (Ia), divalentes (Ib) y trivalentes (Ic) que sustituyen al aluminio, y por lo tanto se enlazan al fósforo a través de átomos de oxígeno (Mecanismo SM1). Elementos tetravalentes (II a) y pentavalentes (II b) sustituyen al fósforo (Mecanismo SM2). Finalmente existe un tercer tipo de sustitución heterogénea (SM3) en el que dos átomos de silicio sustituyen un par aluminio + fósforo.

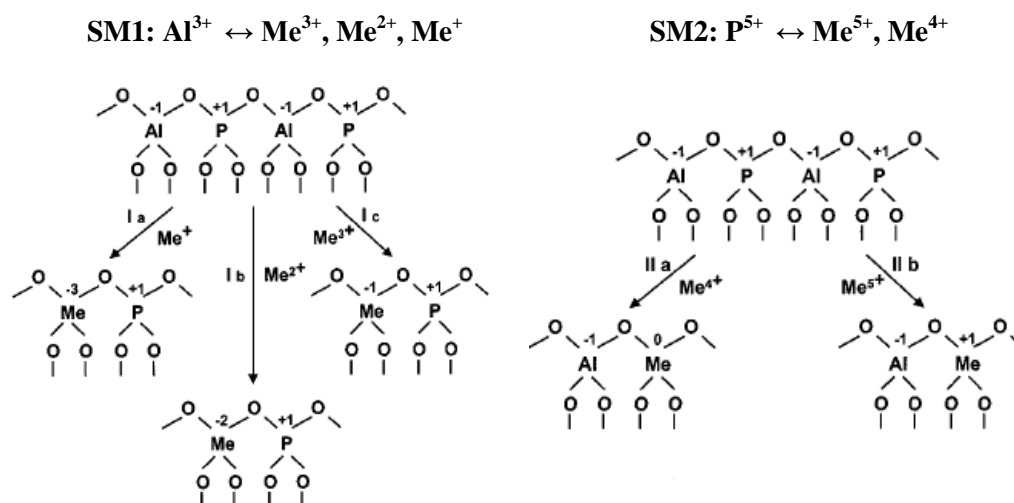


Figura 1.11. Mecanismo de Sustitución isomórfica SM1 (Izquierda) y Mecanismo de sustitución isomórfica SM2 (derecha) [78].

1. Introducción

En los silicoaluminofosfatos (SAPO), la sustitución de Al(III) o P(V) por Si(IV) va a crear una diferencia de carga. Como sólo se pueden sintetizar redes neutras o cargadas negativamente, el silicio no puede sustituir a aluminios aislados. Va a haber dos posibles mecanismos en la incorporación de silicio en la red del aluminofosfato. Una sustitución de un átomo de fósforo por uno de silicio (Mecanismo SM2) genera carga negativa en la estructura que puede ser contrarrestada por protones y por lo tanto se está introduciendo acidez en el material. La otra posibilidad es sustituir un aluminio y un fósforo por dos átomos de silicio (Mecanismo SM3). En este caso no se genera ninguna carga. La sustitución aislada de un átomo de aluminio y uno de fósforo adyacentes en un AIPO por dos átomos de silicio generaría inevitablemente uniones Si-O-P. Sin embargo, esto no tiene lugar, ya que la formación del enlace Si-O-P es poco probable porque es un enlace muy débil. Una manera de evitar esta unión Si-O-P es si un número mayor de átomos de silicio están unidos entre sí a través de los oxígenos donde estos silicios están ocupando los sitios del aluminio y del fósforo en la estructura del AIPO. De esta manera se genera una región heterogénea denominada “islas de silicio” [79] (Figura 1.12).

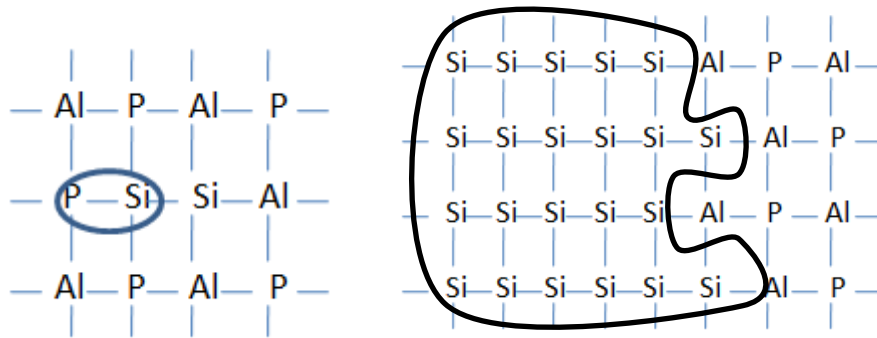


Figura 1.12. Enlace Si-O-P (izquierda) y formación de islas de silicio (derecha).

En la mayoría de los materiales SAPO, el silicio es incorporado de acuerdo a una combinación de los dos posibles mecanismos de sustitución (SM2 y SM3). La sustitución es sensible a muchos parámetros como el contenido de silicio, la naturaleza orgánica del agente director de estructura, la relación orgánico/ Al_2O_3 y $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la mezcla de reacción, el pH y el tiempo y la temperatura de cristalización. En general, el primer átomo de silicio se incorpora a la red sustituyendo a un átomo de fósforo. A partir de una determinada cantidad de silicio (menor que la cantidad de silicio estequiométrica para la sustitución de fósforo por silicio) tienen lugar los dos tipos de mecanismos de sustitución simultáneamente y por lo tanto, comienzan a formarse zonas silíceas en la estructura [79].

En alguna situación, se puede encontrar el caso en el que algunos átomos de silicio de las denominadas “islas de silicio” son sustituidos a su vez por átomos de aluminio y por lo tanto se genera cargas negativas en la red [80] (Figura 1.13).

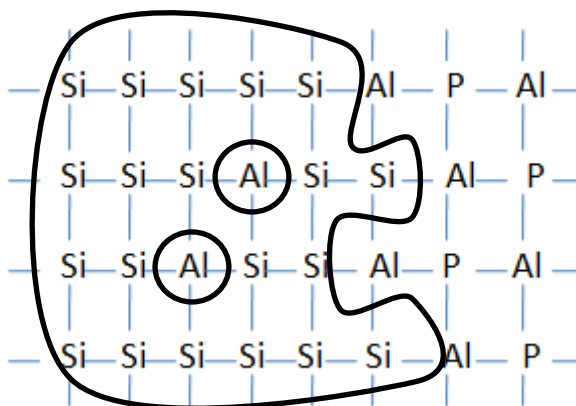


Figura 1.13. Átomos de aluminio sustituyendo a silicios en las regiones de “islas de silicio”.

1.5.4. ACIDEZ

En las zeolitas, la carga negativa presente (que se forma por la presencia de Al^{3+} en la red) es compensada por cationes orgánicos o cationes inorgánicos alcalinos; pero estas zeolitas no muestran acidez Brönsted. Ésta se genera al descomponer los cationes orgánicos por tratamiento térmico, o por intercambio iónico de los cationes compensadores de carga por protones o NH_4^+ seguido de una calcinación. Teóricamente, por cada átomo de aluminio que hay en la red debe haber un protón. Por lo tanto, cuanto mayor sea la cantidad de Al^{3+} que hay en la red, mayor será el número potencial de centros ácidos de las zeolitas. Entonces, el número total de centros ácidos en una zeolita depende de la relación Si/Al en la red, o de forma más general, de la relación $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ [81].

Inicialmente, es posible controlar el número total y la fuerza de los centros ácidos en las zeolitas modificando la composición química de la red. Sin embargo, es común que durante la activación de las zeolitas tengan lugar procesos de desaluminación generando especies de aluminio extra-red. De hecho, la calcinación de zeolitas que contienen NH_4^+ (proceso que se utiliza para obtener la forma ácida de la zeolita) puede producir alguna desaluminación a menos que la descomposición del NH_4^+ se lleve a cabo a vacío. Este aluminio extra-red va a ser el responsable de la presencia de centros ácidos de Lewis en las zeolitas y además, va a aumentar la acidez de los centros ácidos Brönsted debido a un efecto de polarización. Esta interacción entre el aluminio extra-red y los centros Brönsted puede aumentar la actividad catalítica

1. Introducción

de las zeolitas de poro medio y grande. Por lo tanto, no sólo la composición química de la red va a afectar a la acidez del compuesto, sino que también van a influir las distintas especies extra-red presentes [70].

En el caso de los materiales SAPO pueden considerarse como el AIPO correspondiente al que se introduce silicio en la red. El material AIPO es eléctricamente neutro y no presenta centros ácidos Brönsted (su uso como catalizadores ácidos está, así, muy restringido). La sustitución de P^{5+} por Si^{4+} produce carga negativa en la red que puede ser compensada por un protón en un centro Al-OH-Si similar al que forman las zeolitas. Por lo tanto, en el caso de los materiales SAPO, el número de centros ácidos está relacionado con la presencia de átomos de silicio; pero no es posible establecer una correlación directa entre el número de átomos de silicio y el número de protones (que sí se puede hacer en las zeolitas con el número de Al^{3+} en la red). El número y la fuerza de los centros Brönsted generados por los mecanismos de incorporación de silicio van a ser diferentes y en consecuencia, las propiedades de dichos materiales dependen hasta cierto punto de la mayor o menor presencia de ambos procesos [82-84].

Los materiales SAPO con baja concentración de silicio presentan una acidez moderada, en comparación con las zeolitas (aluminosilicatos) que tienen centros ácidos Brönsted más fuertes [85-87]. La introducción de silicio en la red para sustituir al fósforo permite la formación de centros ácidos Brönsted de fortaleza ácida media [87-88]. Sin embargo, aumentando más la cantidad de silicio en la red se puede obtener una acidez mayor que es suficiente para poder llevar a cabo ciertas reacciones ácidas [89-90]. Por eso es importante poder controlar la síntesis de estos materiales y poder obtener catalizadores con un elevado contenido de silicio. De la misma manera, también sería importante poder optimizar el número de centros ácidos Brönsted de fuerza ácida moderada (fuerte). Si se requiere una mayor acidez, será necesario optimizar la formación de islas de silicio en la estructura, puesto que los centros ácidos en el borde de las islas presentan una fuerza ácida mayor [91].

El número y la fuerza de los centros ácidos en los SAPO van a determinar sus aplicaciones como catalizadores. Sus aplicaciones principales son procesos de refinado y procesos de conversión en petroquímica.

1.5.5. SÍNTESIS

La síntesis de los materiales zeolíticos se lleva a cabo mediante el denominado método hidrotermal, ya que en estas condiciones se aumenta la solvatación del agua y la solubilidad de los reactivos activando por lo tanto la reactividad de los materiales. Esto permite el ordenamiento y disolución del gel formado en la primera etapa y como

resultado en un aumento de la nucleación y cristalización. El proceso de síntesis hidrotermal de una zeolita consta básicamente de dos etapas: la formación inicial del gel aluminosilicato hidratado seguido del proceso de cristalización del gel. El proceso de cristalización es bastante complicado, pero de forma general, en él se pueden distinguir cuatro etapas diferentes [86]:

- Condensación de los aniones polisilicato y aluminato.
- Nucleación de la zeolita.
- Crecimiento de los núcleos.
- Crecimiento de los cristales zeolíticos que a veces tiene lugar debido a una segunda nucleación.

El tipo de zeolita que finalmente cristaliza a partir del gel depende de muchos factores en el proceso de síntesis hidrotermal. La composición de los reactivos, el tipo y las propiedades de los reactivos, condiciones de agitación del gel, temperatura y tiempo de cristalización, pH del gel, cationes orgánicos o inorgánicos presentes en el sistema de síntesis y recipiente en el que tiene lugar la reacción juegan papeles muy importantes en la síntesis hidrotermal de las zeolitas. Algunas veces un factor puede afectar a los otros. Por eso es difícil estudiar la influencia de un solo factor en todo el sistema de reacción [86].

En general, el proceso de síntesis hidrotermal de un material zeolítico se resume en los siguientes pasos:

- Se mezclan las fuentes de silicio y aluminio (en el caso de las zeolitas) o de aluminio y fósforo (en el caso de los AIPOs) con el agente director de estructura.
- Se agita el gel resultante hasta obtener una mezcla completamente homogénea.
- Se introduce el gel de síntesis en el reactor, un autoclave en el cual tiene lugar la cristalización a presión autógena (determinada por las condiciones de reacción).
- Se calienta la mezcla de reacción a una determinada temperatura.
- Tras el período de inducción, comienzan a detectarse los primeros cristales de la zeolita. Tras la formación de los primeros cristales tiene lugar el crecimiento y una vez transcurrido el tiempo establecido se detiene la síntesis.
- Los cristales se recogen mediante filtración o centrifugación y posteriormente se lavan y se secan.

1.5.6. AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA

En la síntesis de zeolitas y zeotipos se introducen aminas y otros compuestos orgánicos en el sistema de reacción para actuar como plantilla (en inglés se denomina *template*) o agente director de estructura. Tras la cristalización, estos compuestos se alojan en los canales o cajas de las zeolitas y sus funciones son las siguientes:

- ***Efecto plantilla.***

Los compuestos orgánicos utilizados tienen un papel verdaderamente de efecto plantilla en la síntesis de materiales microporosos cuando la estructura de la zeolita adopta una configuración electrónica y geométrica que es única debido a la molécula orgánica y al eliminar dicha especie, se retiene esa configuración [92].

- ***Efecto director de estructura.***

Muchos de estos compuestos orgánicos tienen una función de director de estructura en la síntesis de materiales microporosos, y por eso recientemente se les ha empezado a llamar agentes directores de estructura (ADE) en la literatura publicada. Estrictamente ADE se refiere al caso en el cual la estructura de una zeolita puede ser sólo dirigida por un único compuesto orgánico [92]. Sin embargo, generalmente ADE se refiere al caso en el cual los compuestos orgánicos dirigen la formación de pequeñas unidades estructurales, cajas o canales, pero no hay una correlación entre la molécula orgánica y la estructura. En estos casos, la presencia del ADE es necesaria pero no suficiente para la formación de una estructura específica [93]. Cambiando la composición del gel y las condiciones de cristalización, un mismo ADE puede dirigir diferentes estructuras. La síntesis de compuestos microporosos es muy compleja ya que hay muchos parámetros que influyen en ella; como pH del sistema, la composición del gel, la solubilidad de los reactivos, el tiempo de agitación, temperatura y tiempo de cristalización, la concentración de los precursores, etc. Durante la síntesis, el ADE puede verse significativamente afectado por estos parámetros. Estos compuestos orgánicos sólo pueden llevar a cabo su función de director de estructura en unas condiciones concretas. Por lo tanto, el hecho de que un ADE pueda dirigir diferentes estructuras indica que la química del gel tiene una influencia importante en el papel director de estos compuestos orgánicos [94].

- ***Efecto de llenado del espacio interior.***

Las moléculas e iones que se encuentran localizadas en la red inorgánica tienen este papel y pueden estabilizar la estructura resultante. Durante la formación de las zeolitas la superficie del cristal es hidrofóbica. Las moléculas orgánicas pueden entrar parcialmente en las cajas y canales de las zeolitas estabilizando la superficie interna hidrofóbica y aumentando la estabilidad térmica y cinética de la red.

- **Efecto de compensador de carga.**

Las zeolitas y algunos zeotipos tienen una red aniónica y necesitan que algún catión (orgánico o inorgánico) compense esa deficiencia de carga de la red. Se ha propuesto que para igualar la densidad de carga entre la red aniónica inorgánica y los cationes orgánicos, tienen un papel importante estas moléculas orgánicas (en su forma catiónica). La estructura de la red inorgánica puede reorganizarse para lograr una adecuada densidad de carga que debe corresponderse con la de las moléculas orgánicas [95].

- **Otros efectos.**

Las especies orgánicas también presentan las siguientes funciones:

- Actúan como agentes supresores inhibiendo la formación de algunas estructuras específicas.
- Evitan la introducción de cationes inorgánicos.

Actúan como agentes complejantes. La interacción entre las especies orgánicas y los átomos de la red puede aumentar su solubilidad, haciendo más fácil su entrada en la red.

1.5.7. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS Y ZEOTIPOS

Las zeolitas y los materiales zeolíticos han encontrado a lo largo del tiempo extensas aplicaciones en diversas áreas, como consecuencia del tamaño de sus poros, de dimensiones moleculares (0,3 - 1,0 nm), y de la uniformidad de éstos, debido a su carácter cristalino [70]. Estas características hacen que estos materiales sean capaces de reconocer, discriminar y organizar moléculas con precisiones de menos de 0,1 nm. Por tanto, esto hace que el poder controlar las propiedades de las zeolitas a través de estrategias de síntesis sea siempre un tema de gran importancia e interés. Sus principales aplicaciones se basan en tres propiedades fundamentales, que dependen tanto de su estructura como de su composición química:

➤ **Gran capacidad de intercambio iónico**

Derivada de la presencia de cationes extrarred que compensan la carga negativa de la estructura generada por la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en las zeolitas, y de Al^{3+} o P^{5+} por otros iones Me^{n+} en los AIPO. Al situarse fuera de la red, estos cationes compensadores de carga son móviles y fácilmente sustituibles por otros. Una ventaja que presentan los materiales zeolíticos frente a otros intercambiadores iónicos es que, debido a que poseen una red tridimensional, no sufren modificaciones estructurales importantes durante el proceso de intercambio. La capacidad de intercambio iónico aumenta con la carga negativa que soporta la red, pues aumenta la

1. Introducción

cantidad de cationes presentes, susceptibles de ser intercambiados. En el caso de las zeolitas aumenta con el contenido en aluminio de las mismas, mientras que en el caso de los zeotipos, esta propiedad depende tanto de su composición como de los mecanismos de sustitución isomórfica que tengan lugar durante la síntesis, siendo nula en el caso de materiales puramente AIPO, pues son neutros.

Una de las aplicaciones industriales más importantes derivadas de esta propiedad ha sido el empleo de la zeolita sódica tipo A (NaA), como aditivo en la producción de detergentes, para captar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y favorecer la labor de los agentes tensioactivos evitando que se formen complejos con estos cationes. Las zeolitas en este caso han sustituido a los polifosfatos, que son mucho más nocivos para el medio ambiente por su actividad biológica y nula biodegradabilidad. También se han empleado materiales zeolíticos como intercambiadores iónicos para eliminar NH_4^+ en aguas residuales procedentes de industrias [96] o para eliminar iones radiactivos como Cs^+ o Sr^{2+} [97].

➤ Elevada superficie específica y capacidad de adsorción

Las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de compuestos. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Estas propiedades vienen determinadas por la estructura porosa de canales y cavidades que hacen que las zeolitas presenten propiedades de selectividad de forma. Por eso las zeolitas pueden utilizarse como “tamices” adsorbiendo ciertas moléculas de un modo preferente y excluyendo otras. La discriminación se puede producir por el tamaño y forma de los poros (se controla el acceso de las distintas moléculas) o por la diferencia en la difusión de las distintas moléculas en los poros de la zeolita.

No obstante, también influye en su capacidad de adsorción la composición química del material zeolítico, ya que en función de ello se ve modificada la polaridad de la red. Las zeolitas son relativamente hidrófilas, debido a la interacción dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos de la red aniónica del aluminosilicato y los cationes compensadores de carga [98]. A medida que disminuye el contenido en aluminio, en general aumenta la hidrofobia de la zeolita. Sin embargo, los aluminofosfatos, que son isoelectrónicos con zeolitas puramente silíceas, son hidrófilos debido a la diferencia de electronegatividad entre el aluminio y el fósforo.

Las aplicaciones principales de los materiales zeolíticos hidrófilos son como desecantes o para la separación de gases, donde las moléculas son diferenciadas en base a sus interacciones electrostáticas con la red aniónica y los cationes metálicos (cationes compensadores de carga). De un modo opuesto, los materiales hidrófobos son utilizados para adsorber moléculas orgánicas. Las aplicaciones más usadas en estos materiales como adsorbentes incluyen procesos tales como secado y extracción de CO_2 del gas

natural, separación criogénica del aire, extracción de compuestos sulfurados del gas natural o del petróleo, separación de hidrocarburos lineales y ramificados, eliminación de contaminantes de humos procedentes de las industrias y automóviles y almacenamiento de hidrógeno [79].

➤ Propiedades catalíticas

La posibilidad de incorporar centros ácidos, básicos o redox hacen de los materiales zeolíticos en excelentes catalizadores heterogéneos para un buen número de reacciones químicas. La actividad de estos materiales como catalizadores viene determinada fundamentalmente por la composición química de la red.

Como se comentó anteriormente, en las zeolitas cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial. En el caso de los zeotipos, serán centros ácidos potenciales todos aquellos elementos T que den lugar a exceso de carga negativa en la red.

Se pueden generar dos tipos de centros ácidos: Brønsted y Lewis (Figura 1.14). Los sitios ácidos Brønsted son capaces de donar un protón mientras que los sitios ácidos de Lewis son aquellos con capacidad de aceptar electrones, como puede ser un átomo de aluminio tricoordinado. La acidez Brønsted en las zeolitas es debida a la presencia de protones como iones de compensación de la carga negativa de los átomos de aluminio en la red cristalina (u otros átomos incorporados en la red de los AIPOs que generan esa carga negativa). El protón se encuentra ligado a los oxígenos sobre los que recae la carga negativa, vecinos a los átomos de aluminio, por un enlace O-H que posee carácter covalente y débil. El estudio de este enlace ha llevado a la conclusión de que la acidez de las zeolitas se debe, principalmente, a la capacidad de estabilizar la carga negativa desarrollada en la red cristalina cuando el protón es desplazado por una base. Otros factores como la distribución de los átomos de aluminio dentro de la estructura zeolítica o la presencia de cationes de compensación vecinos al protón pueden influir en la fuerza ácida de la zeolita.

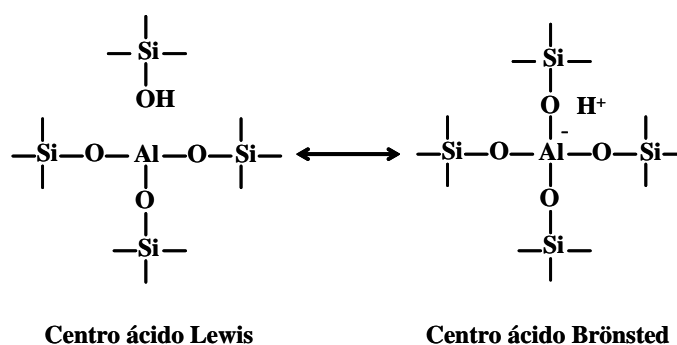


Figura 1.14. Centros ácidos en los materiales zeolíticos.

1. Introducción

Es posible controlar el número total y la fuerza de los centros ácidos en las zeolitas modificando la composición química de la red. La fuerza de dichos centros está asociada a diferentes factores, como la relación Si/Al. Así al ir disminuyendo la relación Si/Al dentro de un mismo material, aumenta la acidez, ya que aumenta el número de centros ácidos. Esto hace posible obtener una gran variedad de propiedades ácidas dentro de una misma zeolita. La relación sílice/alúmina (Si/Al) en las zeolitas es un indicador de la acidez de las mismas [82-84]. En la mayoría de zeolitas cuando la relación Si/Al crece, disminuye el número de centros ácidos, pero aumenta la fuerza ácida específica de cada uno de los centros.

Sin embargo, es común que durante la activación de las zeolitas tengan lugar procesos de desaluminación generando especies de aluminio extra-red. Este aluminio extra-red va a ser el responsable de la presencia de centros ácidos de Lewis en las zeolitas y además, va a aumentar la acidez de los centros ácidos Brønsted debido a un efecto de polarización [70].

En general, se puede decir que los zeotipos muestran menor fortaleza ácida que las zeolitas, las cuales suelen poseer centros ácidos fuertes [99]. No obstante, el diferente espectro de fortaleza ácida de los zeotipos con respecto a las zeolitas abre nuevas alternativas para determinados procesos catalíticos.

Aparte de la catálisis ácida, los materiales zeolíticos también se han empleado como catalizadores básicos. La naturaleza básica se ha estudiado, principalmente, en términos de sitios básicos de Lewis y comprende, prácticamente, todos los oxígenos de la red cristalina. La fuerza de estos sitios está influenciada por su geometría, por tanto, el ángulo y la longitud de los enlaces afectan directamente. Este tipo de reacciones tienen una gran aplicación en procesos de química fina. Un ejemplo es la reacción Knoevenagel entre el benzaldehído y los derivados de ésteres malónicos [100].

Además, otra aplicación interesante surge cuando los materiales zeolíticos se dopan con otros elementos capaces de introducir propiedades nuevas en el material de partida, obteniéndose, por ejemplo catalizadores heterogéneos activos en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas. Uno de los mayores descubrimientos en este campo llegó con la aparición de la TS-1 [101], la titanio-silicalita, cuya estructura es análoga a la ZSM-5. En la red puramente silíceo de la silicalita, se sustituyen átomos de Si(IV) por Ti(IV) que dan al material la capacidad de actuar como catalizador redox, en reacciones tales como la hidroxilación de fenol o la epoxidación de propileno [102].

Adicionalmente, la introducción de un elemento metálico soportado sobre los materiales zeolíticos puede llevar a la combinación de la actividad catalítica de estos elementos metálicos con las propiedades ácidas del material, dando como resultado catalizadores bifuncionales, con centros ácidos y centros redox en el mismo material.

De esta manera, zeolitas ácidas con paladio o platino soportado han resultado ser catalizadores activos en reacciones de deshidrogenación, aromatización y oxidación [103].

Por sus propiedades catalíticas, las zeolitas son muy utilizadas en el área del refino del petróleo, como el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), el hidrocrqueo, la alquilación de aromáticos polinucleares o la isomerización de parafinas [70].

1.5.8. MATERIALES OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO

En los procesos MTG, las zeolitas de tamaño de poro medio (como la zeolita ZSM-5) producen generalmente hidrocarburos en el rango de C₅-C₁₁, mientras que los tamices moleculares de poro pequeño generan mayor proporción de olefinas C₂-C₄. Esto es debido a las diferentes propiedades de difusión y dimensiones de las cavidades que presentan los distintos materiales zeolíticos. Sin embargo, la estructura porosa no es el único factor que determina una elevada selectividad a olefinas C₂-C₄, ya que también pueden obtenerse elevadas selectividades de parafinas ligeras (principalmente propano) con zeolitas de tamaño de poro pequeño. La reducción de la concentración de centros ácidos fuertes, que son responsables de reacciones de transferencia de hidrógeno, es un factor clave para disminuir la conversión de olefinas en parafinas. Los métodos aplicados para reducir la concentración de centros ácidos fuertes en las zeolitas (y así evitar estas reacciones de transferencia de hidrógeno) son la desaluminación, intercambio catiónico y sustitución isomórfica de aluminio por otro catión polivalente.

Los silicoaluminofosfatos (SAPO) presentan una acidez moderada, y son, por lo tanto, una alternativa muy interesante para obtener alta selectividad a olefinas ligeras. Las condiciones de síntesis, desaluminación e intercambio catiónico parecen ser muy importantes para obtener catalizadores que funcionen adecuadamente en la conversión de metanol en olefinas ligeras. Además la relación entre número de centros ácidos de la superficie externa y centros ácidos en la estructura porosa juega un importante papel en dicha reacción. Por ello, los rendimientos de la reacción se verán afectados por el tamaño de cristal, ya que dicha relación aumenta a medida que disminuye el tamaño de los cristales.

Por lo tanto, en este trabajo se han sintetizado dos silicoaluminofosfatos: SAPO-34 y SAPO-18. Las dos estructuras estudiadas en este trabajo son de poro pequeño (aperturas de las cavidades definidas por 8 átomos -8MR-), con cavidades de dimensiones parecidas pero no exactamente iguales. Esas pequeñas diferencias juegan un papel decisivo en el comportamiento del material en la reacción MTO.

➤ SAPO-34

Es un silicoaluminofosfato de poro pequeño [75], que presenta la estructura de la chabacita (código estructural CHA). Presenta simetría romboédrica. Su estructura se compone de láminas de anillos dobles de seis miembros que están interconectados por anillos de cuatro miembros. Estas láminas se encuentran apiladas en distintas capas formando una secuencia ABCABC. La estructura resultante posee grandes cajas elipsoidales. Esto da lugar a un marco en forma de barril con una serie de cajas interconectadas por ventanas compuestas de anillos de ocho miembros (Figura 1.15). La parte derecha de la Figura 1.15 muestra una ventana de anillos de ocho miembros y otra de anillos de seis miembros. También están esquematizadas las cuatro posiciones posibles de los protones en la estructura.

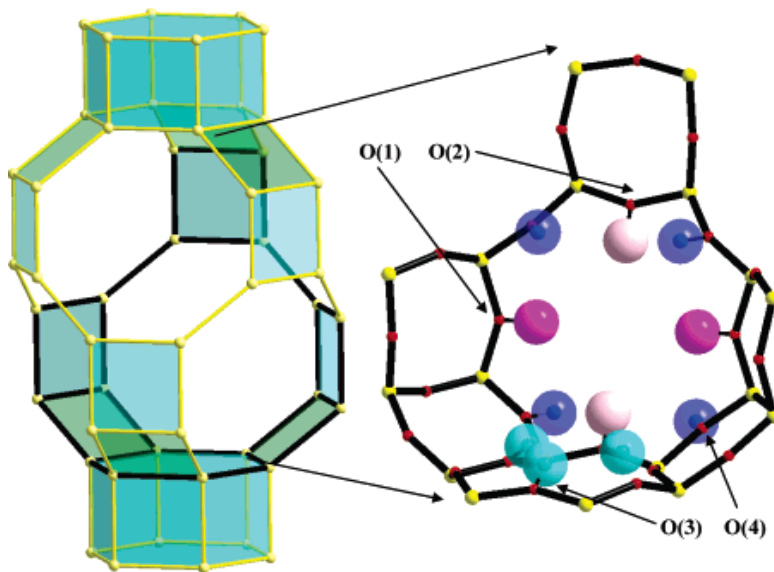


Figura 1.15. Esquema de la caja de la chabacita. En la parte derecha se representa una ventana con un anillo de ocho miembros y una de seis miembros, indicando las cuatro posiciones posibles para un protón.

En la estructura de la chabacita todas las posiciones tetraédricas son equivalentes, pero tiene cuatro átomos de oxígeno en la unidad asimétrica. Por lo tanto, da lugar a cuatro posibles configuraciones de centros ácidos dependiendo de a cuál de los átomos de oxígeno se una el protón. La Figura 1.18 muestra que todas las posiciones son bastante similares y que todos los protones deben exponerse a la caja. Una pequeña diferencia es que O(1), O(2) y O(4) forman parte de la ventana de anillos de ocho miembros, delimitando la caja de la chabacita, mientras que O(3) sobresale en el interior de la caja y no forma parte de la ventana abierta de la caja. Esta característica,

junto con el hecho de que un protón unido a O(3) pueda interactuar con un oxígeno situado en la ventana de anillos de seis miembros formando un enlace de hidrógeno, hacen que esta posición sea algo diferente de las demás.

En la Figura 1.16 está representada la estructura de este material con su estructura de canales tridimensionales.

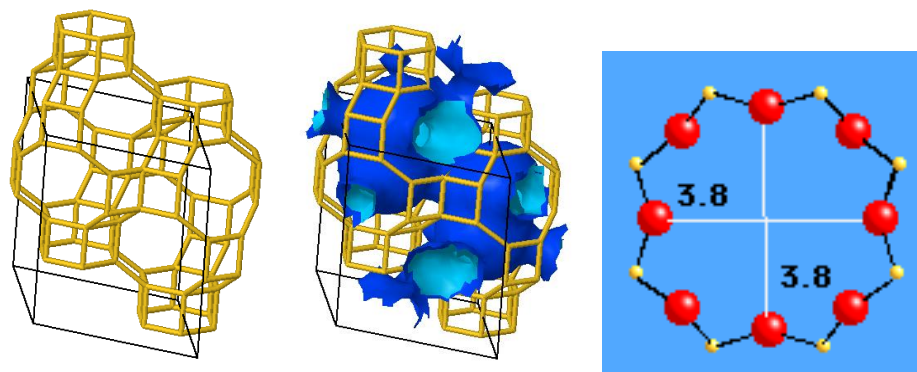


Figura 1.16. Estructuras CHA con sus respectivos sistemas de canales (izquierda y centro). En la parte de la derecha se reproduce las dimensiones de las ventanas de dicho material a través del plano [001].

➤ SAPO-18

Es un silicoaluminofosfato de poro pequeño [75], que presenta canales y cavidades de forma y tamaño similares al SAPO-34 pero cristalográficamente es diferente. Presenta ventanas con las mismas dimensiones que el SAPO-34 ($3,8 \times 3,8 \text{ \AA}$). En la Figura 1.17 está representada la estructura de este material con su estructura de canales tridimensionales.

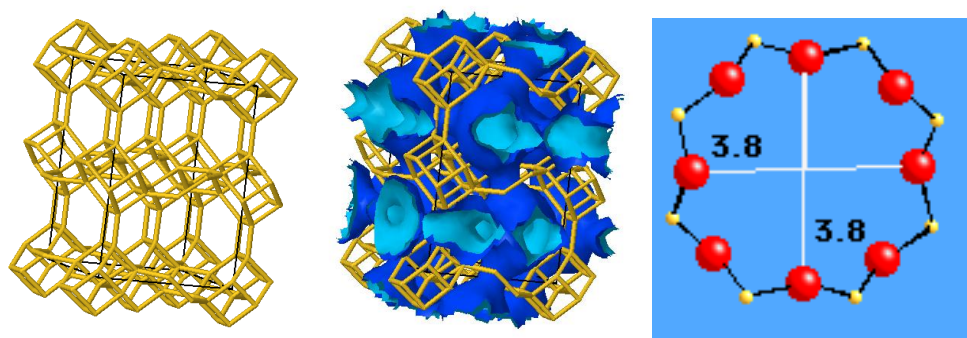


Figura 1.17. Estructuras AEI con sus respectivos sistemas de canales (izquierda y centro). En la parte de la derecha se reproduce las dimensiones de las ventanas de dicho material a través del plano [001].

1. Introducción

La principal diferencia estructural entre ambos materiales es la orientación de los anillos de seis miembros a partir de los cuales se desarrolla toda la estructura. En la estructura SAPO-18 (código estructural AEI) se alternan láminas de los anillos de seis miembros paralelos al plano (110) que están relacionadas por un plano de deslizamiento y que además poseen diferente orientación. En la estructura del SAPO-34 en lugar de haber un plano de deslizamiento, hay una traslación y las láminas tienen la misma orientación (Figura 1.18). Debido a la gran semejanza estructural entre ambos materiales, el SAPO-18 debe tener un comportamiento catalítico similar al mostrado por el SAPO-34 en el proceso MTO.

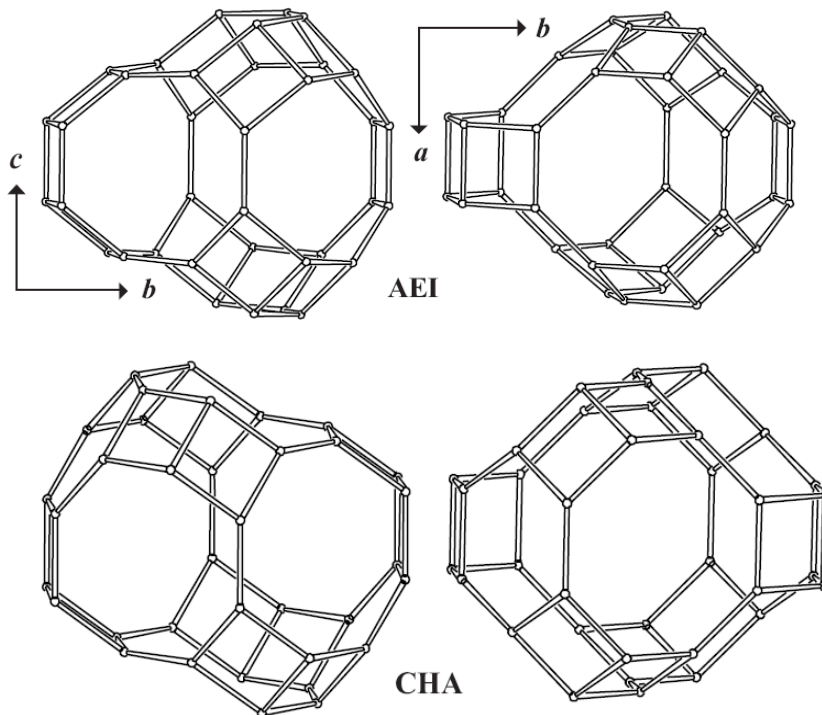


Figura 1.18. Estructura de la caja de los materiales estudiados.

➤ SAPO-5

En muchas de las condiciones de síntesis estudiadas a lo largo de este trabajo, se ha obtenido, como fase competitiva con los materiales descritos la correspondiente al SAPO-5 (código estructural AFI). Esta estructura, que se presenta en la Figura 1.19, es de poro grande y está formada por canales rectos y cilíndricos unidireccionales, formados por anillos de 12 tetraedros, cuyo diámetro es de 7,3 Å. Las paredes de los

canales de la estructura están formados por anillos de 6 tetraedros. A su vez, estos canales de 12 tetraedros están unidos entre sí por canales menores de 6 y 4 tetraedros, tal y como se observa en la Figura.

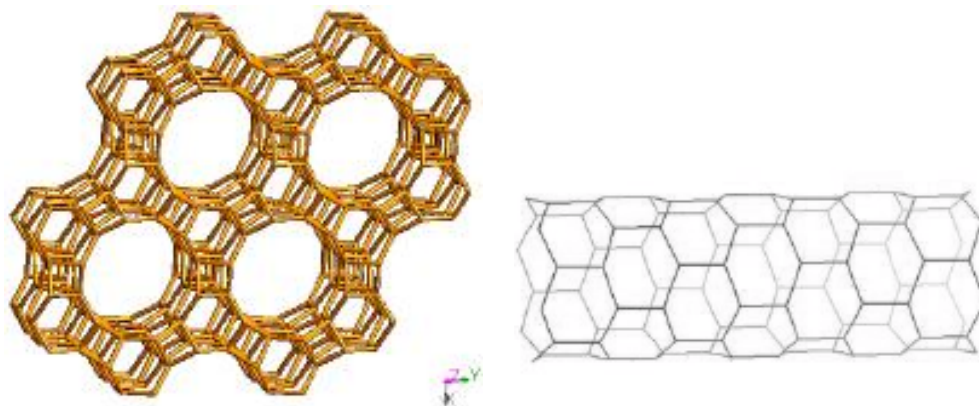


Figura 1.19. Estructura AFI a lo largo del eje c [001] (izquierda) y vista del canal de 12 miembros que compone la estructura (derecha).

En la Figura 1.20 está representada la estructura de este material con su estructura de canales unidireccionales.

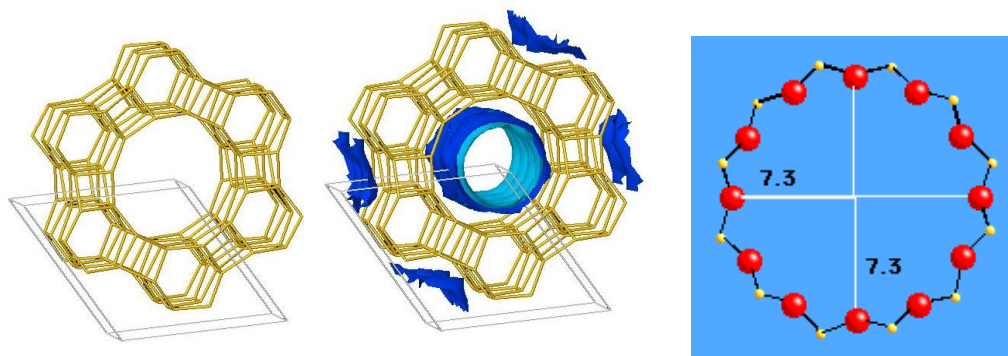


Figura 1.20. Estructuras AFI con sus respectivos sistemas de canales (izquierda y centro). En la parte de la derecha se representa las dimensiones de las ventanas de dicho material a través del plano [001].

La estructura AFI es muy poco específica a la molécula orgánica que se emplee como agente director de estructura, pues se ha obtenido con una gran diversidad de ellas, desde moléculas globulares como la pirrolidina, a otras completamente diferentes en forma y tamaño, como la trietilamina, metil-esparteína o bencildimetilamina. Esta diversidad de agentes directores demuestra la elevada estabilidad de esta estructura

microporosa y hace que sea muy fácil de obtener en condiciones muy variadas, por lo que aparece frecuentemente como contaminante en la síntesis de SAPO-34 y SAPO-18

En las Figuras 1.16, 1.17 y 1.20 se han representado las estructuras de los tres materiales sintetizados. Se puede apreciar claramente que existe una gran diferencia en el sistema de canales. Tanto el SAPO-34 como el SAPO-18 tienen sistemas de canales tridireccionales, mientras que el SAPO-5 tiene sistema de canales unidireccionales. Esto va a afectar en gran medida a la difusión de los distintos compuestos por la estructura y por lo tanto presentarán diferente comportamiento catalítico.

1.6. TENDENCIAS ACTUALES EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS

Como ya se ha comentado anteriormente, el principal problema de este tipo de catalizadores es la rápida desactivación. Esta se inicia cuando se forman compuestos aromáticos y compuestos ramificados en el interior de las cajas de mayor tamaño. Estas moléculas no pueden difundir a través de la estructura porosa del catalizador porque sus diámetros son mayores que la apertura de sus cajas. Por lo tanto, permanecen en el interior de las cajas dando lugar a depósitos carbonosos bloqueando las aperturas de los poros e impidiendo el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos. Así pues, el principal objetivo de este trabajo es mejorar la accesibilidad de los reactivos y la difusión de los productos tratando de optimizar la síntesis de estos materiales.

Sin embargo, la difusión en estos materiales zeolíticos no es un proceso simple. Además, el camino de difusión puede ser bastante grande, ya que un cristal de una zeolita o zeotipo típico suele tener un tamaño de 1-10 μm , aunque también los hay bastante más grandes y pequeños.

Sin embargo, en numerosos casos, la única presencia de microporos provoca ciertas limitaciones en estas reacciones que son eficientemente catalizadas por materiales zeolíticos. Está claro que si el material zeolítico puede transformar el reactivo en el producto deseado a una velocidad mayor que la velocidad de difusión de los reactivos, intermedios y productos en la zeolita o zeotipo, la velocidad de reacción estará limitada por la difusión. Obviamente, las limitaciones de difusión son mayores en las reacciones que involucran moléculas grandes, como hidrocarburos pesados que difunden muy lentamente a través de los microporos de la zeolita, y en materiales con tamaños de cristal grandes porque presentan caminos más largos de difusión.

Se han desarrollado diversas estrategias para intentar mejorar este problema. Como se ha comentado, el desafío consiste en mejorar la accesibilidad de los centros activos sin alterar su naturaleza. Esto puede lograrse durante o después de la síntesis del

material zeolítico introduciendo mesoporos directamente en los cristales de la zeolita, sintetizando materiales zeolíticos de tamaño nanocrystalino o utilizando un soporte de un material mesoporoso en el cual se pone la zeolita. En la Figura 1.21 se ilustran esquemáticamente estos diferentes materiales con sus distribuciones de tamaño de poro características [104]. Los materiales que poseen porosidad en al menos dos rangos de tamaño diferentes se denominan materiales jerárquicos. En ellos se reconoce el sistema microporoso intracrystalino característico de las zeolitas; pero también se observan mesoporos intra o intercrystalinos y mesoporos formados en el interior de los cristales de estos materiales.

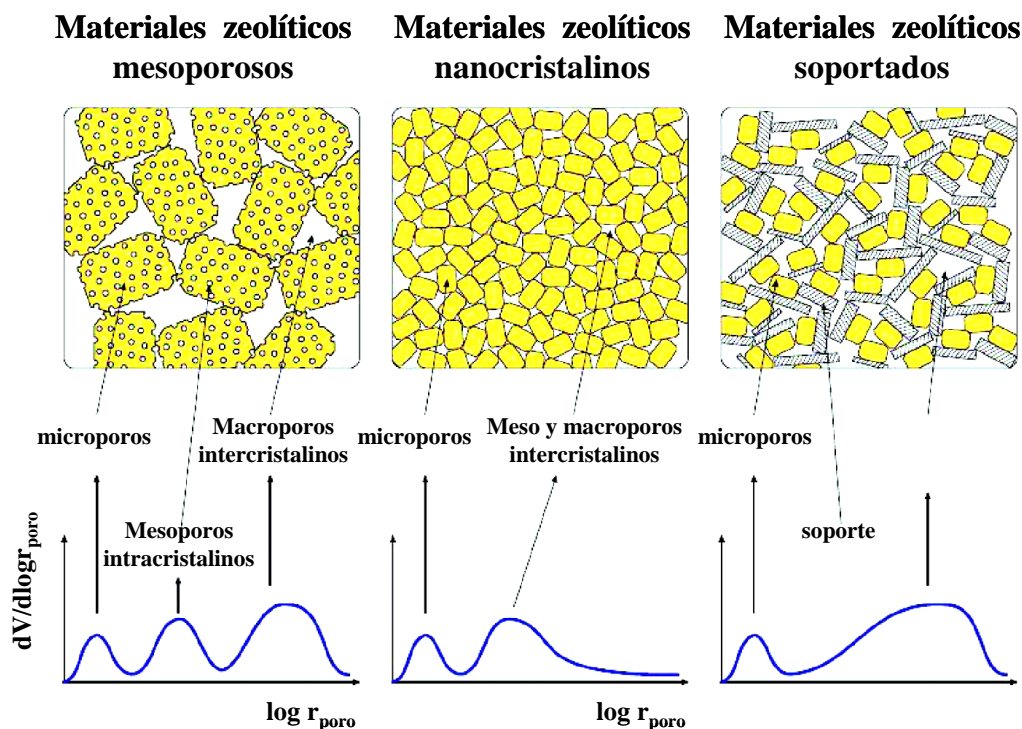


Figura 1.21. Clasificación de los materiales jerárquicos.

En la primera categoría de estos materiales jerárquicos se incluyen las zeolitas que tienen una porosidad adicional en cada cristal. Dependiendo de su tamaño, esos poros adicionales son o mesoporos (diámetros menores de 50 nm) o macroporos (diámetros mayores de 50 nm) [105]. Por lo tanto, estos materiales presentan el sistema de microporos característico de los materiales zeolíticos y un sistema adicional de intracrystalino mesoporoso. Por último, también existe otro sistema de poros como consecuencia de la apilación de los distintos cristales del material. Se trata de un sistema poroso intercrystalino. El tamaño y geometría de estos poros está determinado por el tamaño y la agregación de los cristales, que obviamente pueden encontrarse más

1. Introducción

o menos libres o agregados. Típicamente, esta porosidad intercrystalina está formada por grandes macroporos porque los cristales de las zeolitas suelen tener dimensiones en el rango de las micras. Sin embargo, en algunos casos y en concreto cuando se tienen cristales de pequeño tamaño (menor de 50 nm), contribuye en gran medida al aumento de la mesoporosidad.

En el segundo tipo de estos materiales, las zeolitas y zeotipos de tamaño nanométrico, se encuentran los materiales zeolíticos con tamaños de cristal menor de 100 nm, que es mucho menor que lo que generalmente se observa en estos materiales, manteniendo siempre el sistema característico microporoso de las zeolitas. Además, cuenta con un sistema de mesoporos intercrystalino que resulta del empaquetamiento de los cristales. Este sistema mesoporoso intercrystalino es análogo al que se forma en las zeolitas mesoporosas. Sin embargo, debido al menor tamaño de cristal de estos materiales comparados con las zeolitas mesoporosas, los poros resultantes son generalmente más pequeños. Por lo tanto, para los cristales de zeolita de tamaño nanométrico, controlando el tamaño y forma de los mesoporos se consigue controlar también el tamaño, la forma y la disposición de los cristales.

El tercer tipo de materiales, zeolitas y zeotipos soportados, se caracteriza por tener los cristales del material zeolítico dispersos o soportados en el sistema poroso de otro material. Así, a diferencia de los otros dos tipos de materiales comentados anteriormente, no se trata de un material puramente silíceo, sino de un material compuesto y los mesoporos generados se deben principalmente a la presencia del material no zeolítico. En consecuencia, posee un sistema microporoso intracrystalino atribuido al material zeolítico. El tamaño de poro de los mesoporos es bastante grande y depende del material de soporte utilizado; puede ser un material desordenado, como la sílice amorfa, pero también puede tratarse de un material muy ordenado, como un tamiz molecular mesoporoso. Así, en principio, los mesoporos pueden clasificarse en inter o intracrystalinos dependiendo de la naturaleza del soporte. Además, es posible que el sistema poroso tenga microporos o macroporos. Claramente, la presencia del material zeolítico va a alterar el sistema de poros del soporte. El tamaño de los cristales del material zeolítico y las primeras partículas que componen el soporte son de vital importancia en la distribución del tamaño de poro; la disposición y agregación del material también son parámetros clave en la porosidad total.

A pesar de que el origen de la mesoporosidad en los materiales es fundamentalmente diferente, algunos de los métodos de preparación utilizados para la síntesis de estos materiales pueden ser empleados indistintamente para obtener un tipo de material u otro. En la Figura 1.22 se muestran los métodos que utilizan plantillas (método “templating”), disponibles para producir los materiales jerarquizados. Algunos de esos métodos pueden utilizarse para sintetizar diferentes tipos de estos materiales.

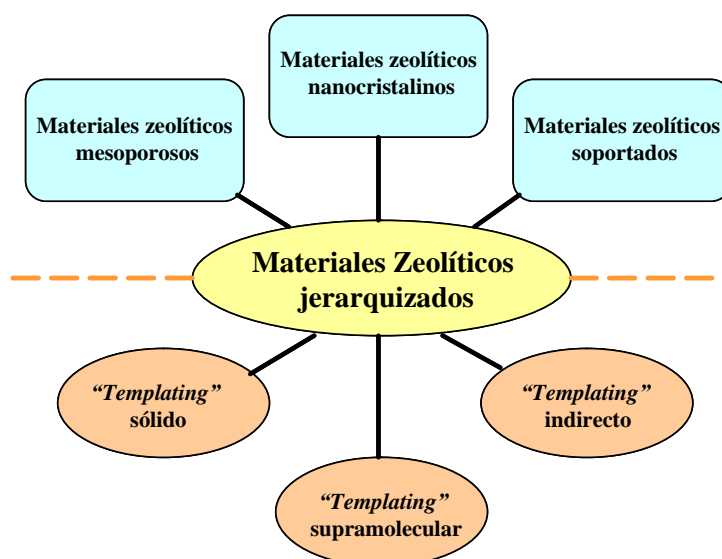


Figura 1.22. Clasificación de los métodos que utilizan plantillas (“templating”) para sintetizar materiales zeolíticos jerarquizados.

Los métodos utilizados para la síntesis de estos materiales se denominan: “*solid templating*” (plantilla sólida), “*supramolecular templating*” (plantillas supramoleculares) e “*indirect templating*” (plantillas indirectas). Además, también existen una serie de métodos que no utilizan estas plantillas para generar este tipo de mesoporosidad en los materiales zeolíticos. En el método “*solid templating*”, el material zeolítico crece en presencia de un material sólido, que posteriormente se elimina para generar la porosidad y de esta manera el sólido actúa como plantilla porosa. En general, la plantilla sólida se elimina por combustión, pero también podría ser eliminado por disolución o sublimación. En el método de “*supramolecular templating*” un conjunto de surfactantes se usa como plantilla mesoporosa. Después de la cristalización, la plantilla se elimina por combustión o extracción generando así la mesoporosidad característica. En el método de “*indirect templating*” se forma primero el material no zeolítico mesoporoso que actúa como plantilla, y a continuación, este material se transforma en el material zeolítico mesoporoso o bien la zeolita se deposita en la plantilla formada previamente. En este caso el efecto plantilla se considera indirecto porque la plantilla no está presente cuando se produce el crecimiento del material zeolítico. Sin embargo, el material zeolítico mesoporoso resultante mantiene el orden y la estructura de la plantilla original. En las muestras preparadas con los dos primeros métodos, el material zeolítico está en contacto con el material sólido que va a generar la mesoporosidad. Sin embargo, en el método indirecto está entre el material zeolítico y las moléculas del disolvente, o posiblemente, una fase gas.

1. Introducción

También existen una serie de métodos que no utilizan una plantilla para generar este tipo de materiales jerarquizados. Los más importantes son la desaluminación [106, 107], desilicación [108] y destitanación [109]. Estos procesos consisten en disolver selectivamente parte del material zeolítico sintetizado utilizando algún reactivo químico. Generalmente, las condiciones requeridas para disolver parcialmente estos materiales son bastante exigentes ya que estos materiales son muy estables. Por eso, el proceso de disolución generalmente requiere la presencia de ácidos o bases fuertes [107, 108]. Con este proceso de extracción selectivo se consigue eliminar algunos componentes metálicos o semimetálicos del material zeolítico, formando especies oxoaniones solubles o especies acomplejadas. En la figura 1.23 se esquematiza este proceso.

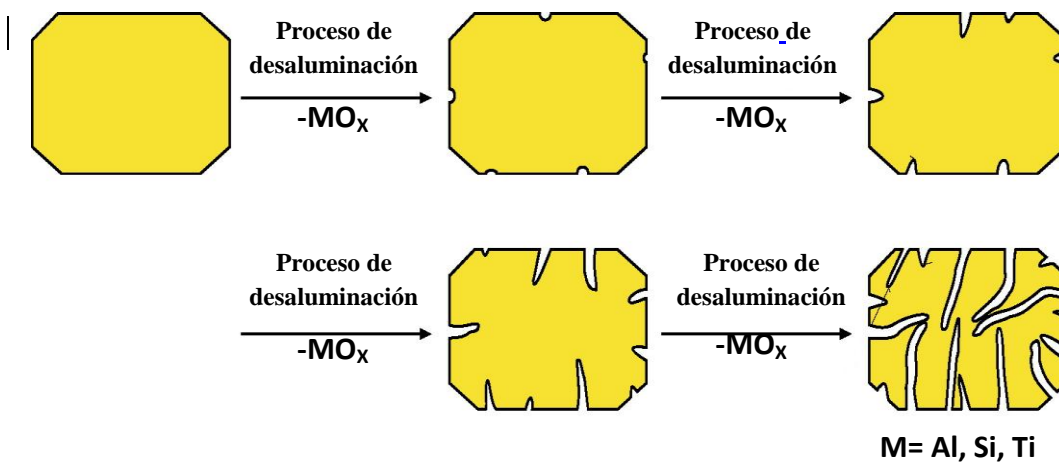


Figura 1.23. Procesos de desaluminación que da lugar a materiales zeolíticos mesoporosos (de forma similar también tienen lugar la desilicación y destitanación).

En este sentido, con el fin de mejorar la accesibilidad y facilitar la difusión de reactivos y productos en los materiales estudiados en este trabajo, se han empleado distintas estrategias de síntesis que se describen detalladamente a continuación.

1.6.1. SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS MESOPOROSOS UTILIZANDO PLANTILLAS GENERADORAS DE MESOPOROSIDAD

Como se acaba de comentar anteriormente, una manera de generar mesoporosidad intracristalina en los cristales de los materiales zeolíticos es añadir un “*template*” adicional que genere mesoporosidad y que se elimine en el proceso de

calcinación [110, 111]. Lo más habitual es utilizar un carbón. La adicción de carbón para generar zeolitas mesoporosas ha sido desarrollada por un grupo de investigación de Haldor Topsoe desde el año 2000 [111]. En la Figura 1.24 se ilustra como las partículas de carbón quedan encapsuladas en el cristal de la zeolita y posteriormente se eliminan por combustión dando lugar al nuevo material zeolítico que contienen poros en el lugar dónde se encontraban localizadas las partículas de carbón.

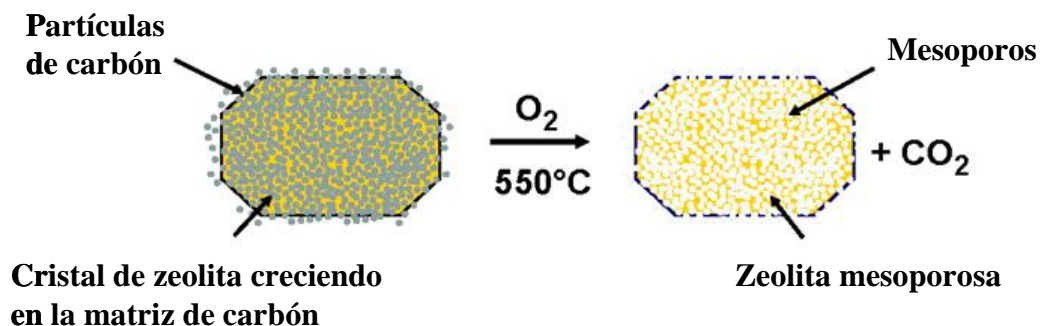


Figura 1.24. Ilustración esquemática del proceso en el que tienen lugar la formación de mesoporos en un material zeolítico.

El proceso de eliminación del carbón debe estar bien controlado. Generalmente el carbón se elimina a la vez que el agente director de estructura empleado para la síntesis del material zeolítico en una simple calcinación, y esta es una ventaja ya que el carbón puede eliminarse a temperaturas moderadas. La combustión de cantidades considerables de carbón presentes en el material es un proceso bastante exotérmico y genera mucha energía y si no se realiza con cuidado esto conlleva a una pérdida significativa de la cristalinidad del material y en algunos casos a la formación de material amorfo. Existen diversos métodos para controlar la combustión del carbón, como una calcinación lenta, usar aire diluido o calcinaciones en reactores con lechos fluidizados. Este método ha sido utilizado para preparar diferentes zeolitas como ZSM-5 [111], ZSM-11 [112], ZSM-12 [113, 114], la zeolita Y [115] y la zeolita Beta [116] e incluso algunos zeotipos como el AlPO-5 [117]. Todos estos materiales han sido sintetizados con una alta cristalinidad y están formados por cristales con una mesoporosidad intracristalina interconectados con el sistema microporoso característico de los materiales zeolíticos. Además, se ha comprobado que en estos materiales la difusión en los cristales es mucho más rápida que en sus análogos preparados mediante el método convencional. En la Figura 1.28 se muestra que cuando hay limitaciones difusionales, en el material zeolítico convencional hay concentraciones muy bajas de reactivos en el interior del material, y por lo tanto, sólo se utiliza una pequeña zona (Figura 1.25).

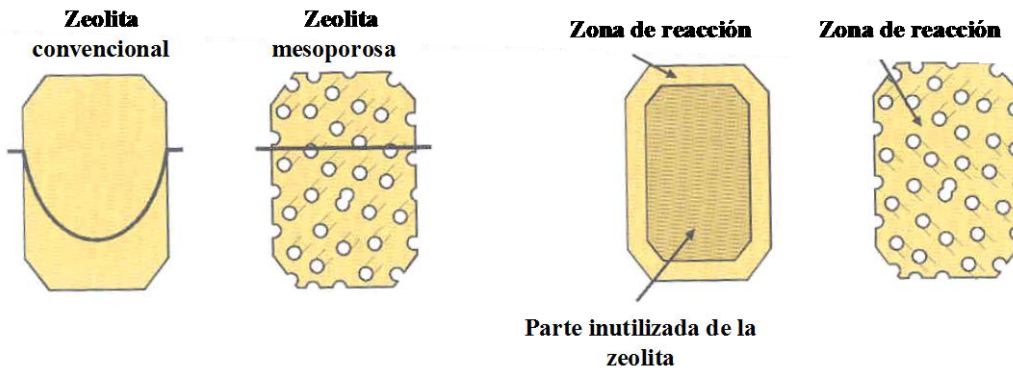


Figura 1.25. Comparación entre una zeolita convencional y una zeolita mesoporosa.

Además del carbón, se han empleado otros tipos de compuestos químicos actuando como plantillas. Los más comunes son aerogeles de formaldehído [118], distintos polímeros [105, 114, 115] y compuestos biológicos, como bacterias [119].

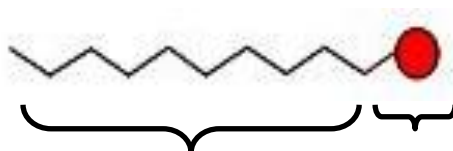
1.6.2. SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS EN MEDIO BIFÁSICO

La síntesis de materiales zeolíticos mesoporosos en medio bifásico se engloba dentro de la síntesis de este tipo de materiales empleando una plantilla supramolecular. Este método consiste en sintetizar el material zeolítico en microemulsiones o micelas, ya que éstas pueden funcionar como nanoreactores para el crecimiento de zeolitas [120]. Por lo tanto, en presencia de microemulsiones o micelas, los cristales del material zeolítico pueden formarse sólo con un tamaño menor que el de las gotas individuales que forman la microemulsión y entonces proporciona una vía efectiva para controlar el tamaño del cristal y en cierta medida el tamaño de poro. Se han preparado micelas a partir de surfactantes en una mezcla de aceite-agua para tratar de controlar la cristalización de fosfatos de zinc microporosos [121]. Lin y Yates [122] utilizaron estas microemulsiones para controlar el tamaño de la silicalita-1. Los cristales de la zeolita sintetizados de esta manera presentaron distribuciones de poro bastante estrechas. Del mismo modo, Lee y Shantz usaron este método para preparar agregados de plaquetas y esferas de silicalita-1 [123] pero con un control limitado de la porosidad.

Por lo tanto, un método alternativo para la síntesis de materiales zeolíticos es emplear dos fases inmiscibles, una orgánica y otra acuosa. Generalmente se emplea agua y un alcohol. El agente director de estructura (ADE) actúa en este caso con una doble función: por un lado su función específica habitual de regulador de pH y, director, estabilizador y compensador de cargas de la estructura y por otro de surfactante, ayudando a la dispersión de las fases orgánica y acuosa, es decir,

optimizando la interfase [124-127]. La dispersión de las fases orgánica y acuosa puede modificarse por agitación del sistema o mediante el empleo adicional de surfactantes. Este tipo de moléculas orgánicas pueden convertir al sistema de reacción en una auténtica microemulsión de las fases orgánica y acuosa aumentando al máximo la interfase entre ellas.

Los surfactantes son moléculas orgánicas constituidas por un grupo de cabeza polar o iónico y una cadena hidrocarbonada y por lo tanto apolar, como se muestra en la Figura 1.26.



Cadena hidrocarbonada **Grupo polar**

Figura 1.26. Diagrama esquemático de una molécula de surfactante.

La cadena hidrocarbonada que puede ser lineal o ramificada, interacciona muy débilmente con las moléculas de agua (en medio acuoso), las interacciones más fuertes entre las moléculas de agua provienen de fuerzas de dispersión y enlaces de hidrógeno que actúan conjuntamente para orientar a la cadena hidrofóbica lejos de la fase acuosa. El grupo de cabeza polar o iónico de la molécula, sin embargo interacciona fuertemente con el agua mediante interacciones dipolo-dipolo o ión-dipolo y se encuentra solvatado [128]. Esta diferencia entre los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos de la molécula (ión) es lo que da estas propiedades especiales que se asocian con detergentes.

Existen distintos tipos de surfactantes dependiendo de la naturaleza del grupo de cabeza, esto es, aniónicos (principalmente sulfatos o carbonatos), catiónicos (sales de amonio cuaternario), neutros (generalmente aminas o polioxietilenos y copolímeros en bloques de polioxietileno y polioxipropileno) y anfifílicos (como por ejemplo aminoácidos). Estos agentes en disolución se asocian para formar agregados coloidales constituidos por un número determinado de moléculas. Estas unidades de moléculas asociadas se denominan micelas y la concentración a la cual este fenómeno de asociación tiene lugar se conoce como concentración de micela crítica (abreviado como c.m.c.). Cada surfactante tiene un valor de c.m.c. característico que depende de la temperatura.

1. Introducción

Con este método alternativo para la síntesis de materiales zeolíticos empleando dos fases inmiscibles, además de aumentar la mesoporosidad de dichos materiales también afecta a la distribución de silicio en la estructura. En este sentido, M.J. Franco y col. [129] y M. Montoya-Urbina y col. [130] estudiaron el efecto de la adición de surfactantes en la estructura SAPO-5. En ambos casos, al sintetizar el material en medio acuoso el silicio se encuentra principalmente en entornos Si(4Al) y Si(4Si), mientras que al emplear la síntesis en medio bifásico, entre esos dos entornos el Si también se encuentran otras coordinaciones, Si(nAl) donde $n=1-3$, localizados en el borde de las islas de silicio. Utilizando este método se modifica el mecanismo normal de la incorporación de silicio en la red VPI, obteniendo muestras con una mayor actividad en la isomerización de m-xileno [131]. T. Blasco y col. modificaron el número y densidad de los centros ácidos en el SAPO-11 añadiendo surfactantes durante la síntesis [132, 133]. Mostraron que a través de este método de síntesis, es posible producir materiales con una distribución de silicio única.

1.6.3. SÍNTESIS EN HORNO DE MICROONDAS

La radiación de microondas es un método alternativo para transferir energía a las moléculas en un medio de reacción. La calefacción dieléctrica mediante microondas utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de convertir energía in situ tiene muchos atractivos en química ya que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas por lo que puede utilizarse para introducir una cierta selectividad.

Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, el factor de pérdida dieléctrica y la constante dieléctrica. En general, compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben poco la radiación de microondas.

La característica más conocida de la radiación de microondas es la rapidez de calefacción, que en muchos casos no se consigue con la calefacción clásica. Esto hace que sean aplicables para reducir el tiempo de reacción de muchos procesos, lo que es especialmente importante en compuestos sensibles a la temperatura.

La existencia de resultados no explicados totalmente por el efecto de calefacción rápida, ha llevado a diversos autores a postular la existencia de un

denominado ‘efecto microondas’. Así, aceleraciones o cambios en la reactividad o selectividad podrían explicarse por un efecto específico de la radiación y no por un efecto meramente térmico. Sin embargo cuando se aumenta la energía interna de un sistema, esta se distribuye en energías traslacional, rotacional o vibracional independientemente del modo de calefacción usado. Por ello no cabe esperar diferencia cinéticas entre reacciones calentadas mediante microondas o calentamiento clásico si la temperatura es conocida y la disolución es homogénea. Sin embargo, hay otros efectos que sí parecen probados como son el aumento de la agitación térmica de los sólidos y la existencia de puntos calientes en las muestras irradiadas con microondas. Este efecto, relacionado con el observado en ultrasonidos, sería debido a la no homogeneidad del campo e implicaría que en ciertas zonas de la muestra la temperatura de la muestra se incrementaría respecto de zonas vecinas y sería mayor que la temperatura macroscópica.

En los últimos años se ha publicado que la síntesis hidrotérmica en horno de microondas puede convertirse en una alternativa eficiente para sintetizar con rapidez materiales zeolíticos. Por lo tanto, con el fin de provocar la cristalización más rápida y homogénea de estos materiales se está comenzando a introducir el uso de los hornos de microondas como alternativa a los convencionales. Diversos estudios han demostrado que la síntesis de estos tamices moleculares se puede mejorar en gran medida si se emplea este tipo de calentamiento [134]. En la mayoría de los casos, el tiempo de síntesis se reduce considerablemente y los productos se pueden obtener con unas dimensiones más uniformes e incluso con menor tamaño de partícula [135-139]. La razón del llamado “efecto microondas” no se conoce bien todavía, sin embargo, muchos factores podrían influir en los resultados. Entre ellos se encuentran la frecuencia de microondas utilizada (a menudo 2,45GHz), el pH, la constante dieléctrica y el diseño del reactor.

1.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Vian, “*Introducción a la química industrial*”. Alhambra. Madrid, **1976**.
- [2] <http://www.americanchemistry.com/Jobs/EconomicStatistics/Industry-Profile/Global-Business-of-Chemistry>
- [3] Ethylene Demand, Capacity to Rise Through 2010. *Oil & Gas J.* 97 (**1999**) 48.
- [4] CMAI World Propylene Supply Study. *CMAI Report* **2001**.
- [5] R.W. Thomas, P. Farago, “*Industrial Chemistry*”, Ed. Heinemann, Londres **1973**.
- [6] P.J. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, Tercera Edición, Kluwer Academic Publishers Inc. New York, New York **2002**.

1. Introducción

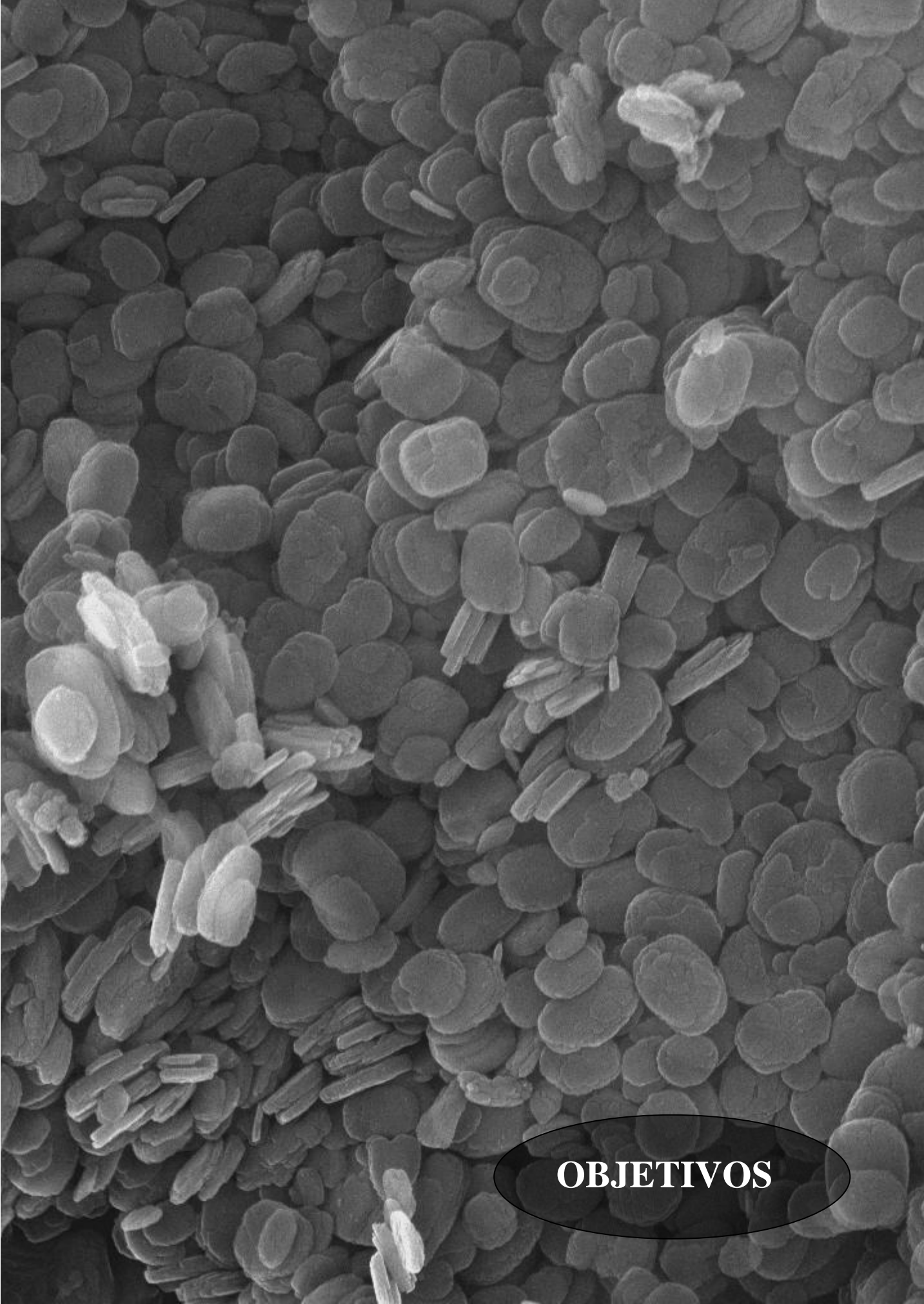
- [7] R. Venner, S. Kantorowicz, Metathesis: Refinery and Ethylene Plant Application, en *Proceedings of the European Petrochemical Technology Conference (EPTC)*, Vienna, Austria, **2001**.
- [8] T.J. Chen, P.A. Ruziska, G.F. Stuntz, P.K. Ladwig, *U.S. Patent No. 6,339,181*, **2002**.
- [9] Propylur Rout Boosts Propylene Production. *Europ. Chem. News* 72 (**2000**) 47.
- [10] A. Fu, *J. Oil & Gas* 96 (**1998**) 49.
- [11] M. Picciotti, *J. Oil & Gas* 85 (**1997**) 71.
- [12] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Cuarta Edición, John Wiley & Sons, Nueva York **1993**.
- [13] F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 24 (**1995**) 307.
- [14] H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, R. Leysen, *Catal. Today* 56 (**2000**) 3.
- [15] D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevskaya, *Chem. Eng. Sci.* 56 (**2001**) 713.
- [16] G.E. Keller, M.M. Bhasin, *J.Catal.* 73 (**1982**) 9.
- [17] W. Hinsen, W. Bytyn, M. Baerns, *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Berlin 3 (**1984**) 581.
- [18] T. Ito, J.X. Wang, C.H. Lin; J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (**1985**) 5062.
- [19] R. Burch, G.D. Squire, S.C. Tsang, *Appl. Catal.* 46 (**1989**) 69.
- [20] J.H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (**2000**) 165.
- [21] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, *J. Power Sources* 111 (**2002**) 1.
- [22] C. Song, *Catal. Today* 115 (**2006**) 2.
- [23] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (**1999**) 3.
- [24] S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler, P.B. Weisz, *Chemtech.* 6 (**1976**) 86.
- [25] D.C. Clarence, A.J. Silvestri, *J. Catal.* 47 (**1977**) 249.
- [26] D.C. Clarence, A.J. Silvestri, *Chemtech.* 17 (**1987**) 624.
- [27] S.L. Meisel, *Chemtech.* 18 (**1988**) 32.
- [28] F.J. Keil, *Micropor. Mesopor. Mat.* 29 (**1999**) 49.
- [29] H.R. Grimmer, N. Thiagarajan, E. Nitschke, *Stud. Surf.* 36 (**1988**) 273.
- [30] F.J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (**1999**) 49.
- [31] B.V. Vora, T.L. Marker, P.T. Barger, H.R. Nilsen, S.Kvisle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (**1997**) 87.
- [32] B.V. Vora, T. Marker, E.C. Arnold, H. Nilsen, S. Kvisle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (**1998**) 955.
- [33] A.J. Marchi, G.F. Froment, *Appl. Catal.* 71 (**1991**) 139.
- [34] B.V. Vora, R.A. Lentz, T.L. Marker, UOP/Hydro MTO Process: the Critical Link in Upgrading Natural Gas to Olefins. *World Petrochemical Conference Chemical Market Associates Inc.* Houston, TX, **1996**.
- [35] G. J. Hutchings, R. Hunter, *Cat. Today.* 6 (**1990**) 279.
- [36] G.F. Froment., W.J.H. Dehertog, A. J. Marchi. *Catalysis*, 9 (**1992**) 1.

-
- [37] W.J.H. Dehertog; G.F. Froment, *Appl. Catal.* 71 (1991) 153.
- [38] C.D. Chang, *Hydrocarbons from Methanol*, Marcel Dekker: New York 1983.
- [39] U. Hammon; M. Kotter; L. Riekert, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 151.
- [40] C.D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 323.
- [41] S. W. Kaiser, *U.S. Patent* No. 4,499,327, 1985.
- [42] P.G. Rodewald, *U.S. Patent* No. 4,066,714, 1978.
- [43] W.W. Kaeding; S.A. Butter, S. A. Conversion of Methanol and Dimethyl Ether. *U.S. Patent* No. 3,911,041, 1975.
- [44] A.M. Al-Jarallah, U.A. El-Nafaty, M.M. Abdillahi, *Appl. Catal.* 154 (1997) 117.
- [45] T. Inui; S. Phatanasri, H. Matsuda, *J Chem. Soc. Chem. Comm.* 205 (1990) 1.
- [46] M.J. Vanniekerk, J.C.Q. Fletcher, C.T.O'Connor, *Appl. Catal.* 138 (1996) 135.
- [47] T.Y. Park; G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4172.
- [48] J.P. van der Berg, J.P. Wolthuisen, J.H.C. van Hoof, L.V. Rees (Ed.), *Proceedings 5th International Zeolite Conference* (Naples), Heyden, 1980, p.649.
- [49] G.A. Olah, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 201
- [50] G.F. Froment, W.J.H. Dehertog, A.J. Marchi, *Catalysis* 9 (1992) 1.
- [51] C.D. Chang, D.M. Bibby, R.F. Howe, S.Yurchak (Eds.), *Methane Conversion*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p.127.
- [52] G.A. Olah, H. Doggweiler, J.D. Felberg, S. Frohlich, M.J. Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S. Inaba, W.M. Ip, K. Lammertsma, G. Salem, T.C. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2143.
- [53] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *J. Catal.* 47 (1977) 249.
- [54] P.B. Venuto, P.S. Landis, *Adv. Catal.* 18 (1968) 259.
- [55] F.A. Swabb, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Fundament.* 11 (1972) 540.
- [56] Y. Ono, T. Mori, *J.C.S. Faraday Trans. I* 77 (1981) 2209.
- [57] G.A. Olah, G. Klopman, R.H. Scholoshberg, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3261.
- [58] C.D. Chang, S.D. Hellring, J.A. Pearson, *J. Catal.* 115 (1989) 282.
- [59] I.M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* 149 (1994) 458.
- [60] I.M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* 20 (1993) 329.
- [61] Tesis de Seed M. al. Wahabi *Conversion of methanol to light olefins on SAPO-34 kinetic modeling and reactor design*, Texas A&M University 2003.
- [62] A.F. Cronstedt, *Akad. Handl Stockholm*, 18 (1756) 120.
- [63] E.M. Flanigen; en *Introduction to Zeolite Science and Practice* (H. van Bekkum; E.M., Flanigen, P.A. Jacobs; J.C. Jansen, Eds,); 2001; Elsevier; Amsterdam, pág 15.
- [64] R. M. Barrer; P.J. Denny; *J. Chem. Soc.* 1961, 971.
- [65] Atlas of Zeolite Framework Types, 6th; Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D.H. Olson (Eds.) 2007, Elsevier.
- [66] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [67] A. Corma. *Chem. Reviews.* 97 (1997) 2373.
-

- [68] W. Löwenstein, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 92.
- [69] *Introduction to zeolite science and practice*; Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C.; ed. Elsevier (1991).
- [70] J. García-Martínez, J. Pérez Pariente, "*Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*". Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2003. ISBN: 84-7908-722-6.
- [71] S.T. Wilson, B.M. Lock, E.M. Flanigen, *US Patent* N° 4310440, (1982).
- [72] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Jr. Richardson, and J.V. Smith, 6 (1986) 349.
- [73] Weckhuysen, B. M.; Rao, R. R.; Martens, J.A.; Schoonheydt, R. A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 25 (1999) 565.
- [74] B.M. Lock, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T.Gajeck, T.R.Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem.Soc.*, 106 (1984) 6092.
- [75] B.M. Lock, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T.Gajeck, T.R.Cannan, E.M. Flanigen, *US. Patent No* EEUU, 4440871 (1984).
- [76] C.A. Messina, B.M. Lock, E.M. Flanigen, *US. Patent No*, 4544143 (1985).
- [77] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 103.
- [78] J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 653.
- [79] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, *J. Chen. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*. John Wiley & Sons, Singapore, 1974.
- [80] J.A. Martens, and P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 85 (1994) 653.
- [81] J. Cejka, H.van Beckkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 23 (2005) 157.
- [82] J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J.Catal.*126 (1990) 299.
- [83] C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem* 92 (1998) 3970.
- [84] K.J. Chao, L.J. Leu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 19.
- [85] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3970.
- [86] J.A. Rabo, G.A. Gajda. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 31 (1989) 385.
- [87] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092.
- [88] J.A. Rabo. In *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*; E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F.R. Ribeiro, Eds., *NATO ASI Ser.* 352 (1992) 531.
- [89] L. Marchese, J. Chen, P.A. Wright, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 109.
- [90] B. Zibrowius, E. Loffler, M. Hunger, *Zeolites* 12 (1992) 167.
- [91] M. Briend, M. Derewinski, A. Lamy, D. Barthomeuf. In *New Frontiers in Catalysis*; 10th Internat. Congr. Catal., L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tenteyi, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 1993; p 409.
- [92] M.E. Davis, and R.F. Lobo, *Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. Chem. Mater.*, 4 (1992) 756.

-
- [93] L.D. Rollmann and E.M. Valyoosik, *US Patent* 4,108,881 (**1978**)
- [94] S.L. Lawton and W.J. Rohrbaugh, *Science*, 247 (**1990**) 1319.
- [95] X.H. Bu, P.Y. Feng, and G.D. Stucky, *Science*, 278 (**1997**) 2080.
- [96] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons (Eds), New York, (**1974**).
- [97] E.M. Flanigen, R.L. Patton y S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (**1988**) 13.
- [98] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Intrazeolite Chemistry*, G.D. Stucky, F.G. Dwyer (Eds), *ACS Symp. Ser.*, 218 (**1983**) 79.
- [99] R.J. Pellet, J.A. Rabo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (**1986**) 843.
- [100] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 60 (**1991**) 343.
- [101] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US. Patent* 4410501 (**1983**).
- [102] C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M.A. Mantegazza, G. Bellusi, *Applied Catalysis A: General*, 221 (**2001**) 63.
- [103] J. Weitkamp, S. Ernst, *Catal. Today*, 19 (**1994**) 107.
- [104] K. Egeblad; C.H. Christensen; M. Kustova; *Chem. Mater.* DOI: 10.1021/cm702224p.
- [105] K.S.W. Sing; D.H. Everett; R.A.W. Haul; L. Moscou; R.A. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (**1985**) 603.
- [106] Y. Tao, H. Kanaoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem Rev.* 106 (**2006**) 896.
- [107] S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev.* 45 (**2003**) 297.
- [108] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Mater. Chem.*, 16 (**2006**) 2121.
- [109] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Chem.-Eur* 11 (**2005**) 4983.
- [110] B.T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (**1999**) 4308.
- [111] C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 7116.
- [112] M.Y. Kustova, P. Hasselriis, C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, 96 (**2004**) 205.
- [113] X. Wei, P.G. Smmiriotis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 89 (**2005**) 170.
- [114] M. Kustova, K. Egeblad, C.H. Christensen, A.L. Kustov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170A (**2007**) 267.
- [115] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, 107 (**2003**) 10974.
- [116] K. Egeblad, M.K. Kustova, S.K. Klitgaard, K. Zhu, C.H. Christensen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (**2007**) 214.
- [117] M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen, *Chem. Mater.*, 19 (**2007**) 2915.
- [118] Y. Tao; H. Kanoh; K. Kaneko, *Langmuir*, 21 (**2005**) 504.
- [119] B. Zhang, S.A. Davis, N.H. Mendelson, S. Mann, *Chem. Commun.* 23 (**2000**) 781.
- [120] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schuth, *Science* 273 (**1996**) 768.
-

- [121] P.K. Dutta, M. Jakupca, K. S. Narayana, L. Salvati, *Nature* 374 (1995) 44.
- [122] J.C. Lin, M.Z. Yates, *Langmuir* 21(2005) 2117.
- [123] S. Lee, D.F. Schantz, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 409.
- [124] E.G. Derouane, R. Von Balmoos, *US Patent* 4 673 559 (1987).
- [125] E.G. Derouane, E.W. Valyocsik, R. Von Balmoos, *European Patent* 0 146 384 (1984).
- [126] E.G. Derouane, R. Von Balmoos, *European Patent* 0 174 122 (1985).
- [127] E.G. Derouane, R. Von Balmoos, *US Patent* 4 647 442 (1987).
- [128] R.H. Otteguil en “*Surfactants*”. Editado por Th.F. Tadros.(Ed.) Academic Press, London (1984).
- [129] M.J. Franco. A. Mifsud. J. Pérez-Pariente. *Zeolites* 15 (1995) 117.
- [130] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés *J. Catal.* 173 (1998) 501.
- [131] S del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 731 (1995).
- [132] J. Rodríguez-Agúndez, J. Pérez-Pariente, A. Chica, A. Corma, I.A. Cody, W.J. Murphy, S.J. Linek, *W.O. Patent* 99/61558 (1999)
- [133] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Rodríguez-Agúndez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 242 (2006) 153.
- [134] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli and P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 882.
- [135] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27 (1998) 213.
- [136] S.E. Park, D.S. Kim, J.S. Chang, W.Y. Kim, *Catal. Today*, 44 (1998) 301.
- [137] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 195.
- [138] D.P. Serrano, M.A. Uguina, R. Sanz, E. Castillo, A. Rodriguez, P. Sanchez, *Microporous Mesoporous Mater.*, 69 (2004) 197.
- [139] C.S. Cundy, J.O. Forrest, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 72 (2004) 67.



OBJETIVOS

A pesar de que diversos autores han estudiado de forma individual la influencia de distintos agentes directores de estructura (ADE) en las propiedades catalíticas del SAPO-34 en el proceso MTO, no se ha encontrado en la literatura una comparación sistemática de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados con diferentes ADE y la influencia de esas propiedades en su actividad catalítica. En este sentido, como primer objetivo se ha tratado de analizar el efecto que diferentes ADE empleados en la síntesis del material SAPO-34 provocan en la incorporación de silicio en la red, acidez y tamaño de cristal de los materiales, ya que son las propiedades que más van a influir en el comportamiento catalítico. También se sintetizará el material SAPO-18 para evaluar la influencia que tiene la estructura del material zeolítico en el proceso MTO.

La cantidad de silicio introducido en el gel va a influir en la cantidad final de silicio incorporado a la red a través de cada uno de los dos mecanismos posibles mencionados en la Introducción, proporcionando una mayor o menor acidez en el material. De esta manera, como siguiente objetivo del trabajo se tratará de encontrar la cantidad de silicio óptima que hay que introducir en el gel de síntesis de estos materiales para la cual se obtengan mejores resultados en la reacción MTO.

Como ya se ha comentado, el principal problema de este tipo de catalizadores es la rápida desactivación, que se inicia cuando se forman compuestos aromáticos y compuestos ramificados en el interior de las cavidades que forman la estructura microporosa del SAPO-34. En este sentido, el principal objetivo de este trabajo es mejorar la accesibilidad de los reactivos y la difusión de los productos. Este objetivo se aborda a través de diversas estrategias de síntesis, induciendo la formación de mesoporos directamente en los cristales de la zeolita durante su síntesis o sintetizando materiales zeolíticos con cristales de tamaño nanométrico.

En primer lugar se estudia la síntesis de estos materiales en medio bifásico empleando surfactantes. Este método consiste en sintetizar el material zeolítico en microemulsiones o micelas, ya que éstas pueden funcionar como nanoreactores para el crecimiento de zeolitas -. Por lo tanto, en presencia de microemulsiones o micelas, los cristales del material zeolítico pueden formarse sólo con un tamaño menor que el de las gotas individuales que forman la microemulsión y entonces proporciona una vía efectiva para controlar el tamaño del cristal. De un modo similar también se estudia la adición de un agente estructurante adicional que genere mesoporosidad y que se elimine en el proceso de calcinación -.

Otra vía prometedora que se explora para la preparación de materiales zeolíticos nanocristalinos es el uso de disoluciones muy diluidas o suspensiones coloidales -. Por lo tanto, se ha aplicado esta estrategia de síntesis para los sistemas

Objetivos

SAPO-18 y SAPO-34 para intentar obtener estos materiales con las menores dimensiones posibles ya que a medida que el tamaño de partícula disminuye, la superficie externa aumenta. Una alta superficie externa reduce el camino de difusión y consecuentemente, mejora el acceso a las cavidades internas características de estos materiales. En esta línea, también se aborda la síntesis en horno de microondas ya que se ha comprobado que utilizando esta radiación se consiguen materiales más homogéneos, con una morfología diferente - y tamaño cristalino menor - que las obtenidas en empleando el tratamiento térmico convencional en estufa.

Finalmente se estudian todos los materiales obtenidos en el proceso MTO y se trata, en la medida de lo posible, de relacionar su actividad catalítica con sus propiedades fisicoquímicas.



**PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

- 3.1.1 Síntesis de catalizadores
- 3.1.2. Catalizadores comerciales
- 3.1.3. Ensayos catalíticos
- 3.1.4. Análisis de los productos de reacción

3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

- 3.2.1. Síntesis convencional
- 3.2.2. Síntesis en medio bifásico
- 3.2.3. Adición de agentes mesoporógenos
- 3.2.4. Síntesis con otras fuentes de aluminio
- 3.2.5. Síntesis en horno microondas

3.3. CALCINACIÓN

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- 3.4.1. Difracción de rayos X
- 3.4.2. Adsorción-desorción de nitrógeno
- 3.4.3. Análisis termogravimétrico
- 3.4.4. Análisis químico elemental de C, H y N
- 3.4.5. Análisis elemental de Si, Al, P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo
- 3.4.6. Microscopía electrónica de barrido
- 3.4.7. Microscopía electrónica de barrido por transmisión
- 3.4.8. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X
- 3.4.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- 3.4.10. Resonancia magnética nuclear

3.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

- 3.5.1. Descripción del equipo
- 3.5.2. Identificación y análisis de los productos de reacción
- 3.5.3. Ensayos catalíticos: descripción de una reacción modelo
- 3.5.4. Ensayos catalíticos: optimización de las condiciones de reacción

3.6. BIBLIOGRAFÍA

3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS EMPLEADOS

Los distintos reactivos químicos empleados en el desarrollo de la presente investigación se describen a continuación clasificados según la aplicación para la que han sido utilizados.

3.1.1 Síntesis de catalizadores

- Hidróxido de tetraetilamonio (SIGMA ALDRICH, disolución acuosa al 35%).
- Metilamina (SIGMA ALDRICH, disolución acuosa al 40%).
- Dietilamina (ALFA, 99%).
- Dipropilamina (SIGMA ALDRICH, 99%).
- Trietilamina (SIGMA ALDRICH, 99%).
- Diisopropiletilamina (SIGMA ALDRICH, 99%).
- Hidróxido de aluminio hidratado (SIGMA ALDRICH, 100%).
- Pseudoboehmita (SASOL, 77,9% Al_2O_3).
- Isopropóxido de aluminio (ALFA AESAR, 98%).
- Tricloruro de aluminio (SIGMA ALDRICH, 99%).
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (MERCK, 98%).
- Sílice coloidal Ludox SM-30 (ALDRICH, suspensión acuosa al 30%).
- Sílice pirogénica Aerosil 200 (DEGUSSA, 100%).
- Ácido ortofosfórico (RIEDEL DE HAËN, 85%).
- Hexanol (SIGMA ALDRICH, 98%).
- Hexadecilamina (ALDRICH, 90%).
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (ALDRICH, 95%).
- Negro de carbón BP2000, de 12 nm de tamaño de partícula promedio (CABOT Corporation).
- Nanofibras de carbono.
- Quitosano, quitina deacetilada al 75-85%, ALDRICH.
- Agua desionizada. H_2O Milli-Q (Millipore®).
- Ácido nítrico (PANREAC, 65%).
- Etanol absoluto (PANREAC, 99,5%).

3.1.2. Catalizadores comerciales

- Zeolita ZSM-5, Zeolyst International CBV 5020, Si/Al=25, calcinada durante 3 horas a 550°C.
- Zeolita Ferrierita, Zeolyst International CP 914, Si/Al=27, calcinada durante 3 horas a 550°C.

3.1.3. Ensayos catalíticos

- Metanol grado síntesis (PANREAC, 99,5 %).
- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza de 99,999 % (AIR LIQUID).

3.1.4. Análisis de los productos de reacción

3.1.4.1. Calibración del cromatógrafo de gases

Se utilizó una bala de 12 componentes que contenía una mezcla de los siguientes gases en concentraciones conocidas: metano (1,00 %), etileno (2,00 %), etano (1,00 %), propileno (2,00 %), propano (1,00 %), iso-butano (1,00 %), 1-buteno (1,00 %), iso-buteno (2,00 %), n-butano (1,50 %), 2 trans-buteno (2,50 %), 2 cis-buteno (3,00 %) y el resto de nitrógeno. Air Liquide.

Para la calibración de los compuestos de mayor peso molecular se usaron los siguientes reactivos con los cuales se preparó una mezcla de concentración conocida para poder identificarlos.

- Pentano (PANREAC, 98%).
- Hexano (PANREAC, 95%).
- Heptano (SHARLAU, 99%).
- Octano (CARLO ERBA, 99,9%).
- Decano (ALFA AESAR, 99%).
- Dodecano (AVOCADO, 99+%).
- Tetradecano (ALDRICH, 99+%).
- Benceno (PANREAC, 99,8%).
- Tolueno (PANREAC, 99,5%).
- Xileno (ALDRICH, 99,0%).

3.1.4.2. Gases de cromatografía

- Aire sintético. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,999 % (AIR LIQUID).
- Helio. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,999 % (AIR LIQUID).
- Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza de 99,999 % (AIR LIQUID).

3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

En el presente trabajo se han preparado diferentes silicoaluminofosfatos microporosos (SAPO) de tamaño de poro pequeño, con estructuras CHA y AEI. Los diferentes catalizadores sintetizados se han preparado inicialmente siguiendo la metodología convencional y en algunos casos se han introducido diversas variaciones para optimizar las distintas propiedades fisicoquímicas de estos materiales.

3.2.1. Síntesis convencional

La síntesis de SAPO por el método convencional [1] se lleva a cabo en un bote de polietileno que tiene un agujero en la tapa, a través del cual se introduce una varilla agitadora que se conecta a un motor. De esta manera se obtiene una agitación más homogénea que si utilizásemos agitación magnética.

La preparación de los geles se realiza siempre de la misma manera (Figura 3.1). En primer lugar, se diluye ácido fosfórico (fuente de fósforo) en agua y sobre esta disolución se añade poco a poco la fuente de aluminio (pseudoboehmita o hidróxido de aluminio). Se agita la mezcla resultante durante dos horas. A continuación, se añade la fuente de silicio (sílice aerosil o ludox) y seguidamente se añade lentamente la cantidad de agente director de estructura (ADE) correspondiente. Se mantiene la agitación durante cuatro horas más para obtener un gel completamente uniforme (pH en torno a 7).

Los geles así preparados se introducen en autoclaves de acero inoxidable con funda de teflón de una capacidad de 40 cm³. A continuación los autoclaves se introducen en una estufa y los geles son sometidos a tratamiento hidrotermal en estático a una temperatura determinada durante un tiempo adecuado para obtener la estructura deseada.



Figura 3.1. Esquema del método de síntesis convencional.

Tras esto, los sólidos se recogieron por filtración o centrifugación, se lavaron primero con agua, después con etanol y finalmente con agua de nuevo y se secaron durante una noche en una estufa a 60°C.

3.2.2. Síntesis en medio bifásico

En esta ocasión la síntesis tiene lugar de manera similar a la descrita en el apartado anterior. Se añade lentamente hidróxido de aluminio sobre una disolución de ácido fosfórico diluido. Se agita la mezcla resultante durante 2 horas para obtener un gel homogéneo. A continuación se añade el agente director de estructura, bajo continua agitación, manteniéndola durante 2 horas más. Finalmente se añade una solución preparada con hexanol y un surfactante e inmediatamente después se añade la fuente de silicio (Figura 3.2). Se mantiene la agitación durante 2 horas más para obtener un gel completamente uniforme (pH en torno a 7,5).

El gel así obtenido se pasa a los autoclaves de acero y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente en el punto 3.2.1.

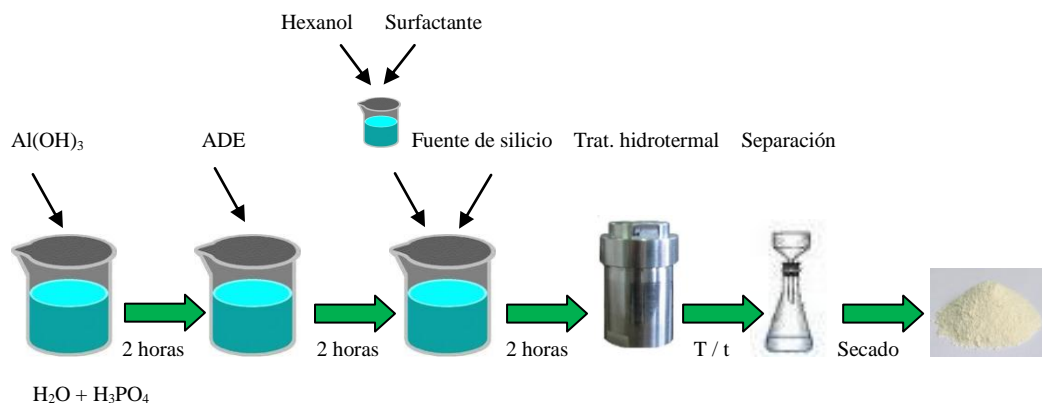


Figura 3.2. Esquema del método de síntesis en medio bifásico.

3.2.3. Adición de agentes mesoporógenos

Se ha estudiado el uso de aditivos generadores de mesoporosidad –agentes mesoporógenos- como partículas nanométricas de carbón o quitosano.

En el caso de emplear carbón, el procedimiento de síntesis es similar al de la síntesis convencional, adicionándose el compuesto generador de mesoporosidad al gel de síntesis antes de ser sometido al tratamiento hidrotérmico (Figura 3.3). En estos experimentos se han empleado microesferas de carbón (Cabot Corporation, BP2000, de 12 nm de tamaño de partícula promedio), tanto sin tratar como pretratado con ácido nítrico (los detalles de este tratamiento se encuentran en el capítulo 7).

3. Procedimiento Experimental

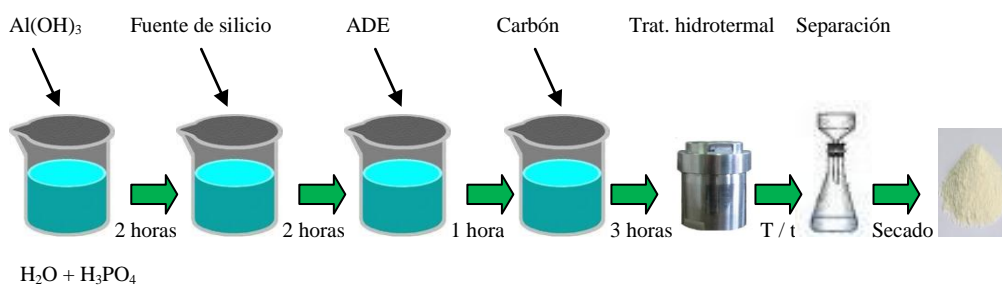


Figura 3.3. Esquema del método de síntesis adicionando carbón.

En el caso de utilizar quitosano (Figura 3.4) como agente generador de mesoporosidad el procedimiento de síntesis es un poco diferente ya que el quitosano sólo es capaz de disolverse en medio bastante ácido. Por ello, se adiciona quitosano a una disolución diluida de ácido fosfórico y se agita durante 1 hora hasta la completa disolución del mismo. A continuación se añade el hidróxido de aluminio y se agita durante una hora. Después se añade la fuente de silicio y pasado 1 hora se añade lentamente la cantidad de agente director de estructura correspondiente; se mantiene la agitación durante cuatro horas más para obtener un gel completamente uniforme (pH en torno a 7).

El gel así obtenido se pasa a los autoclaves de acero y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente en el punto 3.2.1.

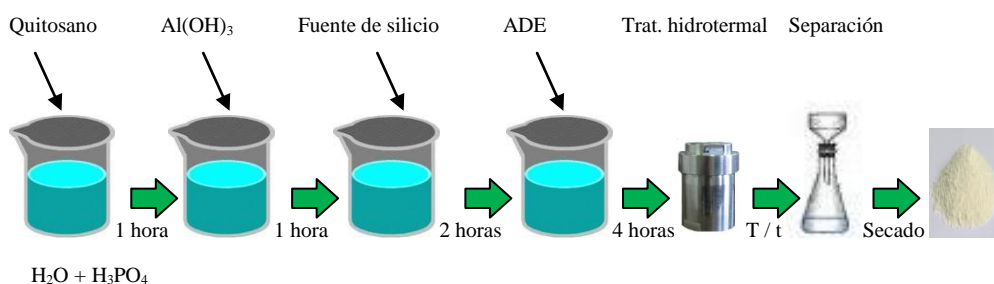


Figura 3.4. Esquema del método de síntesis adicionando quitosano al gel de síntesis.

3.2.4. Síntesis con otras fuentes de aluminio

Para optimizar el tamaño de partícula de los catalizadores, se han utilizado otras dos fuentes de aluminio (tricloruro de aluminio e isopropóxido de aluminio) y debido a su naturaleza química la preparación del gel es un poco diferente.

En el caso de utilizar tricloruro de aluminio (Figura 3.5) como fuente de aluminio, en primer lugar, se diluye el ácido fosfórico en agua y sobre esta disolución se añade poco a poco la fuente de aluminio; la mezcla resultante se agita durante dos horas, liberándose cloruro de hidrógeno formado en la reacción. A continuación, se añade la fuente de silicio y pasadas 2 horas se añade lentamente la cantidad de agente director de estructura correspondiente. Se mantiene la agitación durante cuatro horas más para obtener un gel completamente uniforme (pH en torno a 8).

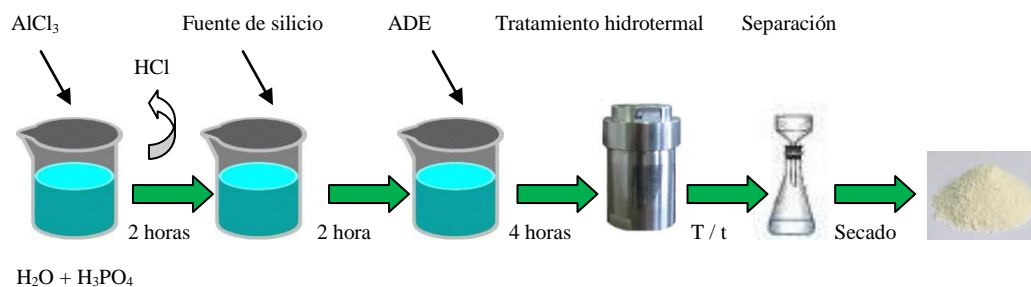


Figura 3.5. Esquema del método de síntesis empleando tricloruro de aluminio.

En el caso de utilizar isopropóxido de aluminio (Figura 3.6) el procedimiento de síntesis es bastante diferente que en los casos anteriores. Se mezclan isopropóxido de aluminio, sílice coloidal y el agente director de estructura durante cuatro horas, hasta completar totalmente la hidrólisis del isopropóxido de aluminio, produciéndose 3 moles de isopropanol por cada mol de reactivo empleado. A continuación, se añade el ácido fosfórico lentamente (en 1 o 2 horas). Finalmente, la mezcla se mantiene en agitación durante 1 hora más para obtener un gel completamente homogéneo (pH entre 7 y 8).

Los gels así obtenidos se pasan a los autoclaves de acero y se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente en el punto 3.2.1.

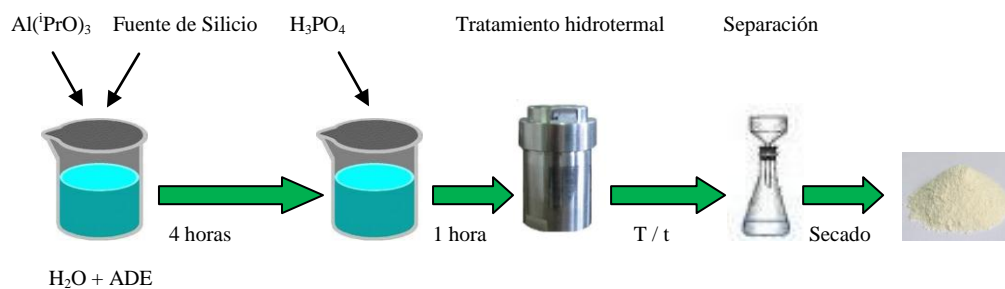


Figura 3.6. Esquema del método de síntesis empleando isopropóxido de aluminio.

3.2.5. Síntesis en horno microondas

En algunos casos también se llevaron a cabo síntesis en las que el tratamiento hidrotermal se realizó mediante calentamiento en horno microondas (capítulo 9) en lugar del tratamiento térmico convencional en estufa. En estos casos, los geles, preparados según la metodología descrita en los puntos anteriores, se introdujeron en autoclaves de teflón de 100 cm³ de capacidad y se sometieron a diferentes programas de tiempo y temperatura para tratar de obtener la fase deseada. Tras esto, los sólidos se recogieron por filtración o centrifugación, se lavaron con etanol y agua y se secaron durante una noche en una estufa a 60°C. El horno microondas empleado fue el modelo ETHOS One de Milestone. Está equipado por un termopar que se introduce en una funda de teflón y esta a su vez se introduce en el vaso de referencia. También dispone de un sensor de infrarrojo que permite controlar la temperatura externa de los vasos como un sistema de seguridad. Tiene una placa agitadora magnética lo cual nos permite realizar síntesis con o sin agitación del sistema simplemente incorporando un imán al vaso de reacción.

3.3. CALCINACIÓN

Antes de utilizar en reacción los materiales sintetizados es necesario eliminar el material orgánico (ADE) ocluido en el interior de la estructura durante su síntesis, proceso que se realizó mediante calcinación.

La calcinación se llevó a cabo en un reactor tubular vertical de vidrio con una placa porosa, introducido en un horno cilíndrico provisto de control de temperatura. Como elemento de medida para el control se utilizó un termopar en contacto con la muestra a través de una funda de vidrio. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento a una velocidad de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 550°C, con un caudal de 100 ml/min de N₂. Una vez alcanzada dicha temperatura, se mantuvo una hora más en esas condiciones; después se cambió de gas, introduciendo al sistema 100 ml/min de aire durante 6 horas (Figura 3.7). La eliminación completa del orgánico se verificó por análisis termogravimétrico (ATG), como se describe posteriormente en el apartado 3.4.3.

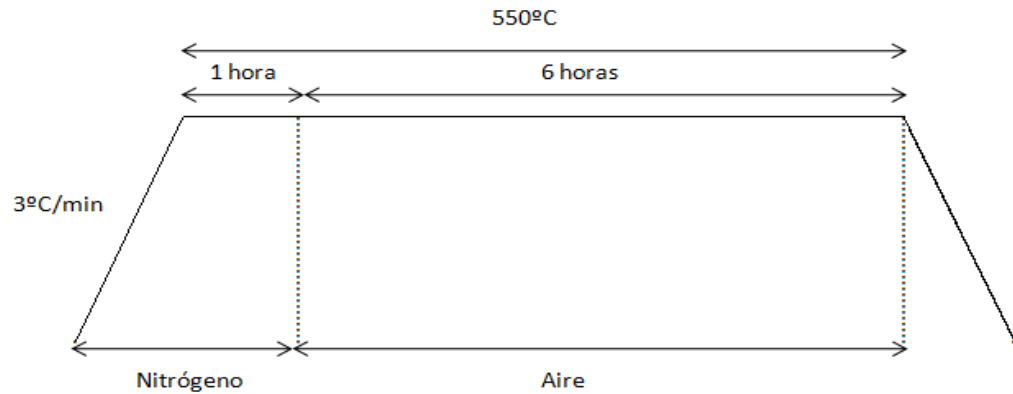


Figura 3.7. Esquema del programa utilizado en la calcinación.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Una vez sintetizados los catalizadores, es necesario llevar a cabo su caracterización para determinar sus propiedades morfológicas, físicas y químicas. Una adecuada y completa determinación de las características físico-químicas podrá permitir, posteriormente, tratar de comprender y justificar las propiedades catalíticas de los distintos materiales.

A continuación se describen brevemente las técnicas utilizadas y los equipos empleados, así como las condiciones de análisis en las que se llevaron a cabo las medidas.

3.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X, que se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética con longitud de onda entre 0,1 y 10 nm.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal se pueden producir diferentes fenómenos:

- Fenómenos espectroscópicos, que provocan la interacción de la energía del rayo con los átomos de la red dando lugar a absorción, emisión y fluorescencia. En estos casos hay transferencia de energía entre los fotones y los átomos. Son fenómenos corpusculares y por lo tanto, la interpretación se basa en la descripción corpuscular de la radiación electromagnética.

- Fenómenos ópticos, que no conllevan ningún tipo de interacción con los átomos y que dan lugar a la refracción, reflexión y difracción. En estos casos no hay transferencia de energía de la radiación de rayos X con los átomos, pero sí que interaccionan. Se interpretan de acuerdo a la descripción ondulatoria de la radiación electromagnética.

El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. El espacio que hay entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce la difracción. En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase darán lugar a una interferencia constructiva y por lo tanto, se reforzarán entre sí produciendo una zona luminosa; los rayos X dispersados que no estén en fase darán una interferencia destructiva, se anularán entre sí y producirán una zona oscura. Para que tenga lugar la difracción [2] es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda, es decir, que se cumpla la ley de Bragg (3.1):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

siendo d la distancia interplanar, θ es el ángulo que forma el haz incidente con respecto a los planos de dispersión, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de rayos X.

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina da un único patrón de difracción. De esta manera, si se puede encontrar un ajuste exacto entre el patrón de una muestra y el de un material de referencia conocido, se puede asumir su identidad química.

Debido a que los materiales sintetizados en este trabajo son sólidos cristalinos, esta técnica ha sido utilizada para identificar de qué fase cristalina se trata y determinar la pureza de los distintos materiales –mediante la presencia/ausencia de reflexiones correspondientes a otras estructuras cristalinas diferentes-. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con los patrones característicos de esas fases obtenidas de la base de datos de la *International Zeolite Association (IZA)* [3,4]. Los difractogramas teóricos de las estructuras sintetizadas en este trabajo se presentan en la Figura 3.8.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados usando un difractómetro Philips X'PERT, empleando radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), en el intervalo de ángulos 2θ entre 4 y 100° . Se usó un tamaño de paso de $0,2^{\circ}/\text{min}$ y un tiempo de acumulación de 50 segundos por paso, con rendija variable.

3.4.2. Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales obtenidos fueron estudiadas mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

La IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*) reconoce seis tipos de isothermas de adsorción (I-VI) y tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: microporo (0-2 nm), mesoporo (2-50 nm) y macroporo (mayor de 50 nm) [5].

Los materiales sintetizados en este trabajo son microporosos y poseen isothermas tipo I. Este tipo de isoterma se caracteriza por el hecho de que la adsorción se completa a presiones relativas bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un amplio intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción. En los microporos, donde el potencial de adsorción es mayor debido al solapamiento entre los potenciales de paredes opuestas, la presión relativa necesaria para producir la adsorción es pequeña. El hecho de que una vez llenados los microporos el sólido no sea capaz de adsorber más gas (parte horizontal de la isoterma) nos indica que no existe adsorción en multicapas tal y como ocurre para poros de mayor tamaño (mesoporos).

La determinación de la superficie específica se ha realizado utilizando la teoría propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [6,7], cuyas ecuaciones se han aplicado en el intervalo de presiones parciales (P/P_0) comprendido entre 0,04 y 0,12. Hay que tener en cuenta que este método presenta ciertas limitaciones cuando se aplica para la caracterización de zeolitas, ya que la adsorción en microporos no ocurre en multicapas, que es la base de este método.

3. Procedimiento Experimental

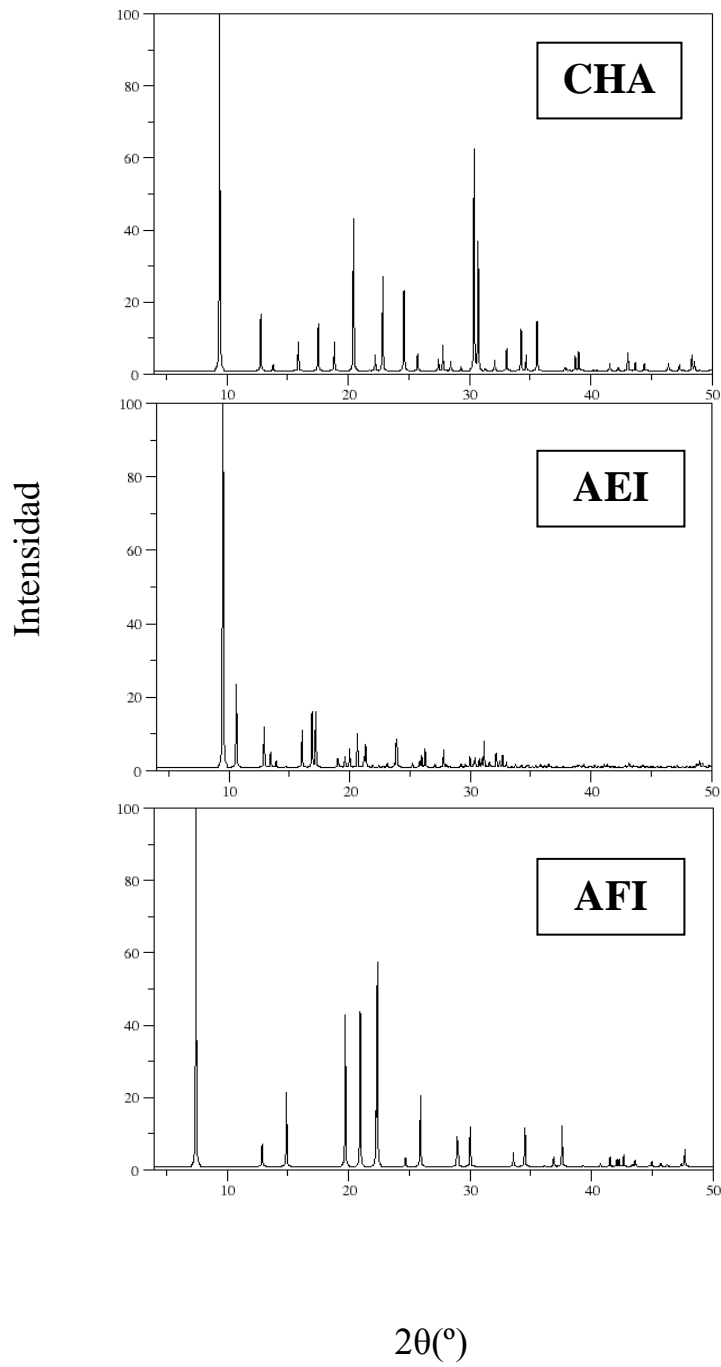


Figura 3.8. Patrones de difracción teóricos de las distintas fases que aparecerán en la memoria.

Por otro lado, en el caso de los sólidos microporosos y concretamente en el caso de las zeolitas el término superficie específica carece de significado físico, por lo que es más adecuado utilizar el volumen de poros como medida de la porosidad de zeolitas [5]. Aunque el área específica no sea una magnitud con significado físico, proporciona una información comparativa acerca de la porosidad de este tipo de materiales y es por eso por lo que se ha realizado éste análisis.

La ecuación BET (3.2) que se aplica para determinar el área específica es:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1+(c-1)}{V_m c} \times \frac{P}{P_0} \quad (3.2)$$

donde:

- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente.
- V_m es el volumen adsorbido necesario para obtener una monocapa completa del adsorbato.
- P es la presión de equilibrio.
- P_0 es la presión de saturación del adsorbato.
- c es una constante relacionada exponencialmente con los calores de adsorción y de licuefacción del adsorbato.

La representación gráfica de los datos experimentales de adsorción $P/V(P-P_0)$ frente a P/P_0 permite obtener el volumen de gas necesario para completar la monocapa, V_m , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta ajustada. Conociendo este valor, se puede calcular la superficie específica (S_{BET}),

$$S_{BET} (m^2/g) = X_m * A_m \quad (3.3)$$

donde:

- X_m es el número de moléculas de la monocapa por gramo de sólido y se calcula a partir de la ecuación de los gases ideales (3.4)

$$P * V_m = X_m * R * T / N \quad (3.4)$$

siendo N el número de Avogadro.

- A_m es el área ocupada por una molécula del adsorbato empleado, que en este caso es nitrógeno y tiene un valor de $16,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ a -196°C (nitrógeno líquido) [8].

El área y el volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de nitrógeno, utilizando el procedimiento desarrollado por de Boer [9], denominado “método de la curva t ” (t-plot) que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. A partir de esa presión relativa, se define el parámetro t según la ecuación de Harkins y Jura [10] (3.5):

$$t(\text{Å}) = [13,99 / (0,034 - \log(P/P_0))]^{1/2} \quad (3.5)$$

Mediante la representación del volumen de gas adsorbido frente a t , para un sólido microporoso, se obtiene una recta con una ordenada en el origen positiva i . Este valor, convertido en volumen líquido, da el volumen de microporo del sólido (3.6):

$$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3/\text{g}) = 0,001547 * i \quad (3.6)$$

El análisis matemático de las isotermas de adsorción/desorción también permite determinar la distribución de tamaño de poro basándose en el concepto de condensación capilar. El método aplicado en los materiales presentados en este trabajo (para aquellos que contengan mesoporos aparte de microporos) se conoce por las siglas BJH y corresponde a la ecuación de Barret-Joyner-Halenda aplicada en la rama de adsorción.

En este trabajo, las muestras calcinadas han sido analizadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C . Se realizó un pretratamiento de desgasificación de las muestras durante 30 horas a 350°C . Esta etapa tiene como objetivo eliminar las moléculas adsorbidas en la superficie del material (principalmente agua), que interfieren en la adsorción de nitrógeno. Para el análisis de las muestras se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010.

3.4.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) permite determinar, por tratamiento térmico controlado en una termobalanza, las variaciones de peso que experimenta un sólido con la temperatura debido a los compuestos que se van adsorbiendo, desorbiendo, descomponiendo o reaccionando [11,12]. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra. En el tipo de materiales empleados en este trabajo, estos análisis aportan información sobre la cantidad de sustancias

adsorbidas en el interior de materiales sólidos y sobre los procesos de descomposición y eliminación de los mismos. Esta técnica también ha sido empleada para verificar la eliminación completa del agente director de estructura de las muestras calcinadas.

La curva que se obtiene derivando la del análisis termogravimétrico da información adicional a la que se obtiene del termograma, ya que permite determinar la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima.

El equipo empleado ha sido un Perkin Elmer TGA7. Los análisis termogravimétricos se registraron de 20 a 900°C, usando una rampa de calentamiento de 20°C/min bajo un flujo de aire de 40 ml/min, empleando una masa de sólido de entre 5 y 10 miligramos.

3.4.4. Análisis químico elemental de C, H y N

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un material. El principal método para la determinación de estos elementos es la técnica de microcombustión. El análisis implica varias etapas [13]:

- 1) Desgasificación en la que se eliminan de la muestra los gases que puedan interferir en la determinación.
- 2) Combustión en flujo de oxígeno puro a 900°C. De esta manera se transforma el material orgánico que contiene la muestra en productos de combustión como CO₂, vapor de agua, N₂ y NO_x y SO_x.
- 3) Determinación cuantitativa de los productos de combustión. Estos productos se pueden medir por diferentes técnicas analíticas. En este caso, estos productos fueron arrastrados (con una corriente de helio) hasta unos sensores individuales y selectivos para CO₂, H₂O y SO₂ por celdas de infrarrojo. A continuación, estos gases son eliminados para poder medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial.

Esta técnica ha sido empleada en este trabajo para comprobar la integridad de los agentes directores de estructura (compuestos por C, H y N) en el interior de los poros de la red inorgánica. Para ello se calcula la relación C/N y se compara con el valor teórico.

$$C/N = (\%C/12) / (\%N/14) \quad (3.7)$$

Para la realización de estas medidas se empleó un analizador elemental LECO CHNS-932 equipado con una autobalanza AD-4 Perkin Elmer.

3.4.5. Análisis elemental de Si, Al, P: espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo

La espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica de análisis multielemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde % hasta ppm ($\mu\text{g/ml}$). Esta técnica se basa en la emisión de radiación, por parte de los átomos presentes en un material que es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental y excitación de estos átomos [14]. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo cual permite su identificación.

En este trabajo, la técnica de ICP-OES se ha empleado para medir las concentraciones de P, Si y Al y determinar la composición química del catalizador. Antes de proceder a la medida de la muestra es necesario llevar a cabo un proceso de preparación previo. Las muestras fueron secadas a 110°C para eliminar el agua que no forma parte de la constitución química. A continuación las muestras son disgregadas mediante un tratamiento de fusión alcalina. Para ello se utilizó un equipo de fusión automático Claisse, modelo Fluxy-30, usando una mezcla fundente de metaborato y tetraborato de litio, con una relación 1:1 en peso. El fundido se recoge en una disolución de ácido nítrico al 10% en peso. La disolución obtenida de esta manera se introduce en el espectrómetro de emisión atómica (ICP Winlab Optima 3300 DV Perkin-Elmer), se transforma mediante un nebulizador en un aerosol y es excitado mediante un plasma de argón.

3.4.6. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones para producir imágenes de mucha más alta resolución que la microscopía óptica. En este trabajo, esta técnica se utilizó para estudiar la morfología (forma y tamaño) de los cristales obtenidos.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie.

Las lentes se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Las grandes ventajas de este tipo de microscopio son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar de la muestra tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra [15].

La preparación de la muestra es relativamente sencilla. La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que éstas sean conductoras y algunos ni siquiera lo necesitan. Para conseguir una superficie conductora, las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro o platino. En este trabajo se han empleado distintos microscopios:

- Microscopio JEOL JSM 6400 operando a 20kV.
- Microscopio Philips XL30 operando a 20kV.
- Microscopio Hitachi TM-100, operando a 15 kV.

3.4.7. Microscopía electrónica de barrido por transmisión

La microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM) es un tipo de microscopía electrónica de transmisión (TEM), es decir, la imagen, a diferencia de la microscopía de barrido, no se forma con los electrones retrodispersados sino a partir de los electrones que atraviesan una muestra suficientemente delgada. La técnica STEM difiere de la microscopía TEM convencional en que el haz de electrones se enfoca en un punto muy pequeño, que se desplaza por toda la muestra para generar la imagen. Esto permite combinar la microscopía con técnicas de análisis como la espectroscopía por energía dispersiva de rayos X, para obtener mapas de composición química de la muestra.

La técnica STEM en el modo de imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (STEM-HAADF) emplea un detector de campo oscuro anular, que recoge los electrones dispersados por la muestra a ángulos muy altos. La imagen formada

exclusivamente con estos electrones es muy sensible a variaciones en el número atómico de los átomos de la muestra, proporcionando imágenes con “contraste Z”.

Algunas de las muestras sintetizadas se analizaron por microscopía electrónica en el modo STEM-HAADF en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de Zaragoza, utilizando un microscopio de emisión de campo Tecnai F30 operando a 300 kV, con una resolución de 1,9 Å.

3.4.8. Espectroscopía por energía dispersiva de rayos X

Cuando un haz de electrones de un microscopio incide sobre una muestra se produce una serie de interacciones que, por una parte, son los responsables de las imágenes observadas (SEM, STEM), y por otra parte, originan distintas radiaciones secundarias que pueden utilizarse para obtener una información complementaria.

Cuando el haz de electrones incidente tiene suficiente energía es posible que acceda hasta las capas más internas del átomo pudiendo expulsar un electrón de estas capas. El átomo queda excitado. Este sistema es inestable y en un tiempo muy corto volverá a su situación de mínima energía. Esto puede ocurrir mediante varios procesos. Un electrón de una órbita superior cae a esa capa y su exceso de energía se emite en forma de un fotón de rayos X (Figura 3.9). Esta energía de rayos X es la diferencia de energía potencial entre los estados involucrados en el proceso. La detección de estos rayos X constituye la técnica de espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX). El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra.

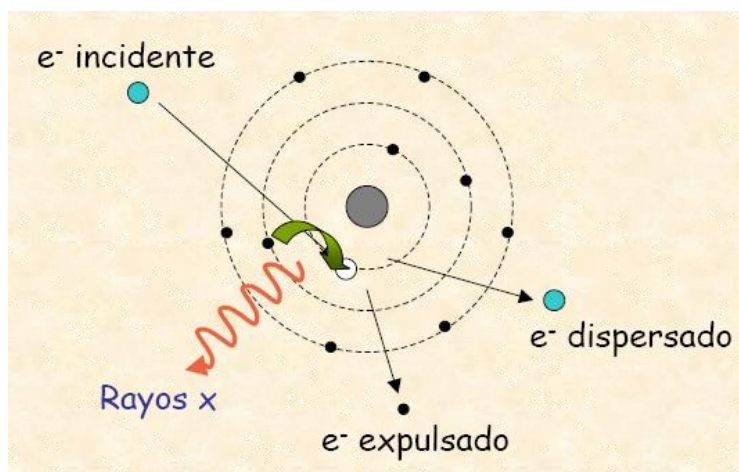


Figura 3.9. Procesos que tienen lugar en el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDS)

Esta técnica ha sido utilizada para ver la homogeneidad en la distribución de los distintos elementos (Al, Si y P) en las partículas de algunas muestras (Figura 3.10). Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de Zaragoza, empleando un equipo de Emisión de Campo Tecnai F30 operando a 300 kV y equipado con un detector de EDS.

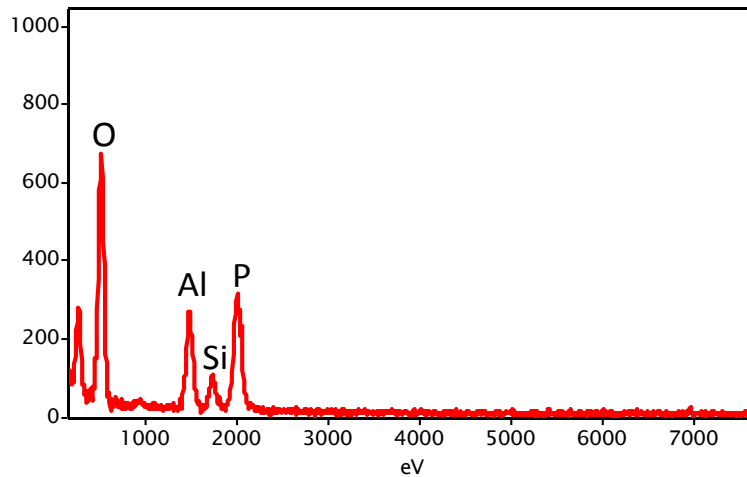


Figura 3.10. Análisis típico de EDS en los materiales sintetizados en este trabajo. Los picos correspondientes a O, Al, Si y P son fácilmente identificados.

3.4.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía IR es una técnica muy útil para la caracterización de sólidos inorgánicos, puesto que permite obtener información estructural, y de las propiedades químicas de su superficie. En este sentido, ha sido fundamental la introducción de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que ofrece mayor sensibilidad y precisión que la espectroscopía IR convencional.

El espectro de una sustancia adsorbida sobre una superficie sólida es, en general, mucho más complicado que el de la sustancia en estado libre, por la presencia de distintas especies de adsorción (quimisorbidas, fisisorbidas o una variedad de ellas) con frecuencias de vibración muy próximas entre sí. Los cambios en el espectro de IR asociados a una molécula fisisorbida respecto a la molécula libre se caracterizan por la desaparición de la parte rotacional del espectro y por ligeros desplazamientos en las bandas de vibración, normalmente hacia menores frecuencias. Las diferencias en el espectro de infrarrojo entre la molécula libre y la quimisorbida son en general más

pronunciadas, porque la quimisorción genera una nueva especie química con su propio espectro vibracional.

En el caso de los materiales zeolíticos el espectro en la región del infrarrojo medio se puede dividir en tres zonas, en función del tipo de información que aporta.

- Zona comprendida entre 250 y 1300 cm^{-1} . En esta zona aparecen las bandas asociadas a las vibraciones de la red zeolítica, por lo que es posible obtener información acerca de la estructura y de posibles cambios de composición.
- Zona comprendida entre 1300 y 2800 cm^{-1} . En esta zona aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación y de tensión de enlace de moléculas orgánicas adsorbidas en la zeolita, así como modos de combinación y sobretonos de las vibraciones de red.
- Zona comprendida entre 3000 y 4000 cm^{-1} . En esta región aparecen las bandas debidas a vibración de tensión de enlace O-H de los hidroxilos de las zeolitas, por lo que pueden ser de interés a la hora de examinar los centros ácidos Brønsted presentes en las zeolitas. En general, el espectro IR típico de una zeolita deshidratada, en esta zona, puede constar de:
 - Una banda a $\sim 3740 \text{ cm}^{-1}$ asignada a -OH pertenecientes a grupos silanoles no perturbados por enlace de hidrógeno o por interacciones con la red [16,17]. Pueden ser SiOH terminales, bien en el borde del cristal o bien situados en el interior de cavidades grandes.
 - Una o varias bandas entre 3600 y 3660 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de grupos hidroxilos puente asociados a aluminio u otros heteroátomos T (III) de la red.
 - Una banda ancha a 3200-3500 cm^{-1} correspondientes a grupos silanoles, es decir, defectos SiOH interaccionando con la red o con otros silanoles por enlaces de hidrógeno [16,17].
 - Bandas en la región 3650-3700 cm^{-1} , correspondientes a grupos OH asociados a diferentes tipos de Al extrared o sílice-alúmina amorfa, generados por tratamientos térmicos o hidrotérmicos.

En este trabajo, la determinación de la acidez de alguno de los materiales sintetizados se realizó mediante la adsorción de una molécula sonda de carácter básico (CO), monitorizada mediante espectroscopía FTIR.

Los espectros se registraron en el modo de transmisión utilizando un espectrómetro Brucker 55 Equinox, con detector MCT. Las muestras en forma de pastillas autosoportadas de un espesor aproximado de 4 mg/cm^2 , fueron activadas en vacío aumentando la temperatura lentamente desde 120 a 550°C en celdas de vidrio equipadas con ventanas de KBr, que permiten llevar a cabo in situ los tratamientos térmicos y la adsorción de la molécula sonda. La celda está provista de un dedo frío, donde se añade nitrógeno líquido, para poder realizar la adsorción de CO a la temperatura nominal de -196°C . Una vez llevada a cabo la adsorción de CO, tiene lugar la desorción. La evacuación se realizó a presiones de equilibrio decrecientes y para cada una de ellas se registró un espectro FTIR, hasta que se alcanzó una presión de equilibrio de 10^{-3} mbar.

3.4.10. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de los átomos (μ_0) con un campo magnético externo (B_0). El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del espín nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética determinada, siempre que se cumpla la condición de resonancia: $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$, donde ν_0 es la frecuencia de resonancia, H_0 es la intensidad del campo magnético externo y γ la constante giromagnética del núcleo en estudio. El desplazamiento químico (δ) es la variación de la frecuencia de resonancia característica de un átomo en un determinado entorno químico debida al apantallamiento producido por los electrones que lo rodean con respecto a un compuesto de referencia, y se expresa en partes por millón (ppm). La determinación de los desplazamientos químicos permite obtener información sobre el entorno local de los núcleos que se analizan.

La espectroscopía de RMN en disolución se compone de señales estrechas, caracterizadas cada una de ellas por un desplazamiento químico y una intensidad. El desplazamiento químico refleja el entorno estructural inmediato del núcleo en resonancia, mientras que la intensidad es directamente proporcional al número de núcleos de ese entorno presentes en la muestra. Por el contrario, si esta técnica convencional de RMN se aplica a sólidos, las señales se ensanchan enormemente debido a las interacciones magnéticas entre los spines de los núcleos que, rígidamente enlazados, forman el sólido. Estos ensanchamientos son de tal magnitud que en general no es posible la resolución entre señales correspondientes a átomos de distintos

entornos, llegando incluso al extremo en el que la señal de la resonancia sea indistinguible del fondo. Estas interacciones, aunque presentes, no se manifiestan en los espectros de RMN de líquidos porque quedan promediadas por la alta movilidad térmica de las moléculas. Las interacciones responsables del ensanchamiento de las señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Se han desarrollado técnicas que permiten obtener espectros de alta resolución de sólidos, conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones.

Raymond Andrew fue uno de los pioneros en el desarrollo de métodos de alta resolución para resonancia magnética nuclear en estado sólido. Él fue quien introdujo la técnica de la rotación en el ángulo mágico, *Magic Angle Spinning* (MAS), que permitió incrementar la resolución de los espectros de sólidos varios órdenes de magnitud. En MAS, las interacciones se promedian rotando la muestra a una velocidad de varios kilohertzios [18]. Esta técnica consiste en una rotación rápida de la muestra en torno a un eje inclinado un ángulo $\Theta = 54^{\circ}44'$ respecto de la dirección del campo magnético externo. Mediante esta técnica se elimina el ensanchamiento de línea debido a las interacciones dipolares entre núcleos y a las anisotropías asociadas al desplazamiento químico, y se reduce en gran medida el ensanchamiento debido a interacciones con núcleos cuadrupolares.

Alex Pines en colaboración con John Waugh revolucionaron también el RMN de sólidos introduciendo la técnica de la polarización cruzada (CP) que consigue incrementar la sensibilidad de núcleos poco abundantes gracias a la transferencia de polarización de los protones a los núcleos más insensibles cercanos, generalmente ^{13}C , ^{15}N o ^{29}Si [19].

Estas dos técnicas son las que se han empleado para obtener los espectros de RMN de los sólidos empleados en este trabajo. Los espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN fueron registrados con un espectrómetro Bruker AV 400 WB, usando una sonda de 4 mm y operando a 79,5 MHz. Los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{29}Si se registraron usando pulsos de $\pi/2$ rad de 3 μs para ^1H , un tiempo de contacto de 6 ms y un tiempo de reciclo de 5 s. Las muestras fueron giradas en el ángulo mágico a una velocidad de 10 kHz.

La espectroscopía de RMN de ^{29}Si se usó para estudiar la incorporación del silicio en los distintos materiales sintetizados. Como ya se describió en la Introducción, el silicio se puede incorporar en la red tipo aluminofosfato (AlPO) a través de dos mecanismos posibles, generando cinco posibles entornos diferentes para el Si, que se designan convencionalmente como Si(nAl), donde n puede variar entre 0 y 4. El

espectro de RMN de ^{29}Si de un silicoaluminofosfato muestra señales en una región que abarca una zona amplia del espectro, entre -80 y -115 ppm (Figura 3.11) [20]. El aumento del número n de Al coordinados a un Si produce señales hacia campos menores. Las señales a -89 ppm se atribuyen a entornos Si(4Al), átomos de silicio rodeados por 4 átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación [21]. La aparición de esta señal indica la sustitución de fósforo por silicio a través del mecanismo SM2. Las señales a -110 ppm se atribuyen a Si(0Al), silicio rodeado por cuatro átomos de silicio. Esta señal indica la combinación de los dos mecanismos SM2 y SM3. Las señales para el resto de los entornos de silicio (Si(3Al), Si(2Al) y Si(1Al)) aparecen entre las dos anteriores.

Las intensidades relativas de las señales en el espectro de RMN de ^{29}Si están directamente relacionadas con las concentraciones relativas de las distintas unidades Si(n Al) presentes en la estructura. Por lo tanto, mediante un análisis de los desplazamientos químicos y de las intensidades relativas se pueden determinar las distintas unidades Si(n Al) y su población relativa en la estructura del material.

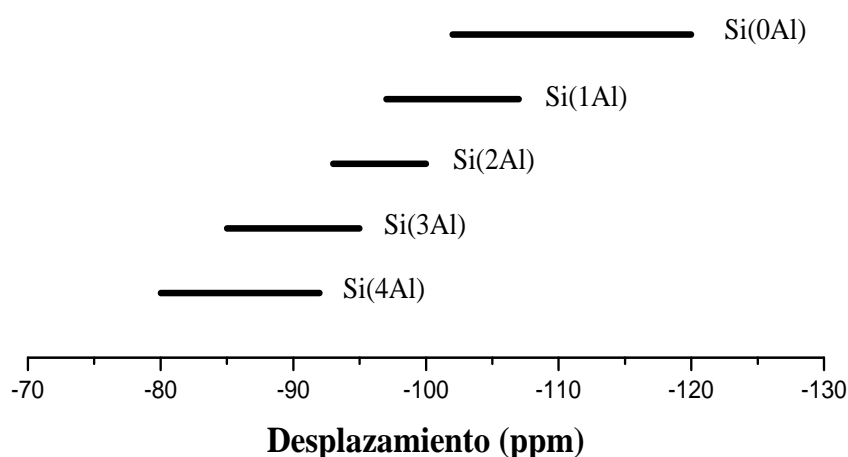


Figura 3.11. Desplazamientos químicos de los diferentes entornos de silicio en SAPO.

3.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores, se procede a su evaluación en el proceso MTO (*Methanol To Olefins*). En el siguiente apartado se van a describir el equipo utilizado, las condiciones de reacción y el análisis de los productos de reacción.

3.5.1. Descripción del equipo

Se ha utilizado un equipo de laboratorio, provisto de un reactor de lecho fijo, totalmente automático y controlado desde un ordenador (Microactivity Reference, de la casa PID Eng&Tech, -Figura 3.12-). El sistema opera a presión atmosférica con la salida del reactor conectada directamente a un cromatógrafo de gases.

Como se puede observar en el diagrama de la Figura 3.13, el sistema consiste en un reactor tubular, en el cual el catalizador se sitúa sobre un plato poroso. El flujo dentro del reactor es descendente: la mezcla de reacción, previamente precalentada, entra por la parte superior del reactor y los productos obtenidos se obtienen por la parte inferior. El reactor se encuentra dentro de una caja caliente que contiene un calentador eléctrico, el cual permite mantener temperaturas de 180°C para evitar cualquier tipo de condensación en el sistema.

Los reactivos líquidos –en este caso el metanol- se introducen en el sistema mediante una bomba HPLC (GILSON 307 HPLC), que permite bombear entre 0,01 y 5 ml/min y trabajar a presiones hasta de 600 bar, a través de una línea con una válvula tipo “*back-pressure*” para evitar posibles retornos en caso de sobrepresión. De esta manera se introduce el metanol en fase líquida al sistema. A continuación, ya dentro de la caja caliente el metanol pasa por un evaporador, donde se transforma en gas. Por otro lado, el gas de arrastre utilizado en la reacción (en este caso, nitrógeno) pasa también a través de un precalentador. Una vez que el nitrógeno ha sido precalentado y el metanol evaporado, ambos se juntan y llegan a una válvula de seis puertos, que permite dos caminos alternativos: entrar directamente en el reactor para hacer la reacción o desviar la mezcla hacia la salida del sistema (“*bypass*”), lo que permite el análisis previo (y/o posterior) de la mezcla de reacción sin pasar a través del catalizador. Cuando el flujo de reactivos se dirige al reactor, para evitar que pequeñas partículas del catalizador puedan dañar las válvulas, pasa a través de un filtro de 15 μm .

En la salida del reactor, los productos de reacción pasan a través de otra válvula de seis puertos que permite a su vez otras dos posibilidades: llevar los productos de reacción a un separador líquidos-gases (ya que el sistema es capaz de condensar los productos a baja temperatura) o, mediante una línea calefactada a 180-200°C mantener los productos obtenidos en fase gas, y enviarlos directamente a un cromatógrafo para ser analizados mediante cromatografía de gases. Esta segunda es la opción empleada en este trabajo.

Inicialmente se utilizó un reactor de acero inoxidable (Hastelloy C276), pero tras varias reacciones se observó que en las paredes se formaba óxido de hierro, lo que modificaba los resultados de la reacción obteniéndose cantidades muy altas de metano. Por ese motivo se decidió emplear reactores de vidrio, totalmente inertes para esta reacción.



Figura 3.12. Reactor de microactividad utilizado en las reacciones catalíticas. Vista exterior (izquierda) y vista del interior de la caja caliente (derecha).

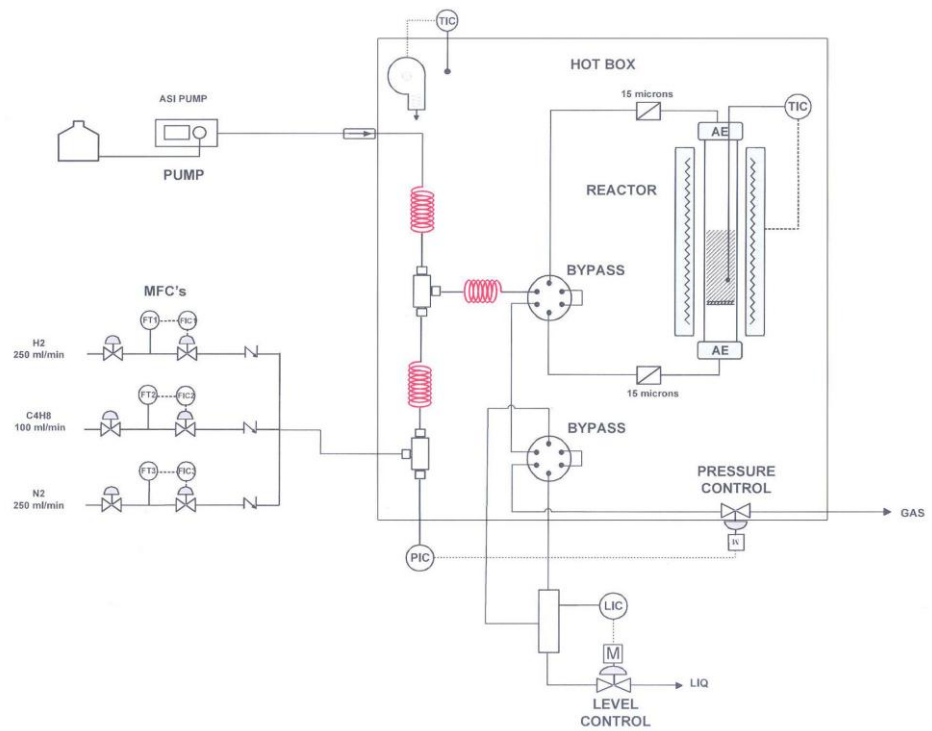


Figura 3.13. Esquema del sistema de reacción empleado.

3.5.2. Identificación y análisis de los productos de reacción

Tanto para la identificación de los diferentes productos de reacción como para su cuantificación, se empleó la técnica de cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo de gases empleado fue un equipo Varian CP3800 provisto de dos detectores, a los cuales están conectadas dos columnas en serie:

- Detector de ionización de llama (FID)
- Detector de conductividad térmica (TCD)

El software es el “Galaxie”, versión 1.9.302.530, es el empleado por Varian para el procesamiento de los cromatogramas y la generación de los resultados.

Para la separación de los distintos productos de reacción se utilizaron dos columnas. Se empleó una columna capilar Petrocol DH50.2 (50 m de largo x 0,20 mm de diámetro externo, recubierta con una película de fase activa de 0,5 μm de metilsilicona no enlazada), que está conectada al detector de ionización de llama (FID) para la separación de hidrocarburos, y una columna empaquetada Porapack Q (2 m de largo, 1/8 de pulgada de diámetro externo y 2 mm de diámetro interno), conectada al detector de conductividad térmica (TCD) para la separación de oxigenados.

El tiempo de análisis es de 49 minutos, durante el cual se realiza un programa de temperatura descrito en la Figura 3.14. Este programa ha sido optimizado para obtener una buena separación de los productos de reacción. El horno se mantiene durante 5 minutos a temperatura constante de 40°C. A continuación, se aumenta la temperatura de 40 a 150°C a una velocidad de 5°C/min (22 minutos). Una vez alcanzados los 150°C se aumenta la temperatura hasta 270°C a una velocidad de 10°C/min (12 minutos) y finalmente se mantiene durante 10 minutos a 270 °C.

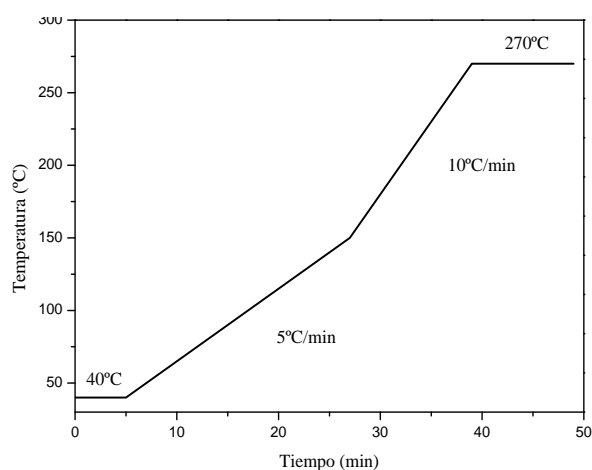


Figura 3.14. Programa de temperatura del horno del cromatógrafo.

Condiciones cromatográficas de análisis

- Temperatura de la válvula de inyección : 270°C
- Inyección mediante válvula automática con dos muestreadores de 0,25ml.
- Relación de Split para la columna capilar: 150
- Presión de Helio a la entrada de la columna capilar: 40 Psi
- Temperatura del detector FID: 270°C
- Caudal de aire en el FID: 300 ml/min
- Caudal de hidrógeno en el FID: 30 ml/min
- Make-up (He): 25 ml/min
- Caudal de Helio para la columna Porapak Q: 30 ml/min
- Caudal de Helio de referencia para el TCD: 30 ml/min
- Temperatura del detector TCD: 270°C
- Tiempo total de análisis: 49 minutos

En las Figuras A 3.15 y 3.16 se muestran los cromatogramas típicos de la reacción estudiada, dónde se puede observar picos correspondientes a los diferentes productos.

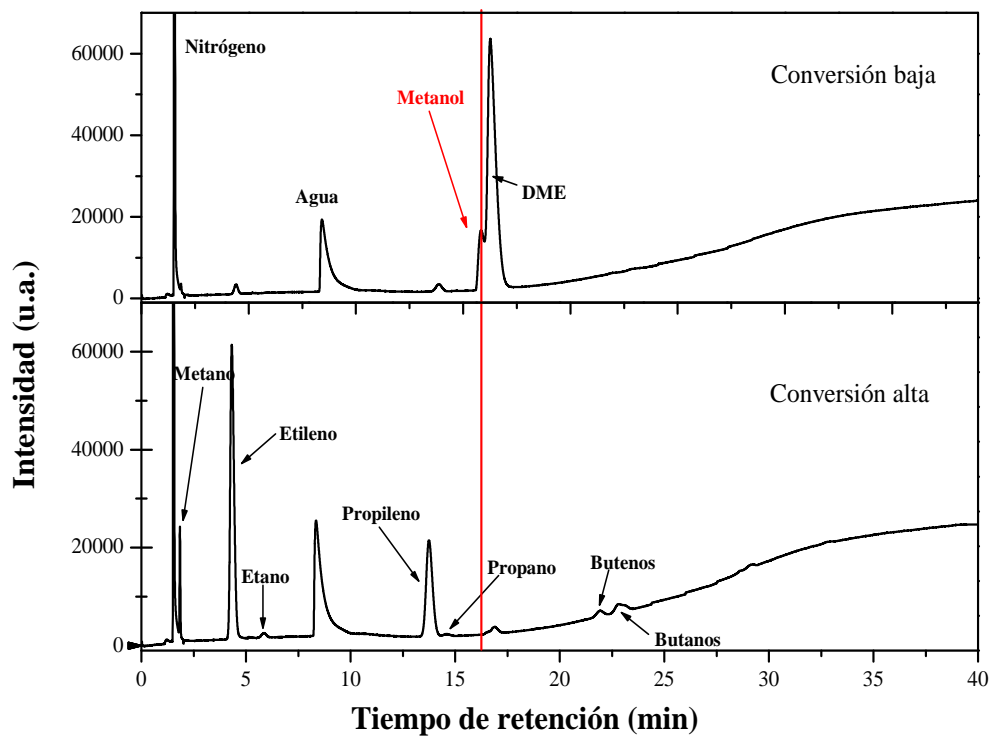


Figura 3.15. Cromatogramas típicos de la reacción obtenidos en el análisis por el canal TCD.

3. Procedimiento Experimental

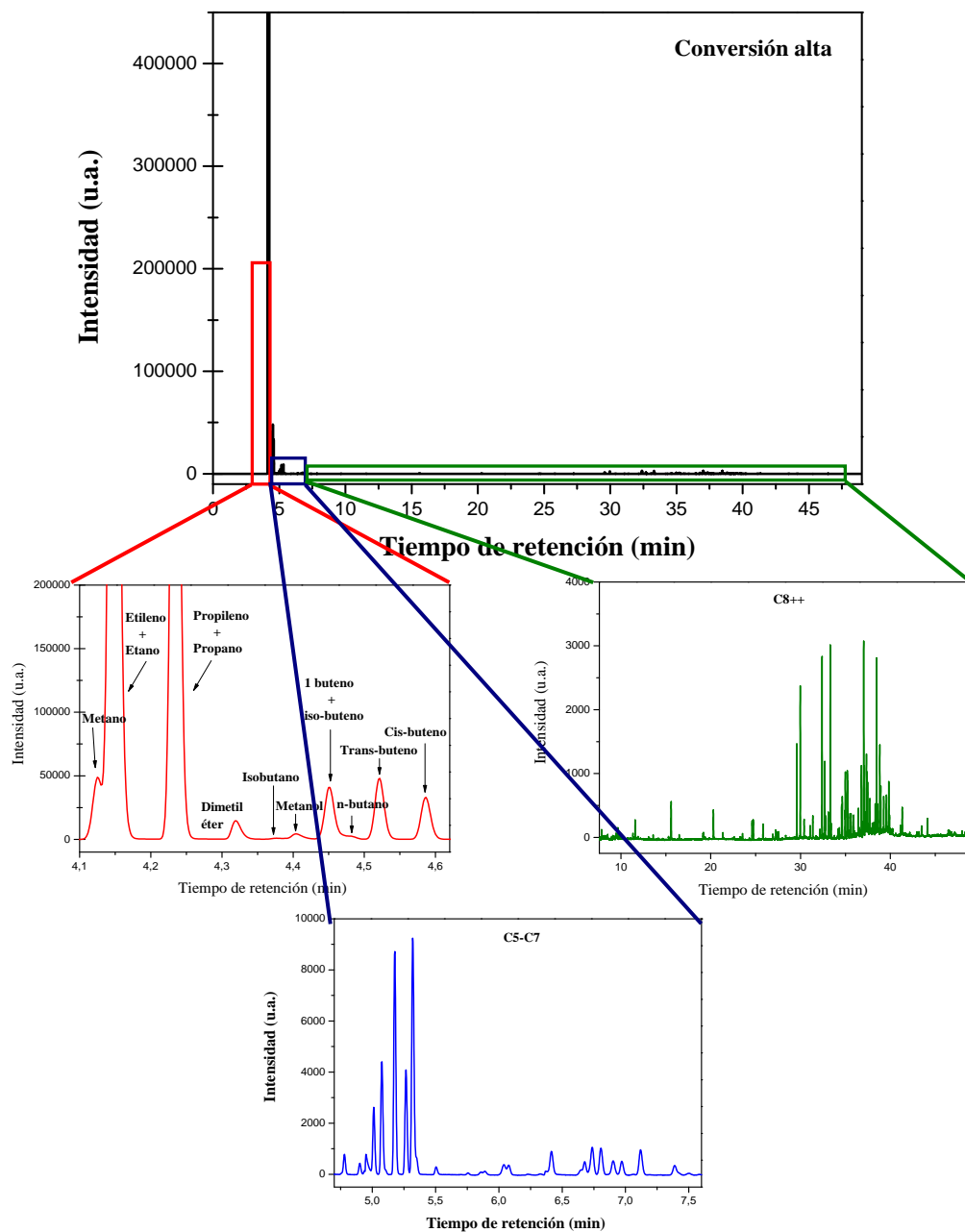


Figura 3.16. Cromatograma típico de la reacción obtenido en el análisis por el canal FID.

Los cromatogramas de la Figura 3.15 corresponden a los obtenidos con el detector TCD y la columna Porapak Q, para dos ensayos con distinto grado de

conversión de metanol. Esta columna se utiliza para separar las olefinas de las parafinas, ya que los compuestos insaturados presentan menores tiempos de retención que los compuestos saturados y también permite detectar y separar los gases permanentes, cuando está conectada a un detector TCD. De esta manera, se consigue separar metano, etileno, etano, propileno, propano, metanol, dimetil éter (DME), butenos y butanos, además de agua y nitrógeno.

El cromatograma de la Figura 3.16 corresponde al detector FID al cual está conectada la columna Petrocol DH50.2. En este caso, no se consigue una separación entre etano y etileno ni entre propano y propileno, pero es posible la separación de los distintos compuestos de C4 (isobutano, 1-buteno, iso-buteno, n-butano, trans-buteno y cis-buteno) y el resto de hidrocarburos más pesados, además de que la separación de los compuestos oxigenados (metanol y dimetil éter) es mucho mejor. Los compuestos de peso molecular superior a cinco carbonos, "C₅" se agrupan dentro del mismo número de carbonos, identificando el n-alcano correspondiente a cada carbono, obteniendo grupos de hidrocarburos de C5, C6, C7, C8 ..., y superiores, hasta donde permite la identificación de la técnica. La cuantificación final del análisis se realiza a partir de los dos cromatogramas combinados.

A lo largo de la reacción se van realizando sucesivos análisis de los productos para determinar el comportamiento –tanto actividad como selectividad- del catalizador en función del tiempo de reacción. La primera muestra de productos se analizó, en todos los casos, a los cinco minutos de comenzar la alimentación del metanol al reactor, y después se llevaron a cabo análisis sucesivos a cada hora de reacción.

3.5.3. Cálculo de Conversión y Selectividad a los Productos de Reacción.

Para cada catalizador se calcula la conversión y la selectividad a los productos de reacción para los diferentes tiempos de reacción establecidos. De los análisis de cromatografía obtenemos el porcentaje molar de cada producto de la reacción.

En primer lugar definimos Conversión Total como la cantidad de productos obtenidos dividido por la cantidad de metanol alimentado.

$$\text{Conversión Total} = \frac{\text{Suma (moles de todos los productos de reacción)}}{\text{moles de CH}_3\text{OH alimentado}} \times 100$$

(% molar)

3. Procedimiento Experimental

En nuestro caso la reacción pasa por un intermedio, que es el dimetil éter que reacciona para dar lugar a los productos finales de reacción. Es por este motivo que el DME no se considera un producto de reacción y se calcula la conversión de oxigenados (DME + metanol) que se transforman en los diferentes productos. El DME producido se considera como parte del metanol.

$$\begin{array}{l} \text{Conversión} \\ \text{Oxigenados} \\ \text{(\% molar)} \end{array} = \frac{\text{Suma (moles productos de reacción) - moles DME}}{\text{moles de CH}_3\text{OH alimentado}} \times 100$$

La selectividad a los diferentes productos de reacción se calcula dividiendo los moles de cada producto por la suma de productos sin incluir el DME por 100.

$$\begin{array}{l} \text{Selectividad} \\ \text{producto} \\ \text{(\% molar)} \end{array} = \frac{\text{mol de producto}}{\text{Suma (moles productos) - moles DME}} \times 100$$

3.5.4. Ensayos catalíticos: descripción de una reacción modelo

A continuación, se describe de forma detallada el procedimiento experimental empleado en el estudio del comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores a lo largo de este trabajo.

Una vez que se ha cargado el reactor con el catalizador, se pone en marcha el programa de reacción, que consta de varias etapas:

- **Activación del catalizador.** Es una etapa de calentamiento en presencia de aire. En ella se programa la rampa de temperatura hasta alcanzar 550°C, y se mantiene esta temperatura durante 1 hora. Durante este tiempo se pasa un flujo de aire de 100 ml/min. De esta manera se elimina cualquier resto que pueda contener el catalizador. Duración: 2 horas.
- **Estabilización.** En esta etapa el equipo cambia sus condiciones a las condiciones iniciales de reacción. Se fija la temperatura de reacción y se cambia el flujo de aire por nitrógeno. El flujo de nitrógeno es el mismo que se va a usar durante la reacción para mantener la relación metanol/nitrógeno de

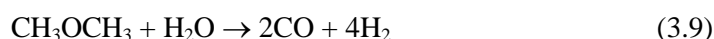
operación. En esta etapa se fija el tiempo para que se establezca la temperatura y se purga el sistema de aire. Duración: 1 hora.

- **Bypass.** Con el equipo estabilizado en las condiciones iniciales de reacción (flujo de nitrógeno, temperatura...), se comienza a introducir metanol al sistema (la misma cantidad que se empleará en la etapa de reacción) a través del *bypass* (sin pasar por el catalizador). La corriente de nitrógeno y metanol es analizada en el cromatógrafo de gases, hasta comprobar que la relación metanol/nitrógeno es constante en el sistema. Duración: 2 horas.
- **Reacción.** Una vez comprobado que el flujo de metanol es constante, se pasa a la etapa de reacción girando la primera válvula de la posición de *bypass* a la posición de reacción y haciendo pasar el reactivo a través del reactor y el catalizador. Duración: dependiendo del catalizador empleado, entre 3 y 24 horas.
- **Limpieza del reactor.** Una vez acabada la reacción, se corta el flujo de metanol y se purga el reactor con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min, a la misma temperatura de la reacción. Duración: 15 minutos.
- **Regeneración del catalizador.** Esta etapa tiene como objetivo quemar el coque producido durante la reacción y estudiar la regeneración y reutilización de los catalizadores. Para ello, se calienta el reactor desde la temperatura de reacción hasta 475°C con una mezcla de nitrógeno/aire ($N_2=25$ ml/min y aire=50 ml/min) durante 1 hora; a continuación se calienta el catalizador hasta 550°C con aire (100 ml/min) durante 4 horas más. Duración: 5 horas.
- **Limpieza del bypass.** Una vez acabada la regeneración se purga el *bypass* con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min, para eliminar cualquier resto de metanol que haya podido quedar de la reacción anterior. Duración: 15 minutos.
- **Comienza una nueva reacción desde la etapa de estabilización.** Una vez terminado un ciclo completo de reacción, es posible repetir el mismo ciclo de reacción o bien programar un nuevo ciclo con condiciones de reacción diferentes. Se ha comprobado que haciendo ciclos sucesivos de reacciones con el mismo catalizador (regenerando entre las distintas reacciones) se obtienen los mismos valores de conversión y selectividad en todos los casos.

3.5.5. Ensayos catalíticos: optimización de las condiciones de reacción

Para establecer las condiciones idóneas de reacción –temperatura, velocidad espacial (WHSV), tamaño de partícula de catalizador, etc.- se llevaron a cabo distintos tests catalíticos variando las condiciones de reacción con uno de los catalizadores preparados en este trabajo (S-18-160B-6).

Previamente a estos experimentos, se realizó un blanco de reacción a distintas temperaturas (de 250 a 500°C) en ausencia de catalizador, pero en presencia de carburo de silicio (material inerte). En todos los casos el único producto de reacción fue metanol y una pequeña cantidad de dimetil éter, salvo en el caso de utilizar una temperatura de reacción de 500°C, a la que se detectaron cantidades significativas de metano y CO₂. A altas temperaturas es posible que se produzca la descomposición térmica de metanol y dimetil éter en metano y dióxido de carbono [22] según el siguiente mecanismo:



A) Influencia del tamaño de partícula del catalizador

Los catalizadores sintetizados previamente a probarlos en reacción fueron compactados y tamizados en partículas de diferente tamaño:

- Entre 1,00 y 1,19 mm.
- Entre 0,84 y 0,59 mm.
- Entre 0,59 y 0,25 mm.
- Menores de 0,25 mm.

Se realizaron ensayos de actividad catalítica de este material, usando ~0,5 gramos de catalizador (pesado con una precisión de 0,1 mg) a una temperatura de 450°C. Se alimentaron dos flujos de metanol diferentes (0,150 y 0,100 ml/min) manteniendo siempre una relación molar N₂/metanol de 1. De esta manera se obtuvieron resultados a dos velocidades espaciales (14,08 y 9,34 h⁻¹). Los productos fueron analizados durante tres horas de reacción.

En las dos condiciones de reacción estudiadas, se puede apreciar (Figura 3.17) que la conversión inicial (a los cinco minutos) es del 100% cuando se utiliza tamaños de partícula menores de 1 mm y en el caso de emplear un tamaño entre 1 y 1,19 mm la conversión es del 85% a una velocidad espacial de $14,08 \text{ h}^{-1}$ y cercana al 100% a $9,34 \text{ h}^{-1}$; sin embargo, con el transcurso del tiempo, la conversión es algo superior con el catalizador tamizado entre 0,84-0,59 mm, que parece presentar la relación óptima para los fenómenos de difusión externa e interna.

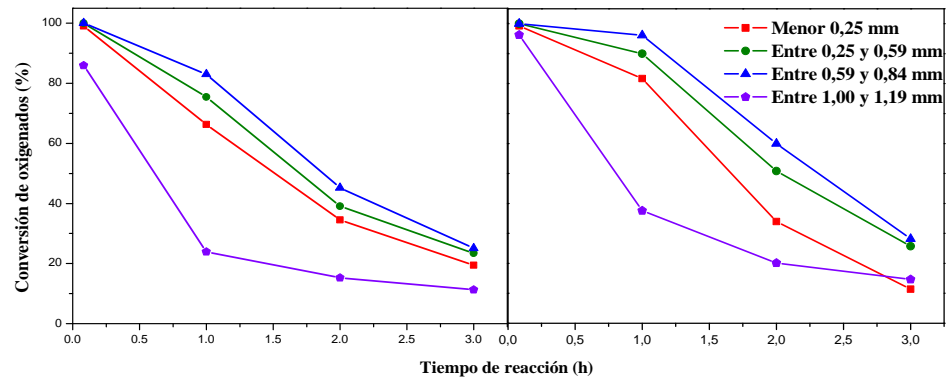


Figura 3.17. Conversión de oxigenados en el proceso MTO. Condiciones de reacción: WHSV= $14,08 \text{ h}^{-1}$ (izquierda) y $9,39 \text{ h}^{-1}$ (derecha), 450°C y 0,5 gramos de catalizador.

En cuanto a la selectividad (Figura 3.18) a los productos de interés de esta reacción (olefinas C_2^- - C_4^-), con una velocidad espacial (WHSV) de $14,08 \text{ h}^{-1}$ es prácticamente la misma en los cuatro casos. Sin embargo, al emplear una velocidad espacial de $9,39 \text{ h}^{-1}$ se observan unas pequeñas diferencias, obteniéndose mayores selectividades a olefinas de cadena corta cuando el tamaño de partícula es mayor (tamaño entre 0,59 y 0,84 mm), a lo largo de toda la reacción.

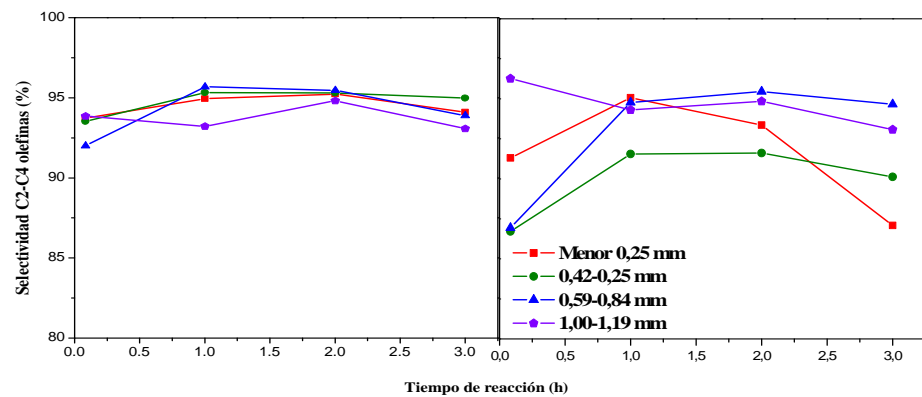


Figura 3.18. Selectividad a olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-) en el proceso MTO. Condiciones de reacción: WHSV= $14,08 \text{ h}^{-1}$ (izquierda) y $9,39 \text{ h}^{-1}$ (derecha), 450°C y 0,5 gramos de catalizador.

En base a estos resultados, en todos los experimentos posteriores, las reacciones se realizaron empleando los catalizadores compactados y tamizados a un tamaño de partícula entre 0,84 y 0,59 mm (20-30 mallas)

B) Influencia de la temperatura de la reacción

Para ver cuál es la influencia de la temperatura de reacción, se llevaron a cabo distintos experimentos en las mismas condiciones variando la temperatura entre 250 y 500°C. Las reacciones se llevaron a cabo con el mismo material que en el apartado anterior (S-18-6) utilizando 0,5 gramos de catalizador con un tamaño de partícula entre 0,59 y 0,84 mm (20-30 mallas). Se alimentó un flujo de metanol de 0,100 ml/min y 55 ml/min de N₂, siendo por lo tanto la velocidad espacial 9,39 h⁻¹.

En la Figura 3.19 se puede apreciar que la conversión inicial (a cinco minutos de reacción) es cercana al 100 % en todas las temperaturas estudiadas menos a 250°C. Sin embargo, solo se mantienen altos valores de conversión (en torno al 90%) tras una hora de reacción, cuando se emplean temperaturas de 400 y 450°C. Para el resto de temperaturas, la conversión es menor del 20%.

La selectividad obtenida a olefinas ligeras es bastante diferente dependiendo de si se utiliza una temperatura u otra. A pesar de que a los cinco minutos de reacción se obtiene una selectividad cercana al 90% en todos los casos (con una conversión prácticamente total de metanol), tras una hora de reacción solo se obtienen altas selectividades a temperaturas de 350°C (90%), 400°C (96%) y 450°C (93%), aunque hay que considerar que en el caso de 350°C la conversión es muy inferior. Esto parece ser debido a que para que se transforme el metanol en olefinas ligeras es necesario una temperatura moderadamente alta. Si es baja (250-300°C), prácticamente solo tiene lugar la deshidratación del metanol, obteniéndose dimetil éter. Si por el contrario, se utilizan temperaturas elevadas (500°C), el tiempo de vida del catalizador disminuye considerablemente debido a la formación de residuos carbonosos que bloquean los poros del catalizador.

De esta manera, las temperaturas óptimas para esta reacción y para este tipo de catalizadores se han establecido en 400 y 450°C. En un principio son las que se utilizarán en este trabajo, aunque no hay que descartar que otras temperaturas de reacción pudieran proporcionar mayores rendimientos a olefinas ligeras para algún catalizador en concreto.

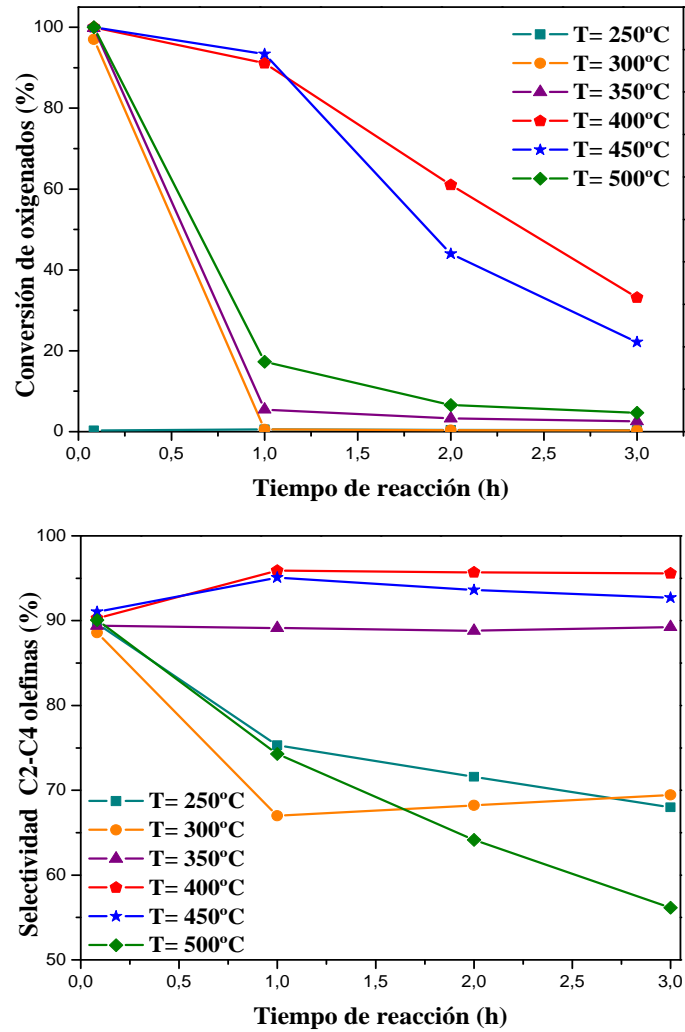


Figura 3.19. Conversión de oxigenados y selectividad a olefinas ligeras ($C_2=C_4$) en el proceso MTO. Condiciones de reacción: $WHSV=9,39\text{ h}^{-1}$ y 0,5 gramos de catalizador.

C) Influencia del flujo del metanol

Para ver cuál es la influencia del flujo de metanol y, por tanto la velocidad espacial (*Weight Hourly Space Velocity*, $WHSV$), se llevaron a cabo distintas reacciones en las mismas condiciones variando únicamente la cantidad de metanol alimentada en el sistema (Figura 3.20), manteniendo constante la relación molar N_2 /metanol en 1. Las reacciones se llevaron a cabo con el mismo material que en los casos anteriores (S-18-6) con un tamaño de partícula entre 0,59 y 0,84 mm (20-30

3. Procedimiento Experimental

mallas) a 400°C. Se varió tanto la cantidad de catalizador como el flujo de metanol para obtener diferentes velocidades espaciales entre 9,4 y 1,2 h⁻¹.

En la Figura 3.20 se puede apreciar que la desactivación del catalizador comienza a observarse a mayor tiempo de reacción a medida que se disminuye la cantidad de metanol alimentado al sistema (menor WHSV). Aunque la selectividad a los productos de interés sea ligeramente inferior con la menor velocidad espacial estudiada (1,2 h⁻¹), esta va a ser la más utilizada a lo largo del trabajo ya que si se trabaja con flujos bajos de metanol se pueden establecer mejor las diferencias entre los distintos catalizadores estudiados.

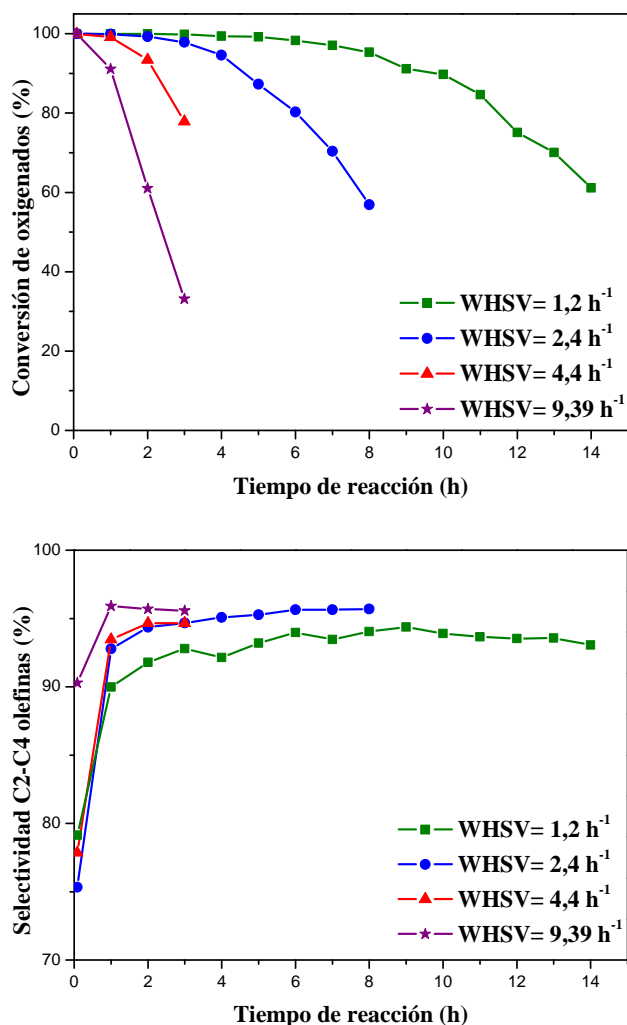


Figura 3.20. Conversión de oxigenados y selectividad a olefinas ligeras (C₂⁻-C₄⁻) en el proceso MTO.

D) Condiciones de reacción seleccionadas

Después de los diferentes estudios que se han realizado, se han establecido unas condiciones de reacción óptimas para el sistema que tenemos y para poder comparar los diferentes catalizadores a escala de laboratorio. Estas condiciones fueron las siguientes:

- Peso de catalizador: 1,0000 gramos.
- Flujo de metanol: 0,025 ml/min.
- Flujo de nitrógeno: 13,5 ml/min.
- Relación molar N_2/CH_3OH : 1.
- $WHSV = 1,2 h^{-1}$.
- Temperatura del precalentador: 180°C.
- Temperatura de reacción: 400 y 450°C.
- Tiempo de reacción: entre 3 y 24 horas.

E) Regeneración del catalizador

Los catalizadores sólidos que se utilizan actualmente en muchos procesos industriales, presentan una ventaja añadida, que es la posibilidad de regenerarlos tras su desactivación después de la reacción. Esto otorga un valor adicional al material ya que permite su reutilización, disminuyendo su coste y su impacto medioambiental, al producir menos residuos.

Para estudiar la reutilización del catalizador hay que ver si una vez finalizada la reacción se puede someter al catalizador a una regeneración, para eliminar los productos carbonosos. Este proceso consiste en someter al catalizador usado a un ciclo con aire a una temperatura alta que en nuestro caso se fijó la misma a la que se había usado para calcinar las muestras (550°C) para evitar daños en su estructura por efecto de la temperatura. El flujo de aire fue de 100 ml/min para que existiera un exceso de oxígeno y se diera así una buena combustión. Estas condiciones se mantienen durante el tiempo necesario para que el catalizador recupere su actividad inicial, en caso de que el material sea recuperable y reutilizable, en nuestro caso fue de 5 horas.

Para comprobar que el proceso de regeneración no afecta a la muestra se realizaron cinco ciclos sucesivos con el catalizador usado anteriormente regenerándolo in situ en el reactor sin sacarlo del sistema. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando 0,5 gramos de catalizador a 450°C y a una velocidad espacial de $14,08 h^{-1}$. En la Figura 3.21 se muestran los resultados de conversión de oxigenados y selectividad a olefinas $C_2=C_4$, a distintos tiempos de reacción, obteniéndose similares valores de conversión y selectividad en todos los casos.

3. Procedimiento Experimental

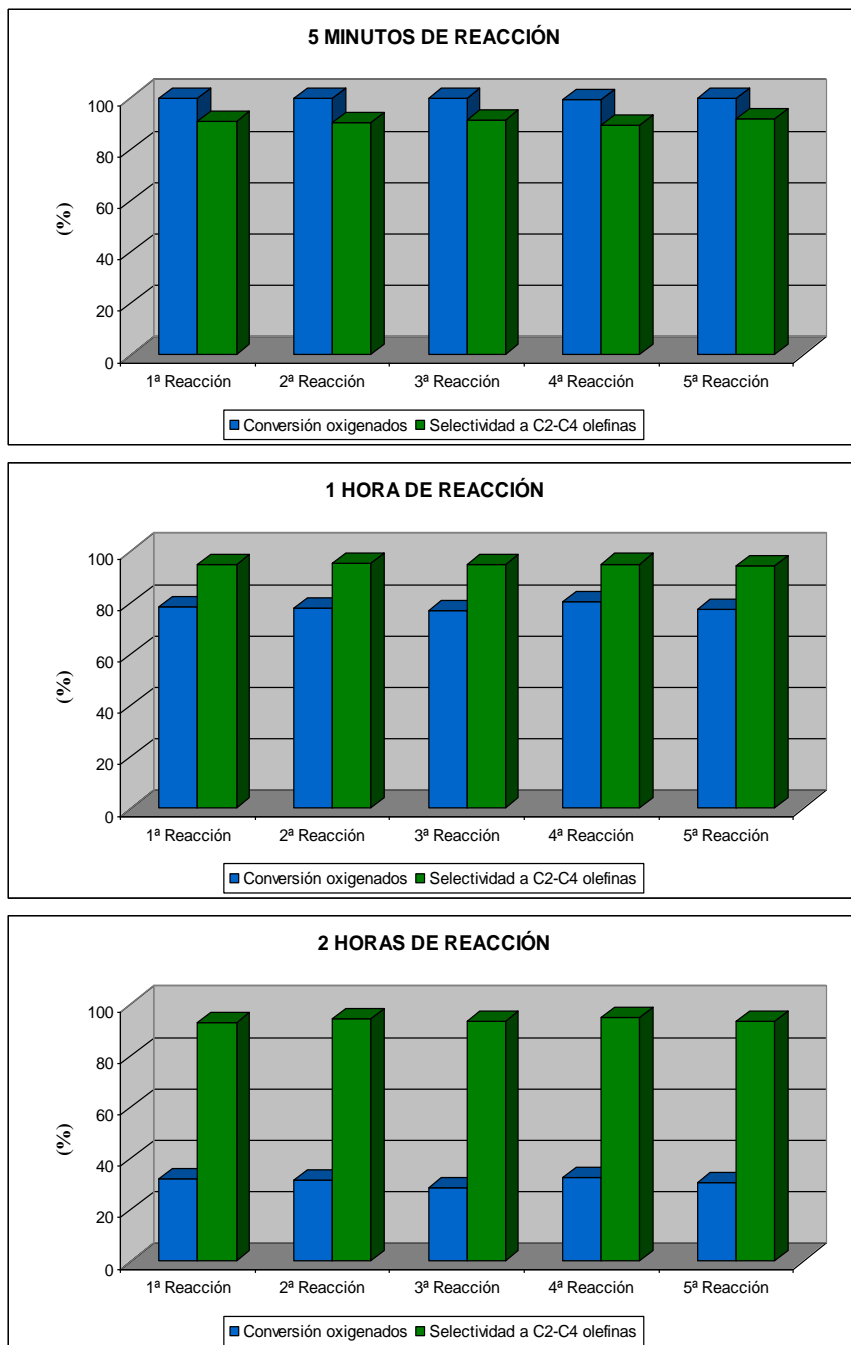


Figura 3.22. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) y selectividad a olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-) en el proceso MTO para el catalizador S-160B-6 en función del tiempo de reacción. $T=450^{\circ}C$, $WHSV= 14,08 h^{-1}$

También se ha comprobado mediante difracción de Rayos X que el catalizador mantiene su estructura después de llevarse a cabo los cinco ciclos de reacción. En la Figura 3.22 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra calcinada fresca con la muestra calcinada obtenida después de las cinco reacciones. Se observa que se mantienen todos los picos característicos de la estructura sin colapsar ni durante las sucesivas reacciones ni en el proceso de regeneración.

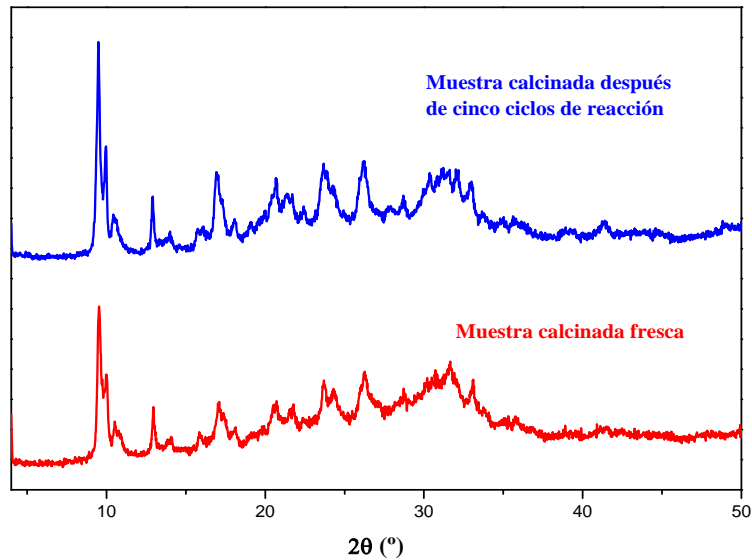


Figura 3.22. Difractogramas de rayos X de la muestra S-18-160B-6 calcinada fresca y calcinada después de cinco ciclos de reacción.

Todo ello demuestra que el proceso de regeneración permite reutilizar los catalizadores en ciclos consecutivos sin cambio de sus propiedades físico-químicas ni pérdida de su actividad catalítica, lo que es un punto clave para su potencial aplicación industrial.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *US Patent* 4.440.871 (1984).
- [2] S. Murcia-Mascarós en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. 2002. pag. 404.

- [3] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [4] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [5] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (**1985**) 603.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (**1938**) 309.
- [7] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (**1940**) 1723.
- [8] M. Yates en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. **2002**. pag. 227.
- [9] J.H. de Boer, B.C. Lippeas, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van der Heavel, Th.V. Osinga, *J. Colloidal Interface Sci.*, 21 (**1966**) 405.
- [10] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.*, 11 (**1943**) 431.
- [11] E. Sastre, P. Ferreira en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. **2002**. pag. 250.
- [12] W.W.M. Wendlandt en *Thermal Analysis* (P.J. Elving; J.D. Winedordner; I.M. Kolthoff, Editores) John Wiley & Sons., New York. **1986**, pag. 9.
- [13] M. Faraldos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. **2002**. pag. 390.
- [14] M. Faraldos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. **2002**. pag. 331.
- [15] I. Díaz, A.R. Landa, L.C. Otero-Díaz en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (M. Faraldos; C. Goberna, Editoras) Editorial CSIC, Madrid. **2002**. pag. 331.
- [16] J.W. Ward, *J. Catal.*, 18 (**1970**) 248.
- [17] G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau, A.W. Chester, *Zeolites*, 6 (**1986**) 175.
- [18] E.R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1 (**1981**) 195.
- [19] S.B. Hartmann, E.L. Hann, *Phys. Rev.*, 128 (**1962**) 2042.
- [20] G. Engelhardt en *Introduction to zeolite science and practice* (H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs y J.C. Jansen, Editores) Elsevier, Amsterdam. **2001**. pag. 387
- [21] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Perez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco y V. Fornés, *J. Catal.*, 173 (**1998**) 501.
- [22] D.L. Obrzut, P.M. Adekkanattu, J. Thundimadathil, J. Liu, R. Dubois, J.A. Guin, *Catal. Lett.*, 80 (**2003**) 113.



**INFLUENCIA DEL ADE EN LAS
PROPIEDADES DE MATERIALES
SAPO-34 Y SAPO-18**

Capítulo 4

INFLUENCIA DEL ADE EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES SAPO-34 Y SAPO-18

4.1. INTRODUCCIÓN

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

4.2.1.1. SAPO-34

4.2.1.2. SAPO-18

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

4.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34

4.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18

4.2.2.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ²⁹Si

4.2.2.4. Estudio de la acidez

4.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

4.2.3.1. Optimización de las condiciones de reacción

4.2.3.2. Experimentos con menor velocidad espacial

4.2.3.2.1. SAPO-34

4.2.3.2.2. SAPO-18

4.2.3.2.3. Influencia de la estructura en el proceso MTO

4.3. BIBLIOGRAFÍA

4.1. INTRODUCCIÓN

En la síntesis de zeolitas y zeotipos se introducen distintos compuestos orgánicos -aminas, fosfinas, etc.- en el medio de reacción para actuar como plantilla o agente director de estructura (ADE). Estos compuestos quedan ocluidos en los canales o cajas de las zeolitas ejerciendo algunas de las funciones comentadas previamente en la introducción.

Las propiedades fisicoquímicas de los tamices moleculares pueden cambiar con el uso de diferentes agentes directores de estructura [1]. En concreto, la síntesis del material SAPO-34 ha sido ampliamente estudiada y se han encontrado diferentes compuestos orgánicos con los que se puede sintetizar dicha estructura, encontrándose algunas diferencias según el agente director de estructura empleado. Vomscheid y colaboradores [2] demostraron que en la síntesis de SAPO-34 con morfolina e hidróxido de tetrametilamonio (TEAOH), el compuesto orgánico no sólo tiene el papel de director de estructura, sino también tiene gran importancia en la distribución de silicio en la red, lo cual afecta a las propiedades catalíticas de las muestras. Wilson y col. [3] estudiaron la síntesis de SAPO-34 con TEOAH y determinaron la influencia de las diferentes características que afectan a la actividad catalítica en el proceso MTO (fuerza ácida, cantidad de centros ácidos, tamaño de partícula y contenido de silicio). Lee y col. [4] han observado que es posible variar la morfología y el tamaño de partícula del SAPO-34 usando una mezcla de morfolina y TEOAH. De esta manera, consiguen disminuir el tamaño por debajo de la micra y modifican la morfología, obteniendo esferas formadas por agregados nanocristalinos. Aunque todos los catalizadores que probaron muestran una actividad y selectividad parecida en el proceso MTO, el catalizador sintetizado con una mezcla de 75% morfolina y 25% TEOAH presenta un tiempo de vida mucho mayor que si solo se utiliza morfolina. En esta misma línea, Ye y col. [5] han estudiado la síntesis de SAPO-34 utilizando diferentes combinaciones de TEOAH y dietilamina DEA. Obtienen cristales cúbicos típicos de esta estructura, pero éstos aumentan de tamaño con el incremento en el contenido de DEA en el gel de síntesis. Los autores indican que la naturaleza del ADE empleado en la síntesis determina la morfología del cristal porque influye en la velocidad de crecimiento del cristal.

A pesar de que diversos autores han estudiado de forma individual la influencia de distintos ADE en las propiedades catalíticas del SAPO-34 [6-10] en el proceso MTO, no se ha encontrado en la literatura una comparación sistemática de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados con diferentes ADE y la influencia de esas propiedades en su actividad catalítica. En este sentido, el objetivo de este capítulo es analizar el efecto que diferentes ADE empleados en la síntesis del material SAPO-34 provocan en la incorporación de silicio en la red, acidez y tamaño de

crystal de los materiales, ya que son las propiedades que más van a influir en el comportamiento catalítico.

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Para poder llevar a cabo los objetivos propuestos en esta parte del trabajo, se ha realizado una serie de síntesis en las que se ha variado la naturaleza del agente director de estructura manteniendo constante la relación Si/Al. De esta manera se puede analizar de forma sistemática, e independiente del contenido de silicio, cómo influye la utilización de un agente director de estructura distinto en parámetros como la distribución del silicio en la misma estructura, tamaño de cristal o en su actividad catalítica. Por otra parte, se han sintetizado materiales tipo SAPO-18 para evaluar la influencia que tiene la estructura del material zeolítico en el proceso MTO. En ambos casos, se prepararon distintos geles de síntesis según el procedimiento descrito en el capítulo 3 (Sección 3.1.1.)

4.2.1.1. SAPO-34

Los materiales SAPO-34 fueron sintetizados utilizando cuatro agentes directores de estructura diferentes, dietilamina (DEA), dipropilamina (DPR), trietilamina (TEA) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), y una combinación de dos de ellos, metilamina (MA) e hidróxido de tetraetilamonio. Se utilizó como fuentes de aluminio y silicio hidróxido de aluminio y ludox, respectivamente. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 4.1.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

Tabla 4.1. Síntesis de SAPO-34. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:y\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}:w\text{ADE}$

Catalizador	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ADE	<i>w</i>	<i>t</i> (días)	T (°C)
S-TEA-3	0,8	0,6	50	TEA	0,3	3	200
S- TEA-4	0,8	0,6	50	TEA	0,3	4	200
S- TEA-5	0,8	0,6	50	TEA	0,3	5	200
S- TEAOH-3	1,0	0,6	40	TEAOH	0,1	3	150
S- TEAOH-4	1,0	0,6	40	TEAOH	0,1	4	150
S- TEAOH-5	1,0	0,6	40	TEAOH	0,1	5	150
S-DPR-3	1,0	0,6	20	DPR	2,0	3	200
S- DPR-4	1,0	0,6	20	DPR	2,0	4	200
S- DPR-5	1,0	0,6	20	DPR	2,0	5	200
S-DEA-3	0,8	0,6	50	DEA	2,0	3	200
S-DEA-4	0,8	0,6	50	DEA	2,0	4	200
S-DEA-5	0,8	0,6	50	DEA	2,0	5	200
S- TEAOH&MA-1	1,0	0,6	40	TEAOH MA	1,0 0,6	1	170
S- TEAOH&MA-2	1,0	0,6	40	TEAOH MA	1,0 0,6	2	170
S-MA-150-2	1,0	0,6	40	MA	0,6	2	150
S-MA-150-5	1,0	0,6	40	MA	0,6	5	150
S-MA-150-8	1,0	0,6	40	MA	0,6	8	150
S-MA-170-2	1,0	0,6	40	MA	0,6	2	170
S-MA-170-5	1,0	0,6	40	MA	0,6	5	170
S-MA-170-8	1,0	0,6	40	MA	0,6	8	170
S-MA-170-11	1,0	0,6	40	MA	0,6	11	170

4. Influencia del ADE en la propiedades de materiales SAPO-34 y SAPO-18

Tabla 4.1 (cont.). Síntesis de SAPO-34. Características de los distintos experimentos.
Propiedades del gel y del sólido.

Catalizador	pH_{gel}	pH_{crist}	Producto	ρ sólido (%)
S-TEA-3		6,6	CHA + AFI	7,4
S- TEA -4	10,3	8,6	CHA + amorfo	11,9
S- TEA -5		8,5	CHA	8,4
S- TEOH-3		6,5	Amorfo	12,7
S- TEOH-4	6,8	6,9	CHA + AFI	20,3
S- TEOH-5		7,3	CHA	19,8
S-DPR-3		7,5	CHA + amorfo	3,0
S- DPR-4	7,3	7,5	CHA + amorfo	1,6
S- DPR-5		9,7	CHA	31,5
S-DEA-3		7,1	CHA + amorfo	2,9
S-DEA-4	7,0	6,5	CHA + amorfo	4,3
S-DEA-5		7,5	CHA	9,5
S- TEOH&MA-1		7,0	CHA+ AFI	15,3
S- TEOH&MA-2	6,8	6,7	CHA	12,6
S-MA-150-2		7,5	Amorfo	52,5
S-MA-150-5	7,7	7,2	Amorfo	27,6
S-MA-150-8		7,3	Amorfo	22,0
S-MA-170-2		7,3	Amorfo	23,7
S-MA-170-5		7,4	Amorfo	22,1
S-MA-170-8	7,7	7,2	Amorfo	22,6
S-MA-170-11		7,4	Amorfo	29,4

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{crist} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

4.2.1.2. SAPO-18

El material SAPO-18 fue sintetizado utilizando diisopropiletilamina (DPREt) como agente director de estructura, hidróxido de aluminio como fuente de aluminio y aerosol como fuente de silicio. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis empleadas se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Síntesis de SAPO-18. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: $\text{Al}_2\text{O}_3:0,8\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}:1,6\text{DPREt}$.

Catalizador	z	pH _{gel}	pH _{críst}	T (°C)	tiempo (días)	Producto	ρ (%)
S-18-175-7	50		6,7	175	7	AEI + AFI	22,2
S-18-175-8	50	7,5	6,5	175	8	AEI + AFI	21,9
S-18-175-9	50		6,8	175	9	AEI + AFI	33,4
S-18-175-10	50		7,4	175	10	AEI + AFI	25,8
S-18-170-6	50		8,0	170	6	AEI + AFI	22,0
S-18-170-8	50	7,5	7,6	170	8	AEI + AFI	12,4
S-18-170-15	50		7,2	170	15	AEI + AFI	21,5
S-18-170-29	50		10,7	170	29	AEI + AFI	48,9
S-18-160A-6	50		7,0	160	6	AEI + AFI	17,8
S-18-160A-8	50	7,5	6,8	160	8	AEI + AFI	16,9
S-18-160A-10	50		6,5	160	10	AEI + AFI	14,9
S-18-160A-11	50		7,4	160	11	AEI + AFI	32,7
S-18-160B-4	25		10,1	160	4	AEI + AFI	36,4
S-18-160B-6	25	8,6	9,28	160	6	AEI	49,7
S-18-160B-8	25		9,04	160	8	AEI	54,0

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{críst} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

4.2.2.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SAPO-34

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a los distintos tiempos de cristalización y composiciones de gel indicados en la Tabla 4.1 se presentan en la Figura 4.1. En la mayoría de los casos estudiados, es necesario un tiempo mínimo de 5 días de cristalización para obtener la estructura de la chabacita (CHA) pura, lo que se confirma porque la posición e intensidades relativas de cada uno de los picos del difractograma son las mismas que en la referencia publicada para este tipo de material [6] y no se observan picos correspondientes a otras fases cristalinas. Sólo en el caso de emplear la combinación de TEAOH y MA ese tiempo es reducido a 2 días. Por otra parte, cuando se utiliza sólo metilamina como agente director de estructura no se obtiene la fase deseada, ni siquiera a tiempos largos de cristalización. En los casos en los cuales se emplean TEA, TEAOH y TEAOH&MA se observa que la fase de la chabacita compite con otra fase, AFI, a tiempos cortos de cristalización.

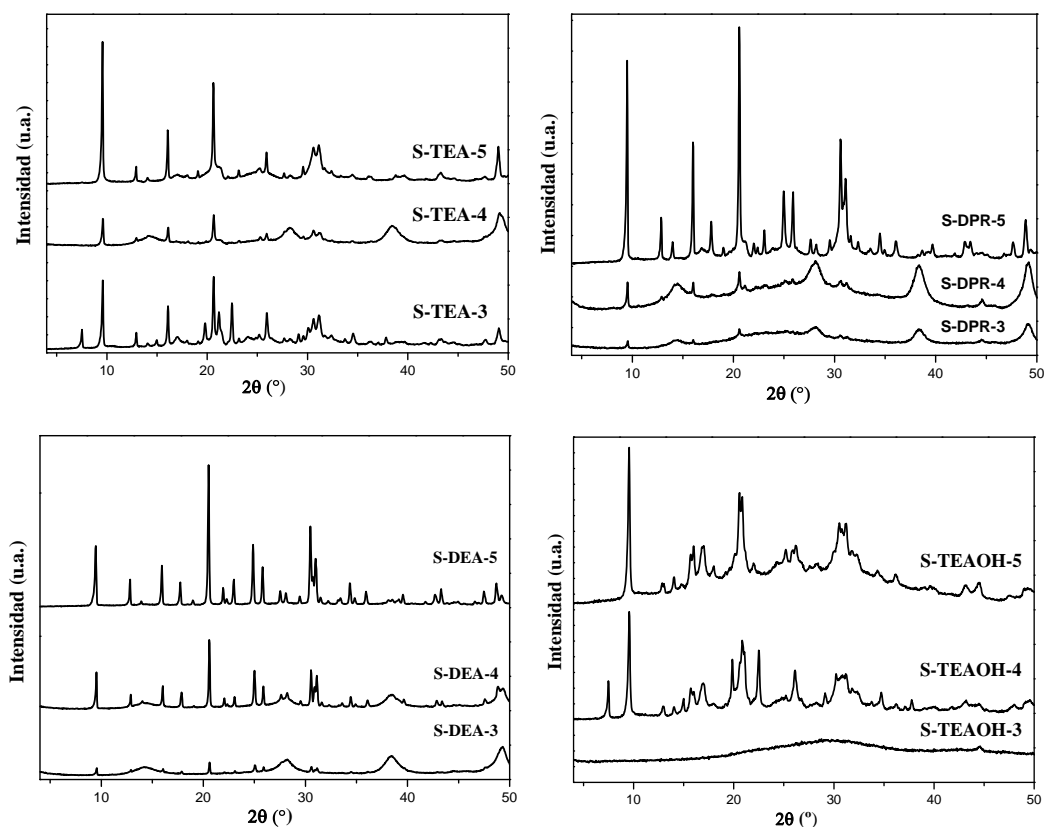


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos con distintos ADE en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-34 (Tabla 4.1).

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

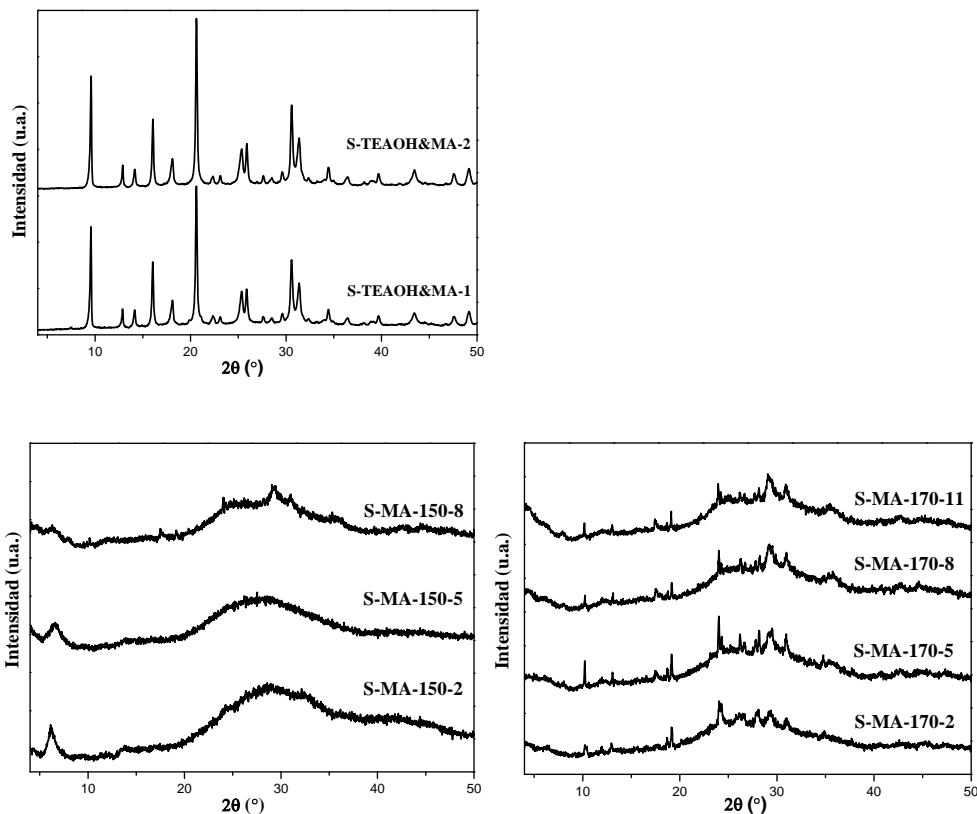


Figura 4.1 (cont.). Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos con distintos ADE en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-34 (Tabla 4.1).

Comparando los difractogramas de rayos X de las muestras más cristalinas obtenidas con cada uno de los ADE (Figura 4.2), se puede apreciar que existen algunas diferencias en la anchura de los picos. En particular, la muestra S-TEAOH-5 presenta reflexiones menos intensas y peor definidas. Este hecho sugiere que la muestra preparada con hidróxido de tetraetilamonio puede presentar un tamaño de cristal significativamente más pequeño que el resto.

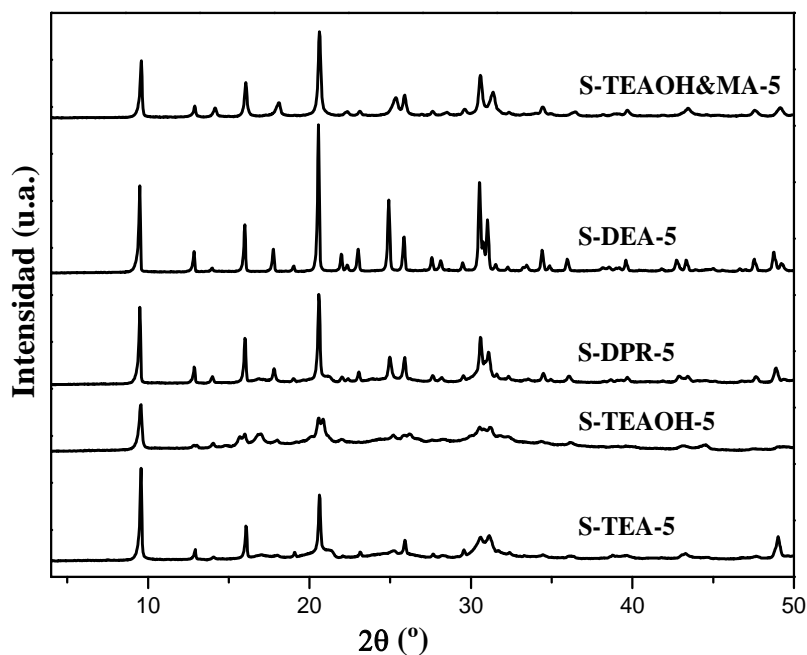


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar con estructura chabacita más puras obtenidas con los diferentes ADE.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.3). Se encontró una influencia notable en el tamaño de los cristales de SAPO-34 obtenidos en función de la molécula orgánica empleada como agente director de estructura. En el caso de las muestras S-DPR-5, S-TEA-5, S-DEA-5 y S-TEAOH&MA-2 se observa la morfología típica, cúbica-romboédrica, que es bastante similar al de la chabacita natural. El tamaño medio de estos prismas es aproximadamente 20 x 20 x 5 μm . Sin embargo, la muestra S-TEAOH-5 presenta una forma y tamaño de los cristales bastante diferente. Como se puede observar en la Figura 4.3, esta muestra está formada por pequeñas placas con tamaños alrededor de 0,5 x 0,3 μm . Estas diferencias están en concordancia con los datos de rayos X presentados previamente, confirmando que la muestra S-TEAOH-5 tiene un tamaño de cristal bastante menor que el resto de las muestras.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

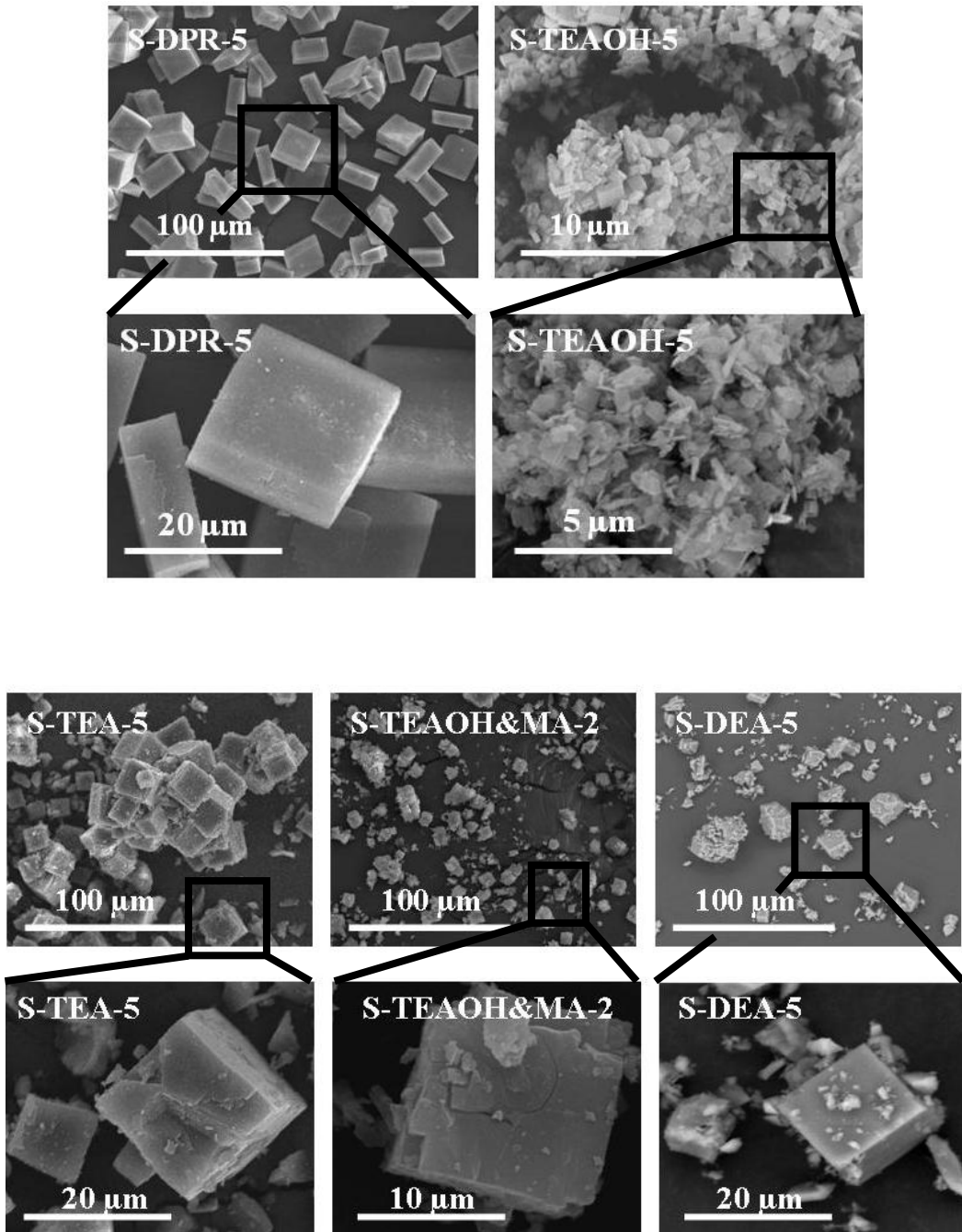


Figura 4.3. Micrografías de los sólidos SAPO-34.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación de los ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las distintas muestras estudiadas se presentan en la Figura 4.4. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 200°C, es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 200 y 550°C. Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 550°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34. En la tabla 4.3 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso.

A partir de las derivadas de los análisis termogravimétricos (DTG) presentadas en la Figura 4.4, se puede observar que la descomposición del orgánico ocluido ocurre de un modo diferente para la muestra S-TEAOH-5. Mientras para el resto de las muestras el proceso de descomposición es asociado a un solo pico centrado en 450°C, para la muestra S-TEAOH-5 la descomposición ocurre en al menos, tres pasos diferentes, que comienzan en 350°C y terminan en 500°C aproximadamente. El hecho de que la descomposición del orgánico (TEAOH) comience a una temperatura inferior en esta muestra, puede ser atribuido, por una parte, a su menor tamaño de cristal lo que hace que existan menos problemas de difusión y se facilite la desorción de los productos de descomposición del orgánico a menor temperatura. Adicionalmente, estas diferencias observadas también pueden ser debidas a un mecanismo de descomposición diferente de la sal de amonio cuaternario respecto a las aminas.

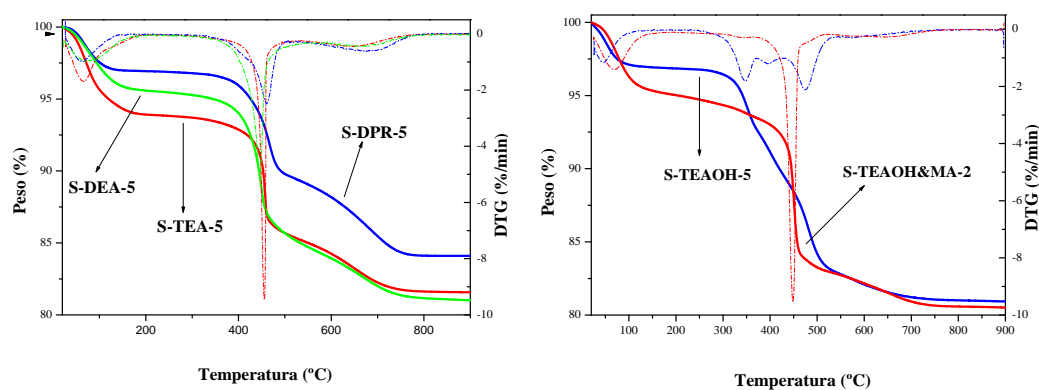


Figura 4.4. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras SAPO-34 sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

Tabla 4.3. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			% Contenido
	I (T < 200°C)	II (200 < T < 550°C)	III (> 550°C)	Orgánico
S-TEA-5	6,19	8,66	3,57	12,23
S-TEAOH-5	3,12	14,16	1,80	15,96
S-DPR-5	3,07	7,58	5,23	12,81
S-DEA-5	4,71	11,02	3,52	14,54
S-TEAOH&Ma-2	5,01	12,07	2,39	14,46

Por otra parte, si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 4.4), se observa una buena correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los sólidos SAPO-34 sintetizados con las distintas moléculas (Tabla 4.4) también confirma que éstas son estables durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorporan íntegramente en el interior de los canales del SAPO-34, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre. La muestra S-TEAOH&MA-2, sintetizada con dos agentes directores de estructura, presenta una relación de C/N intermedia entre las dos moléculas empleadas. A partir de la relación C/N obtenida es posible estimar la proporción relativa de cada uno de los ADE que se incorpora a la estructura, estableciéndose aproximadamente en 2 moléculas de TEAOH por una molécula de MA.

A partir de los resultados del análisis elemental, presentados en la Tabla 4.4, es posible calcular el empaquetamiento de las moléculas de ADE en el interior de la estructura CHA. Para las muestras preparadas con las moléculas más voluminosas (TEAOH, DPR y TEA), se observa la incorporación de una molécula de ADE por celda unidad. Sin embargo, la muestra S-DEA-5 sintetizada con la molécula menos voluminosa, es capaz de incorporar 1,5 moléculas de DEA por celda unidad.

4. Influencia del ADE en la propiedades de materiales SAPO-34 y SAPO-18

Tabla 4.4. Análisis químico de las distintas muestras SAPO-34 y SAPO-18.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
S-TEA-5	7,15	2,15	1,63	5,12	6	11,28	1,04
S-TEAOH-5	9,77	2,60	1,55	7,34	8	13,93	1,00
S-DPR-5	7,62	2,34	1,69	5,26	6	11,67	1,05
S-DEA-5	7,84	2,79	2,50	3,66	4	13,12	1,62
S-TEAOH&MA-2	8,62	2,63	1,78	5,63	8 TEOH 1 MA	13,03	1,16 (0,76 TEAOH 0,39 MA)
S-18-160B-6	9,82	2,63	1,61	7,11	8	14,06	1,04

Para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. A partir de los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico, se estableció que la calcinación de los materiales se debe llevar a cabo a 550°C (tal y como se describió en el apartado de procedimiento experimental). Esta temperatura es óptima porque se consigue eliminar todo el material orgánico sin que colapse la red inorgánica del material. En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, la estructura del SAPO-34 resiste el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 4.6). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos -OH, típica de este tipo de materiales.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

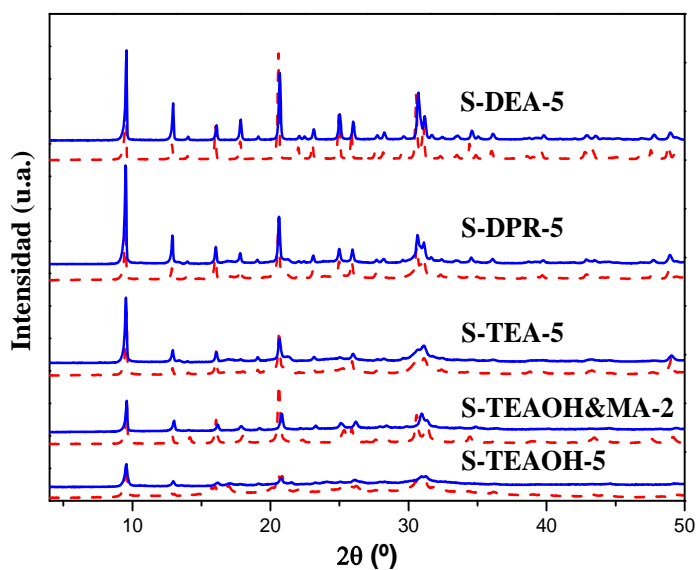


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X de muestras SAPO-34 antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

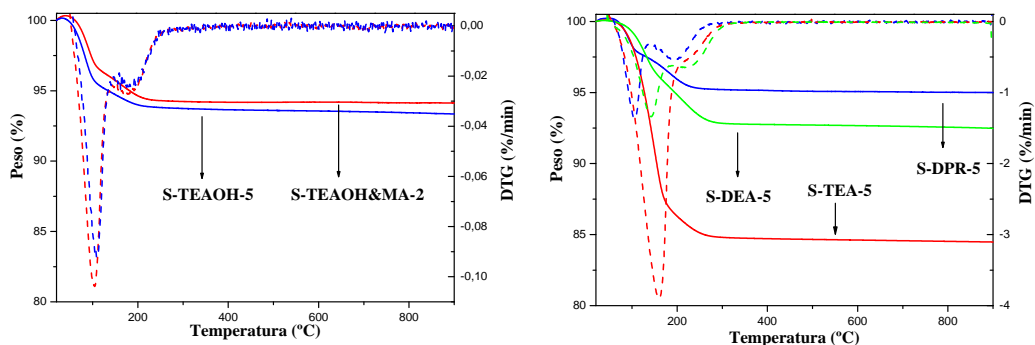


Figura 4.6. Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-34 calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isoterma tipo I (Figura 4.7), típicas de materiales microporosos. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isotermas, se presentan en la Tabla 4.5. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se puede observar que todas las muestras SAPO-34 tienen valores de área superficial en el intervalo de 550-650 m²/g. Las muestras que

tienen cristales de mayor tamaño, poseen volúmenes de poro similares, alrededor de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores despreciables de superficie externa y valores muy bajos de volumen de poro no microporoso. Sólo la muestra S-TEAOH-5, que es la que presenta menor tamaño de cristal, tiene valores superiores de volumen de poro ($0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$), debido a su mayor volumen de poro no microporoso ($0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$), así como mayor superficie externa ($44 \text{ m}^2/\text{g}$). Estas diferencias cabe atribuirles principalmente al menor tamaño de partícula y a la mayor porosidad intercrystalina que posee esta muestra.

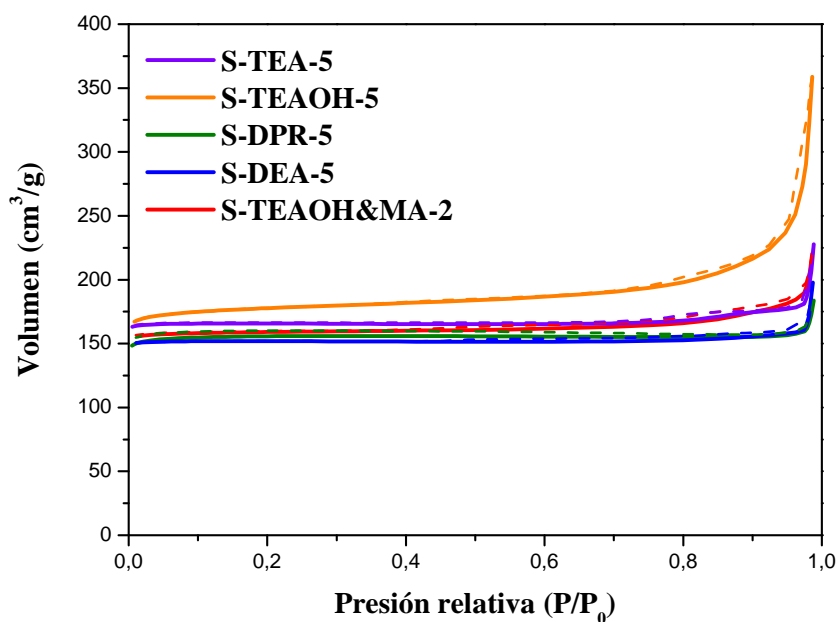


Figura 4.7. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Tabla 4.5. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 y SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Área específica (m^2/g)			Volumen de Poro (cm^3/g)		
	A_{BET}	A_{micro}	A_{ext}	V_{tot}	V_{micro}	V_{ext}
S-TEA-5	609	611	0	0,35	0,26	0,09
S-TEAOH-5	652	608	44	0,55	0,26	0,29
S-DPR-5	649	657	0	0,33	0,27	0,06
S-DEA-5	555	543	12	0,31	0,23	0,08
S-TEAOH&MA-2	583	571	12	0,34	0,24	0,10
S-18-160B-6	369	343	26	0,24	0,10	0,14

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 4.6. En todos los casos, la relación Si/(Al+P) es cercana a la del gel de partida, aunque este valor es ligeramente superior para las muestras SAPO-34 sintetizadas con hidróxido de tetraetilamonio (S-TEAOH-5) y dietilamina (S-DEA-5).

Tabla 4.6. Análisis elemental de las muestras SAPO-34 y SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-TEA-5	Si _{0,14} Al _{0,48} P _{0,38} O ₂	0,17	0,16	0,98
S-TEAOH-5	Si _{0,17} Al _{0,43} P _{0,40} O ₂	0,15	0,20	1,31
S-DPR-5	Si _{0,13} Al _{0,47} P _{0,40} O ₂	0,15	0,15	1,00
S-DEA-5	Si _{0,16} Al _{0,56} P _{0,24} O ₂	0,17	0,20	1,21
S-TEAOH&MA-2	Si _{0,13} Al _{0,45} P _{0,41} O ₂	0,15	0,15	1,00
S-18-160B-6	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,16	0,14	0,93

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$

4.2.2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SAPO-18

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a los distintos tiempos y temperaturas de cristalización ensayados para la obtención de SAPO-18 (Tabla 4.2) se presentan en la Figura 4.8. Como se puede apreciar, cuando se reduce considerablemente la cantidad de agua en el gel (al pasar de una relación H₂O/Al₂O₃ de 50 (muestras S-18-160A-n) a 25 (muestras S-18-160B-n)) se obtiene la fase deseada (AEI) pura, mientras que para composiciones más diluidas siempre aparece en competencia con la fase AFI. Cuando se utiliza una relación H₂O/Al₂O₃ de 25 a 160°C, sólo a cuatro días se obtiene mezcla de fases, pero a partir de 6 días se obtiene la fase AEI pura (muestras S-18-160B-n) [11].

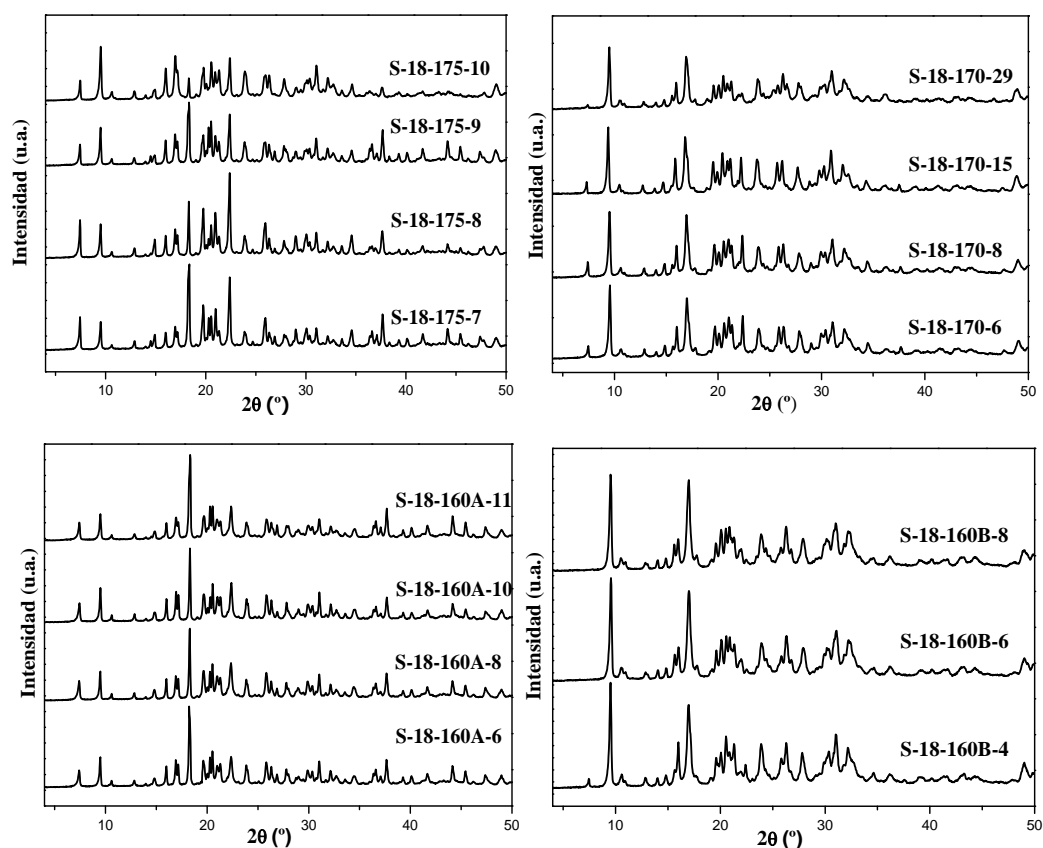


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-18 (Tabla 4.2).

La morfología de la muestra pura (S-18-160B-6) se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.9). Esta muestra está formada por aglomerados de pequeñas placas, similares a los obtenidos con la muestra de SAPO-34 sintetizada con hidróxido de tetraetilamonio (S-TEAOH-5), con tamaño de cristal promedio alrededor de $0,4 \times 0,3 \mu\text{m}$.

Al igual que para los materiales SAPO-34, se realizó el análisis termogravimétrico de la muestra SAPO-18 sintetizada para verificar la incorporación del ADE en la estructura. El perfil de TGA de la muestra S-18-160B-6 se presenta en la Figura 4.10. En este caso se observan las mismas etapas de pérdida de peso que en los materiales tipo SAPO-34, con la diferencia de que en torno a 200°C hay una significativa contribución que en dichas muestras no aparece. Esto puede ser atribuido a que parte del aluminio de la red se encuentra coordinado octaédricamente a cuatro átomos de oxígeno, unidos a cuatro átomos de fósforo, y a dos grupos hidroxilo, que se

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

pierden en forma de agua a temperatura superior a la del agua fisisorbida en los canales del material. Este hecho ya ha sido descrito para otros silicoaluminofosfatos [12].

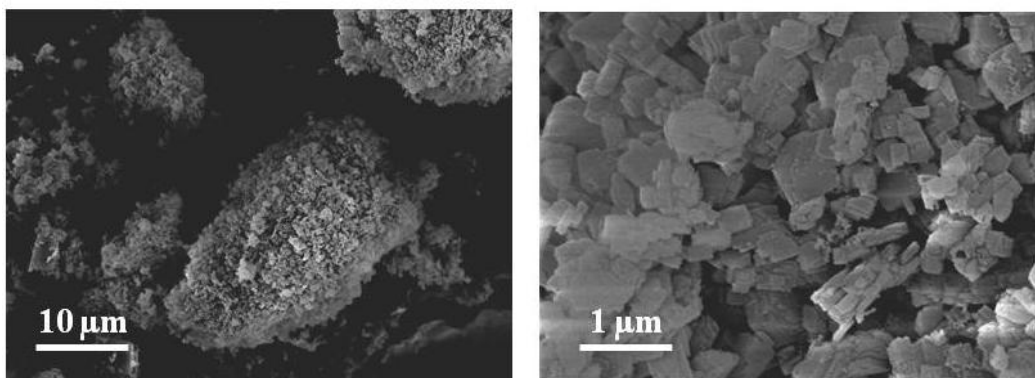


Figura 4.9. Micrografías de la muestra S-18-160B-6.

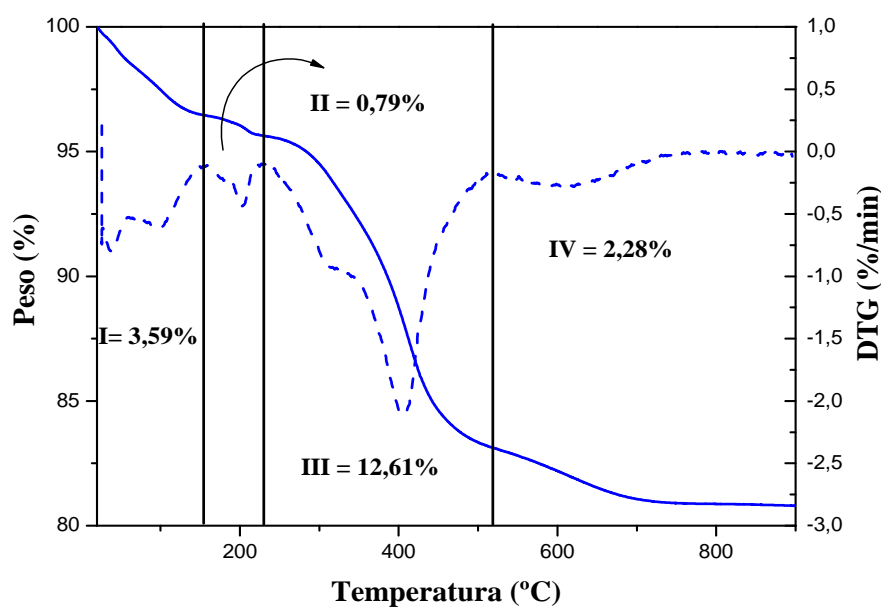


Figura 4.10 Análisis termogravimétrico de la muestra S-18-160B-6 sin calcinar. En línea continua se ha representado el % en peso y en línea discontinua su primera derivada (DTG).

Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante análisis elemental de HCN para el SAPO-18 (presentados en la Tabla 4.4), se confirma la asignación de las pérdidas de peso anteriormente mencionadas, por lo que, de nuevo, los resultados de ambas técnicas están en buena concordancia. El análisis químico elemental también permite confirmar que la N,N-diisopropiletilamina se incorpora de manera íntegra en el interior de los canales del SAPO-18, ya que la relación C/N (7,11) es bastante próxima

a la del estado libre (8). A partir de estos análisis se ha calculado el empaquetamiento de la N,N-diisopropiletilamina (ADE utilizado) y se ha estimado que se incorpora una molécula de ADE por celda unidad (Tabla 4.4).

Como ya se comentó anteriormente, para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los materiales tipo SAPO-34 descritos anteriormente, la muestra S-18-160B-6 se calcinó a 550°C. En la Figura 4.11 se presenta el difractograma de rayos X de la muestra calcinada comparada con el de la muestra original. Se puede apreciar que los picos característicos de esta estructura se mantienen, aunque se observan algunos cambios en las intensidades relativas. Esto puede atribuirse a que la estructura SAPO-18 es muy flexible y las dimensiones de la celda unidad sufren cambios considerables al pasar de la forma recién preparada a la calcinada y estos cambios se ven reflejados en los patrones de difracción. De hecho, se ha descrito que la estructura AEI al someterse a un proceso de calcinación para eliminar el ADE utilizado en la síntesis sufre un cambio en la coordinación del aluminio Al (1) pasando de número de coordinación 5 a 4 (Figura 4.12) [13,14]. Sin embargo, la topología se mantiene durante este proceso, siendo más simétrica al producirse la calcinación.

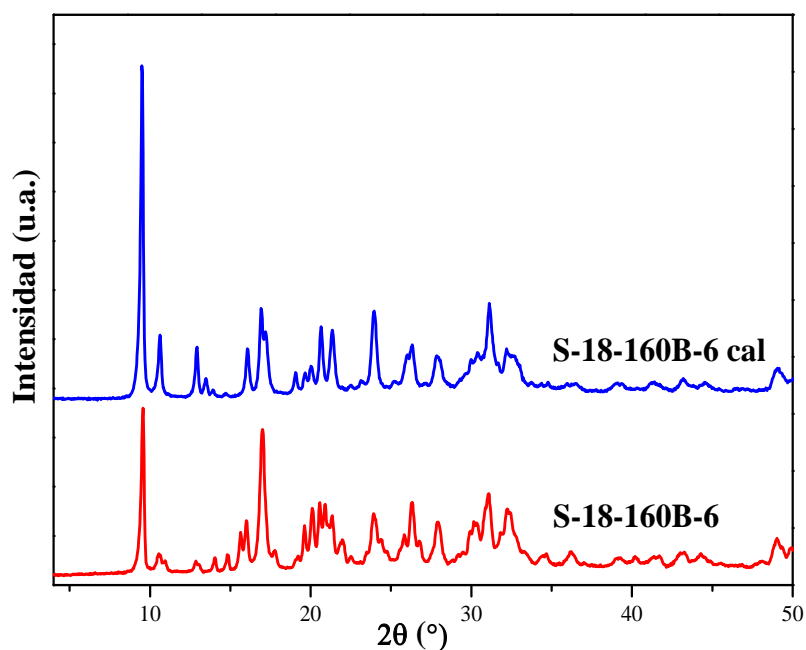


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de la muestra de SAPO-18 antes y después de calcinar.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

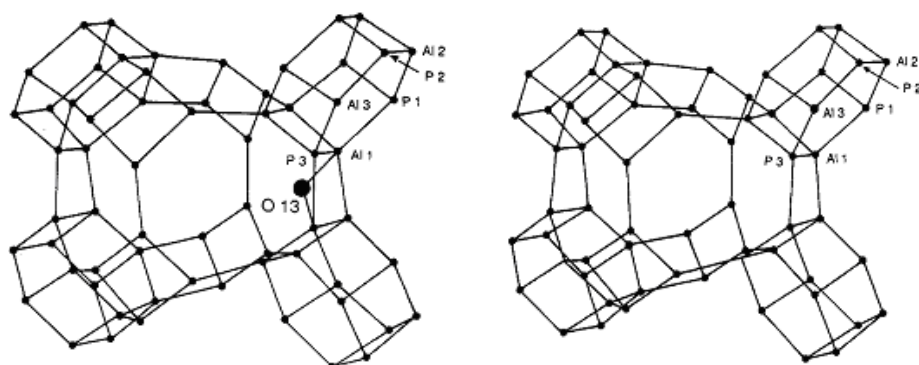


Figura 4.12. Estructura del AIPO-18. En la izquierda sin calcinar y en la derecha calcinada.

Al igual que para los materiales SAPO-34, se realizó análisis termogravimétrico para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura (Figura 4.13). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos $-OH$, típica de este tipo de materiales.

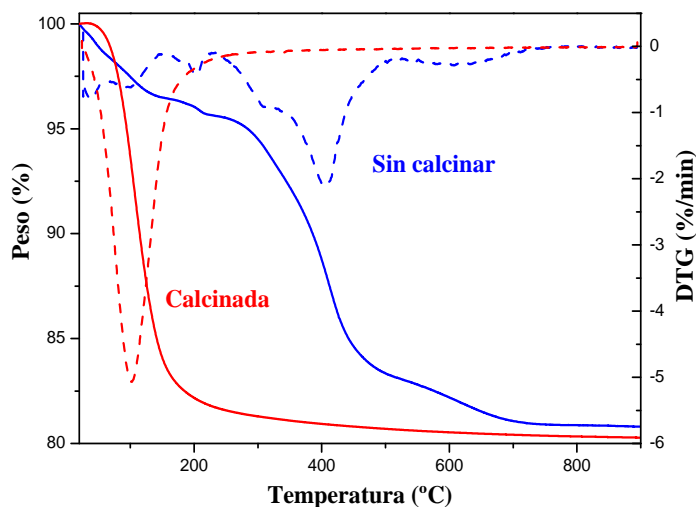


Figura 4.13. Análisis termogravimétricos de la muestra S-18-160B-6.

La muestra S-18-160B-6 calcinada fue analizada mediante adsorción-desorción de nitrógeno y comparada con la muestra de SAPO-34 sintetizada con TEAOH (Figura

4.14). De forma similar, presenta una isoterma tipo I característica de los materiales microporosos. El valor de área de BET es más bajo que el de los materiales SAPO-34 comentados anteriormente (Tabla 4.5), en torno a 340 m²/g, pero con un volumen de poro similar (0,27 ml/g).

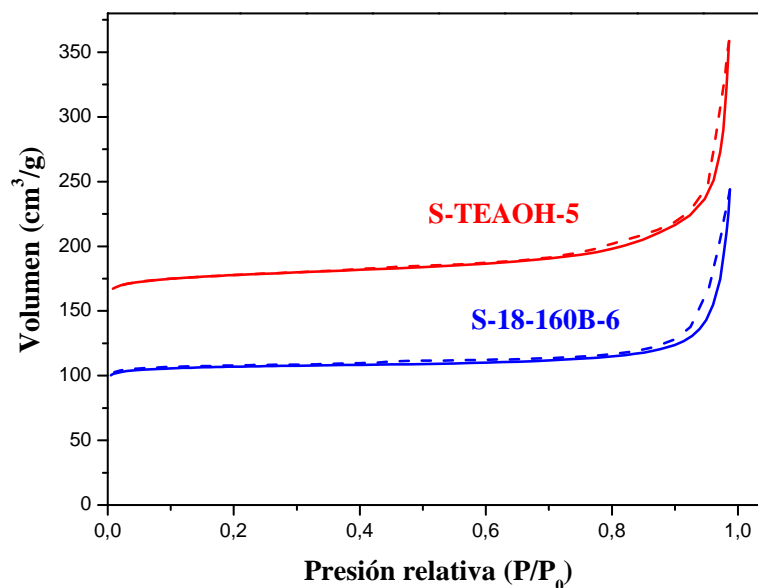


Figura 4.14. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de dos muestras SAPO-34 y SAPO-18 calcinadas.

La cantidad de silicio incorporada en el material SAPO-18 se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se mostraron en la Tabla 4.6., donde se observa que la relación Si/Al+P es prácticamente igual a la del gel de partida y similar a la que presentan las muestras de SAPO-34.

4.2.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ²⁹Si

La Resonancia Magnética Nuclear de silicio, ²⁹Si-CP/MAS RMN, permite conocer la distribución de los átomos de Si en las estructuras de CHA y AEI y de esta forma estimar cualitativamente la población relativa de los diferentes entornos químicos en función del contenido en silicio de las muestras. En la Figura 4.15 se han representado los espectros de ²⁹Si-CP/MAS-RMN de las distintas muestras de SAPO-34 calcinadas.

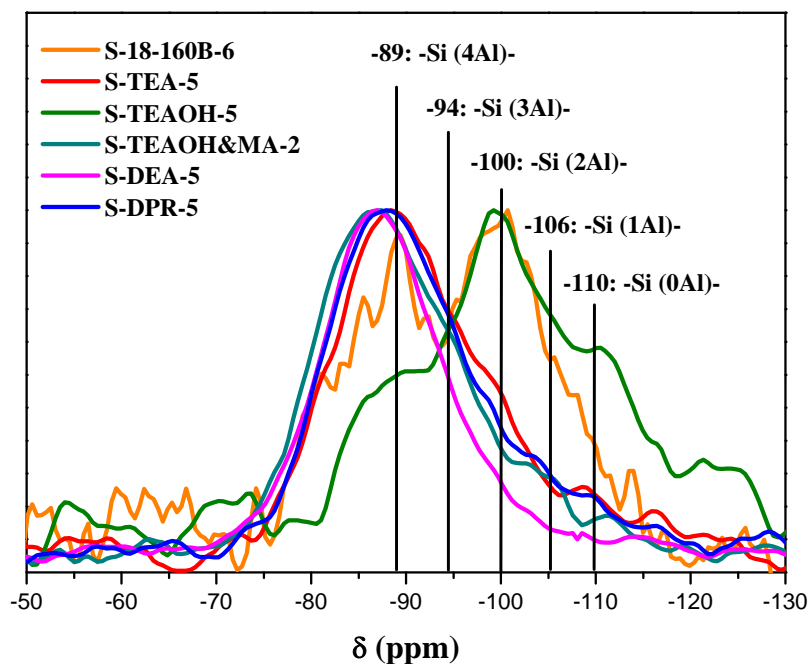


Figura 4.15. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-34 y SAPO-18 calcinadas.

Se ha descrito que cuando la cantidad de silicio incorporada a la red AIPO es baja, los átomos de silicio se encuentran en un único entorno, Si(4Al), como resultado de la sustitución de fósforo por silicio en la red del aluminofosfato (mecanismo SM2) [15]. Sin embargo, si el contenido de silicio es mayor, se obtienen distintos entornos de silicio Si(nAl) donde n varía entre 0 y 4. Esto es lo que se observa en la Figura 4.15, en la cual se pueden distinguir varias señales en el intervalo de desplazamiento químico de -89 a -100 ppm, que son atribuidas a los distintos entornos Si(nAl), señalados en la Figura. Es importante destacar que dentro de los materiales SAPO-34, la muestra S-TEAOH-5 presenta un espectro claramente diferente al de las otras muestras. En las muestras S-TEA-5, S-DPR-5, S-DEA-5 y S-TEAOH&MA-2 se observa una sola banda ancha centrada en -89 ppm, atribuida a entornos Si(4Al), lo que indica que los átomos de Si están en posiciones de fósforo, aunque la banda presenta cierta asimetría, mostrando una pequeña contribución a valores de campo más altos, que sugiere la presencia de algunos entornos Si(nAl) con n inferior a 4. Se puede concluir, por lo tanto, que en estas cuatro muestras se produce la sustitución de silicio mayoritariamente a través del mecanismo SM2. Este tipo de mecanismo da lugar a Si rodeado por cuatro átomos de Al en la segunda esfera de coordinación, creando una carga negativa por cada átomo de Si en la red, que en este caso va a ser compensada por la carga positiva de las moléculas orgánicas ocluidas dentro de la estructura microporosa original y por

protones tras la calcinación de la muestra. Sin embargo, en el caso de la muestra S-TEAOH-5, además de esta banda centrada a -89 ppm, se pueden observar otras señales a -94, -100, -106 y -110 ppm, que corresponden a Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que, en este caso, la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos SM2, ya mencionado, y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si). La presencia de entornos de Si(0Al) –o, lo que es lo mismo Si(4Si)- indica la formación de las denominadas “islas de silicio”, zonas del cristal en el que todos los átomos tetraédricos son silicios. Cuanto más intensa es la banda a -110 ppm, mayor tamaño tienen las islas.

Para el material SAPO-18 sintetizado (S-18-160B-6) se obtiene un espectro parecido al de la muestra S-TEAOH-5 pero con menor cantidad de entornos Si (0Al). Se observan dos señales bastante bien diferenciadas a -89 y -100 ppm, que corresponden a los entornos Si(4Al) y Si (2Al) respectivamente. Al no ser señales completamente simétricas, tienen una pequeña contribución de otros entornos a -94 (Si (3Al)) y -106 (Si (Al)). Por lo tanto, en esta muestra, la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos anteriormente comentados.

Dependiendo de cuál de los dos mecanismos de sustitución sea el predominante, el tamaño y la concentración de las islas de Si será diferente [16-18]. Algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si(4Al)) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, Si(OAl)_n(OSi)_{4-n} [20]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 4.15, cabría esperar que las muestras S-TEAOH-5 y S-18-160B-6 presenten centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que el resto de muestras, debido a la importante presencia relativa de este tipo de entornos en esta muestra.

4.2.2.4. ESTUDIO DE LA ACIDEZ

La evaluación de las propiedades ácidas de los silicoaluminofosfatos calcinados se ha determinado mediante la caracterización por espectroscopía FTIR utilizando la adsorción de una molécula sonda. Esta técnica permite la identificación y cuantificación de los centros ácidos Brönsted presentes en estos materiales mediante el análisis de bandas características en el espectro IR. La molécula sonda elegida para realizar los experimentos es el CO ya que es una base débil de pequeño tamaño que puede acceder

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

fácilmente a los centros ácidos localizados en la estructura de estos materiales zeolíticos.

Los análisis de las distintas muestras calcinadas se han realizado en las condiciones descritas en el apartado 3.4.9. En los espectros FTIR de las muestras sometidas a tratamiento en vacío a 550°C antes de la adsorción de CO (Figura 4.16) se observan, en la región de vibraciones de tensión O-H (ν_{OH}), bandas débiles en torno a 3747 y 3677 cm^{-1} , que son debidas a grupos Si-OH y P-OH, respectivamente, localizados en la superficie externa de la muestra. La muestra S-TEAOH-5 presenta un pico a 3747 cm^{-1} más intenso que el resto de las muestras, indicando la presencia de una cantidad importante de silanoles terminales en esta muestra, lo cual puede ser explicado en base a la mayor superficie externa. También se pueden observar en todas las muestras dos bandas adicionales con máximos de absorción a 3630 y 3600 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al), centros ácidos Brønsted de este tipo de materiales [19-24]. Estos hidroxilos han sido nombrados en la literatura como especies A y C (OH_A y OH_C) según sus posiciones cristalográficas [24,25].

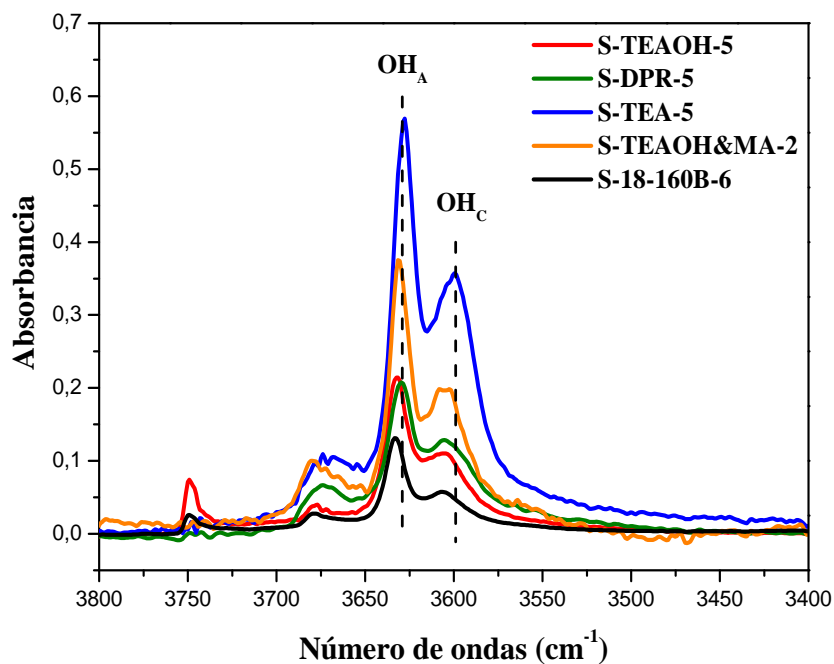


Figura 4.16. Espectros FTIR de las muestras calcinadas evacuadas a 550°C, normalizados a un mismo espesor de pastilla (4 mg/cm^2).

Como se puede apreciar en los espectros (Figura 4.16), el tipo de agente director de estructura utilizado afecta a la cantidad de centros ácidos en la estructura SAPO-34. La muestra obtenida con trietilamina (S-TEA-5) posee el contenido más alto

de estos centros ácidos, mientras que la muestra sintetizada con hidróxido de tetraetilamonio (S-TEAOH-5) presenta la menor cantidad. Esta observación se puede correlacionar de forma cualitativa con los mecanismos de sustitución de silicio (SM2 y SM3) mencionados previamente. Como se ha comentado en el apartado anterior, en la muestra S-TEAOH-5 el silicio se incorpora mediante ambos mecanismos generando, en cierto número, entornos de Si(0Al), que no dan lugar a centros ácidos de tipo Brönsted, lo que podría justificar que para un contenido similar de silicio en la estructura, el número de grupos hidroxilo puente (Si-OH-Al) sea menor.

Los experimentos de adsorción de CO a distintas presiones parciales (Figura 4.17) muestran, en la región de vibraciones de tensión C-O (ν_{CO}), la presencia de una serie de bandas superpuestas entre 2180 y 2160 cm^{-1} debidas a la formación de los aductos $-\text{OH}\cdots\text{CO}$, además de una banda ancha y asimétrica en torno a 2140 cm^{-1} , que se observa sólo a valores de presión de CO relativamente elevados y se atribuye al CO fisisorbido dentro de las cavidades del material microporoso [26]. La formación de los aductos $-\text{OH}\cdots\text{CO}$ da lugar, a su vez, a una disminución de la intensidad de las correspondientes bandas de tensión O-H. Se puede observar que sólo los grupos OH puente (Si-OH-Al) presentan una fuerza ácida suficiente para interactuar con CO mientras que las bandas ν_{OH} correspondientes a grupos Si-OH y P-OH no se modifican en presencia de CO. La disminución de intensidad de las bandas de tensión O-H de los grupos ácidos que produce la adsorción de CO se debe a que la formación de los aductos $-\text{OH}\cdots\text{CO}$ debilita el enlace O-H, produciendo el desplazamiento de estas bandas hacia menores valores de número de onda, siendo mayor la magnitud del desplazamiento cuanto mayor es la fuerza ácida del grupo OH.

El desplazamiento de estas bandas revela la presencia de una tercera componente (OH_B) a 3610 cm^{-1} (Figura 4.18), de mayor fuerza ácida, que puede atribuirse a los grupos ácidos (Si-OH-Al) situados en los bordes de las islas de silicio. El desplazamiento de banda producido para la componente B con el CO (alrededor de 320 cm^{-1}) es similar al observado en los centros Brönsted de la zeolita ZSM-5 (335 cm^{-1}) [24, 27]. Esto es una clara indicación del fuerte carácter ácido de esta componente (OH_B) comparado con los otros centros ácidos presentes en la estructura (OH_A y OH_C) que presentan unos desplazamientos en torno a 280 y 190 cm^{-1} , respectivamente, indicativos de una menor fuerza ácida. Estos últimos valores son los esperados para grupos Al(OH)Si aislados en silicoaluminofosfatos, que poseen una acidez moderada [26]. Debido a la gran anchura de esta banda, los resultados de una posible deconvolución resultan poco fiables, pero indican que el porcentaje de los centros ácidos de la componente B es mayor para la muestra sintetizada con hidróxido de tetraetilamonio (S-TEAOH-5).

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

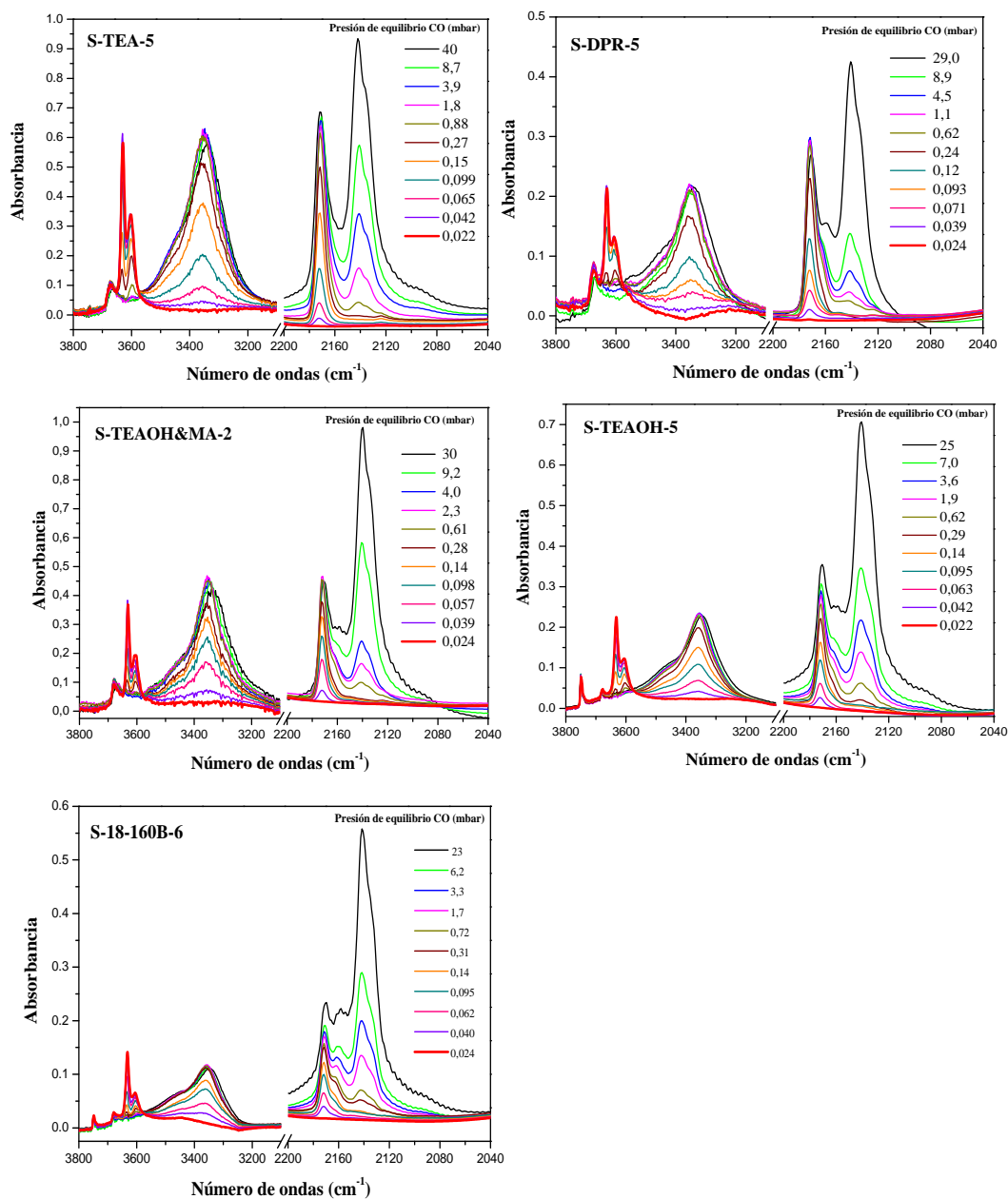


Figura 4.17. Espectros FTIR de muestras calcinadas y evacuadas a 550°C, a diferentes presiones de equilibrio de CO adsorbido a -196 °C. Los espectros se han normalizado a un mismo espesor de pastilla (4 mg/cm²).

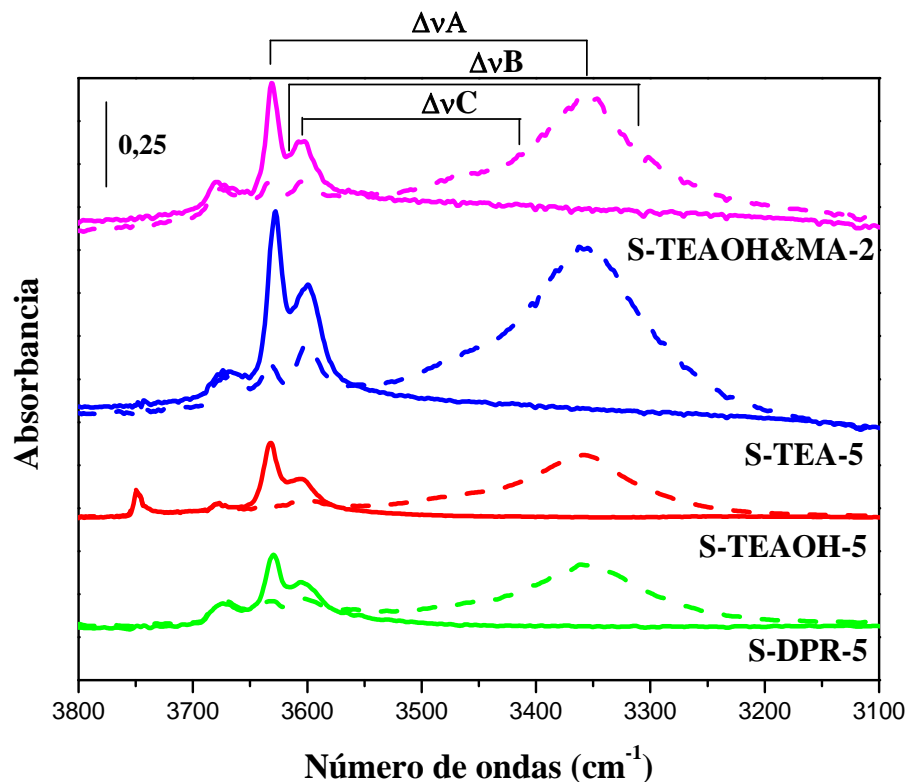


Figura 4.18. Espectros FTIR normalizados de las muestras calcinadas, desgasificadas a 550°C (líneas sólidas) y en contacto con 0,25 mbar de CO (líneas de puntos). Los espectros se registraron a -196°C.

Estas observaciones están en buena concordancia con los datos de ^{29}Si -CP/MAS-RMN presentados previamente, confirmando que la muestra S-TEAOH-5 presenta menor número de centros ácidos pero con una mayor fortaleza ácida.

4.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

La estructura del SAPO-34, con cavidades de 7,5 x 8,2 Å de diámetro, accesibles a través de anillos de ocho miembros, que poseen ventanas de 3,8 Å de diámetro, presenta características óptimas, en cuanto a su tamaño, para dirigir la reacción de transformación de metanol hacia la producción de olefinas de cadena corta (etileno y propileno) evitando reacciones consecutivas de producción de hidrocarburos de mayor peso molecular, como ocurre en el caso de la zeolita ZSM-5. Parámetros como la localización de los centros activos (asociados a átomos de silicio), accesibilidad, propiedades texturales, etc., han demostrado ser importantes en las

prestaciones catalíticas –actividad, selectividad, velocidad de desactivación- de estos materiales. En este sentido, mediante el empleo de distintos agentes directores de estructura en la síntesis de SAPO-34, se ha pretendido optimizar estas propiedades y mejorar dichas prestaciones. Por otra parte se ha estudiado el comportamiento catalítico en esta reacción de otros materiales tipo silicoaluminofosfato con estructuras potencialmente interesantes. Este es el caso del SAPO-18, que posee una estructura bastante similar a la del SAPO-34, con tamaño de poro similar (canales formados por anillos de ocho miembros de 3,8 x 3,8 Å).

4.2.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Inicialmente se realizó un estudio de las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en la reacción MTO empleando un reactor de vidrio de 10 mm de diámetro interno que, con el montaje experimental disponible, permitía conseguir una velocidad espacial (WHSV) mínima de 14,22 h⁻¹. Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo, según el procedimiento descrito en el apartado experimental, a 450°C, obteniéndose a tiempos cortos de reacción selectividades entre 85-90% de olefinas ligeras (C₂⁻-C₄⁻) para conversiones de metanol cercanas al 100%. En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos en la reacción.

Uno de los problemas principales que presentan estos catalizadores en el proceso MTO es su rápida desactivación. Y así se comprueba para casi todos los catalizadores estudiados. Los resultados a los cinco minutos de reacción son similares para todas las muestras de SAPO-34, presentando conversiones y selectividad a olefinas de cadena corta muy elevadas -con la excepción del catalizador sintetizado con DEA como ADE-. Sin embargo, tras 60 minutos de reacción el comportamiento de los catalizadores es distinto. La conversión de metanol, y especialmente la selectividad hacia las olefinas ligeras disminuyen drásticamente en todas las muestras excepto en la que se sintetiza con TEAOH, que mantiene una selectividad cercana al 50% con una conversión de metanol superior al 80%, mientras que con el resto de muestras, a conversiones variables, únicamente se obtiene dimetil éter como producto de reacción. Este resultado está relacionado con las propiedades ácidas y texturales de las distintas muestras.

4. Influencia del ADE en la propiedades de materiales SAPO-34 y SAPO-18

Tabla 4.7. Resultados de la reacción MTO a dos tiempos de reacción. WHSV= 14,22 h⁻¹, T= 450°C, 0,5 g de catalizador.

Muestra	Conversión metanol		Selectividad (5 min.)		Selectividad (60 min.)	
	5 min.	60 min.	C ₂ -C ₄ olefinas	DME	C ₂ -C ₄ olefinas	DME
S-TEA-5	89,5	45,0	76,7	18,4	0,4	98,8
S-TEAOH-5	99,2	80,8	86,3	0,1	47,1	49,7
S-TEAOH&MA-2	95,2	68,1	86,4	8,1	2,0	97,6
S-DPR-5	98,5	28,1	89,6	1,4	0,9	98,2
S-DEA-5	78,5	64,6	54,1	39,8	0,1	99,4
S-18-160B-6	99,6	76,5	93,1	0,1	45,9	50,9

Por una parte la muestra preparada con TEOH es la que presenta una mayor superficie externa, mayor volumen de poro y un menor tamaño de cristal, lo que podría justificar la menor desactivación de sus centros activos en el tiempo de reacción estudiado. En este sentido, los resultados de la caracterización tanto por difracción de rayos X como por FTIR (mayor número de silanoles, banda intensa a 3741 cm⁻¹), parecen indicar que esta muestra presentaría un mayor número de defectos lo que también confirmaría una mejor accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos, y por consiguiente su menor desactivación. En el caso del resto de muestras, la desactivación de los centros activos provoca una menor actividad a tiempos de reacción mayores y, sobre todo, dirige la conversión únicamente hacia la producción de éter, compuesto primario que se produce sobre centros muy débilmente ácidos en estas condiciones de reacción. Por otra parte, la muestra preparada con TEOH, también es la que presenta centros ácidos de mayor fuerza (aunque menor cantidad), como se ha comentado anteriormente (²⁹Si CP/MAS RMN y FTIR). Y estos centros más fuertes son los principales responsables de las reacciones de transformación del dimetil éter a las olefinas de cadena corta. De esta forma, la combinación de menor desactivación por mejor accesibilidad y la mayor fuerza de los centros activos de la muestra de TEOH podrían justificar su mejor comportamiento catalítico.

La muestra de SAPO-18 estudiada presenta valores de actividad, selectividad y desactivación similares a los obtenidos con la muestra SAPO-34 preparada con TEOH. A pesar de que la estructura y las propiedades texturales (área, volumen de poro) de ambas muestras son bastante diferentes, estos catalizadores presentan una superficie externa apreciablemente mayor que el resto de catalizadores probados, como se ha mencionado anteriormente. Este hecho, produce una mayor accesibilidad del

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

metanol a los centros ácidos y una menor desactivación de los mismos con el tiempo de reacción.

En el caso de la muestra de SAPO-18, para ver cuál es la influencia de la temperatura de reacción, se llevaron a cabo distintos experimentos variando la temperatura de 250 a 500°C. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando 0,5 gramos de catalizador (S-160B-6) a una velocidad espacial de 9,39 h⁻¹. Los resultados de conversión y selectividad de los catalizadores se muestran en la Figura 4.19.

Se puede apreciar que la conversión inicial (a cinco minutos de reacción) es cercana al 100 % en todas las temperaturas estudiadas menos a 250°C. Sin embargo, solo se mantienen altos valores de conversión (en torno al 90%) tras una hora reacción, cuando se emplean temperaturas de 400 y 450°C. Para el resto de temperaturas, la conversión es menor del 20%. Para tiempos de reacción superiores, el catalizador pierde actividad rápidamente de forma similar a lo que ocurría en el caso del SAPO-34 con una WHSV alta.

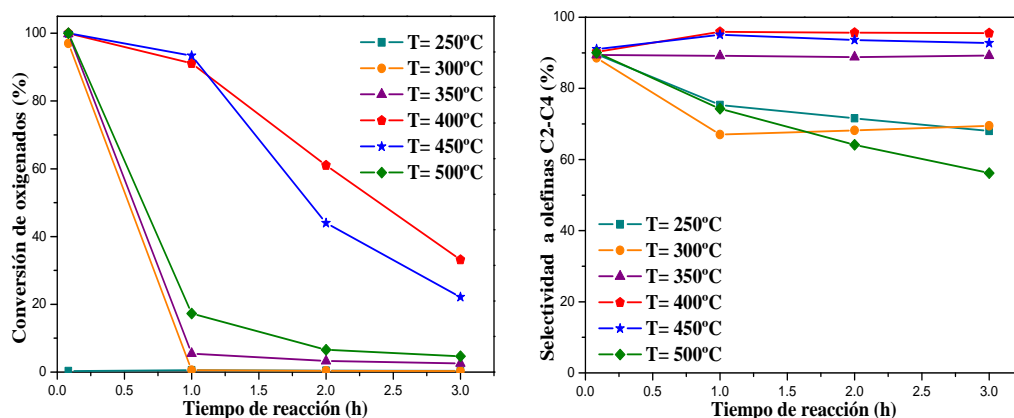


Figura 4.19. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) (izquierda) y selectividad a olefinas ligeras (C₂-C₄) en el proceso MTO. Condiciones de reacción: WHSV= 9,39 h⁻¹ y 0,5 gramos de catalizador (S-160B-6).

La selectividad obtenida a olefinas ligeras es bastante diferente dependiendo de si se utiliza una temperatura u otra. A pesar de que a los cinco minutos de reacción se obtiene una selectividad cercana al 90% en todos los casos (con una conversión prácticamente total de oxigenados), tras una hora de reacción solo se obtienen altas selectividades a temperaturas de 350°C (90%), 400°C (96%) y 450°C (93%), aunque hay que considerar que en el caso de 350°C la conversión es muy inferior. Esto parece ser debido a que para que se transforme el metanol en olefinas ligeras es necesaria una temperatura moderadamente alta. Si la temperatura es baja (250-300°C), prácticamente solo tiene lugar la deshidratación del metanol, obteniéndose dimetil éter. Si por el contrario, se utilizan temperaturas elevadas (500°C), el tiempo de vida del catalizador

disminuye considerablemente debido a la formación de residuos carbonosos que bloquean los poros del catalizador.

De esta manera, las temperaturas óptimas para esta reacción y para este tipo de catalizadores se han establecido en 400 y 450°C.

4.2.3.2. EXPERIMENTOS CON MENOR VELOCIDAD ESPACIAL

A la vista de la rápida desactivación de todos los catalizadores en los experimentos realizados empleando una velocidad (WHSV) espacial de 14,22 h⁻¹, y con el fin de hacer más notorias las diferencias de estabilidad entre los diferentes catalizadores, se modificó el reactor de vidrio para poder trabajar con velocidades espaciales hasta un orden de magnitud menor (hasta 1,2 h⁻¹).

4.2.3.2.1. SAPO-34

Con esta nueva configuración, se llevaron a cabo experimentos catalíticos con menor velocidad espacial (1,2 h⁻¹) y a la misma temperatura de reacción (450°C) que en el estudio anterior. Los resultados de la conversión y la selectividad a olefinas de cadena corta (C₂⁻-C₄⁻) para los materiales SAPO-34 se presentan en la Figura 4.20. Una vez más, la muestra preparada con hidróxido de tetrametilamonio (S-TEAOH-5) presenta los mejores resultados en términos de estabilidad y selectividad. Mientras que las muestras S-TEA-5, S-DEA-5 tienen conversiones de oxigenados por debajo del 70% después de 1 hora de reacción y las muestras S-TEAOH&MA-2 y S-DPR-5 sólo son capaces de mantener esa conversión 1 hora más, la muestra S-TEAOH-5 es capaz de mantener la conversión total de metanol durante 4 horas. Además, la muestra S-TEAOH-5 presenta una selectividad más alta a olefinas ligeras durante todo el proceso de reacción, obteniendo valores alrededor del 90% durante las seis primeras horas. El resto de los catalizadores después de tres horas de reacción no son capaces de llegar a estos valores debido probablemente a la desactivación de los centros ácidos más fuertes.

A pesar de la alta selectividad por las olefinas ligeras, este tipo de materiales se desactivan de forma relativamente rápida durante la reacción de conversión de metanol. La desactivación viene causada por la formación de depósitos carbonosos (coque) que se pueden depositar tanto en el interior de los canales y cavidades como en la boca de los poros, bloqueando el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos y la difusión de los productos hacia el exterior de los canales del catalizador. En principio, la desactivación se incrementa con la acidez del catalizador, cuando el resto de propiedades son las mismas [28]. Como se ha comentado en apartados anteriores (4.2.2.4.), la muestra S-TEA-5 es la que presenta mayor cantidad de centros ácidos y

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

por lo tanto es el material que se desactiva más rápidamente, como se puede apreciar en los resultados de la Figura 4.20.

Al igual que sucedía en las reacciones con WHSV mayor, la mejor actividad catalítica de la muestra S-TEAOH-5 puede atribuirse a la combinación de sus propiedades fisicoquímicas. La elevada superficie externa junto con el pequeño tamaño de cristal facilita la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos.

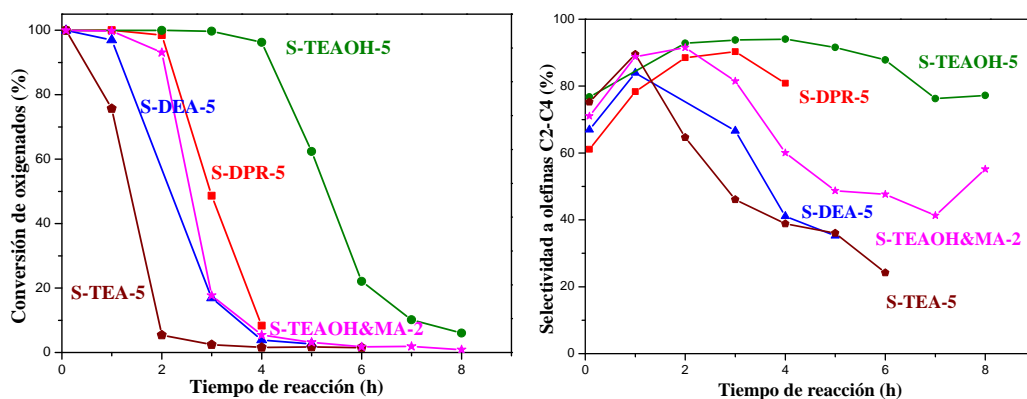


Figura 4.20. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) vs tiempo de reacción (izquierda) y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción (derecha) para las diferentes muestras.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, T = 450°C y peso del catalizador = 1,0 g.

A continuación, los materiales SAPO-34 se probaron a una temperatura más baja (400°C) y a la misma velocidad espacial para estudiar la influencia de este parámetro de reacción. Los resultados de conversión y selectividad de los catalizadores a las dos temperaturas (400 y 450°C) se muestran en la Figura 4.21. El efecto de la temperatura es muy notable en el caso de la muestra S-TEAOH-5 y menos marcada en el resto, que prácticamente presentan la misma conversión a las dos temperaturas. En general, la formación de coque se ve favorecido por las altas temperaturas porque se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a estos residuos carbonosos que reducen la velocidad de reacción al hacer que los centros activos del catalizador sean menos accesibles para el metanol. En el caso de las muestras S-TEA-5, S-TEAOH&MA-2 y S-DPR-5, que tienen tamaño de cristal bastante grande, la desactivación a 400 °C es prácticamente igual que a 450°C, mientras que con la muestra S-TEAOH-5 que posee cristales mucho más pequeños ese aumento de velocidad de desactivación es mucho más apreciable al aumentar la temperatura de reacción.

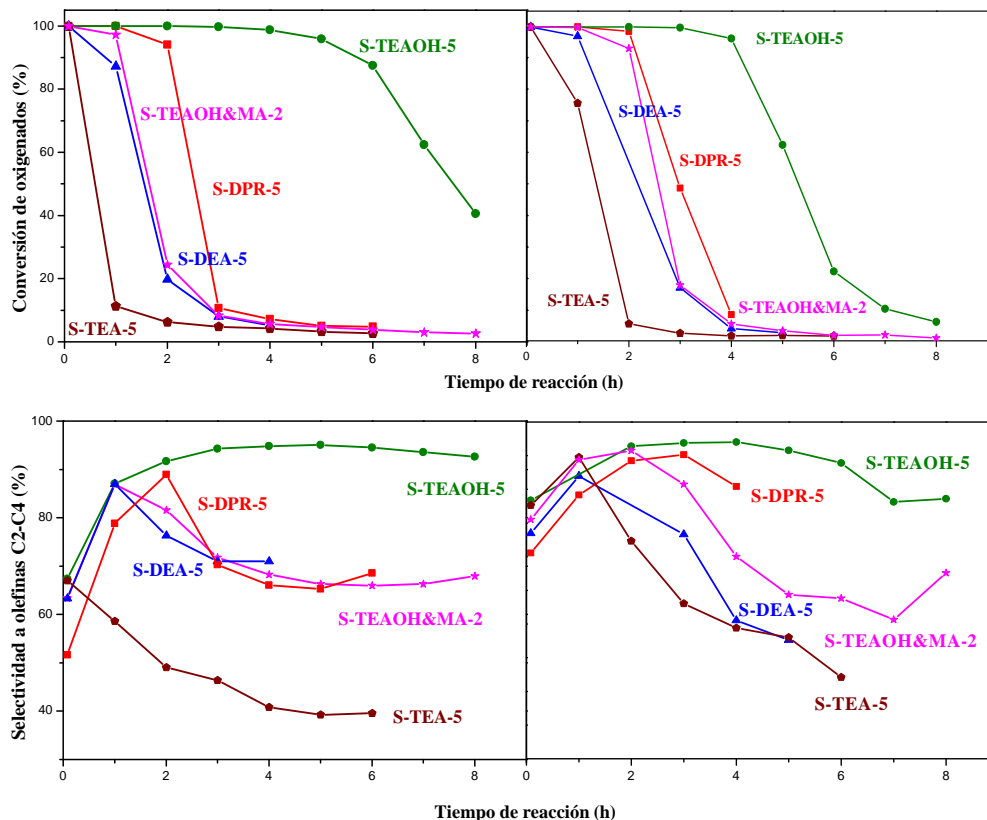


Figura 4.21. En la parte superior, conversión de oxigenados (MeOH + DME) vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). En la parte inferior, selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha).

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

No existen grandes diferencias en la selectividad total a olefinas ligeras a las dos temperaturas estudiadas. Por lo general, para todos los catalizadores a 400°C se obtienen selectividades un poco más elevadas a olefinas ligeras durante todo el proceso de reacción. A partir de las 4-5 horas de reacción a 450°C estas selectividades son inferiores que a 400°C. Esto es debido a que a altas temperaturas, la desactivación de los centros ácidos más fuertes, que son los responsables de la reacción, es más rápida.

Como se puede observar, la muestra que mejores propiedades catalíticas presenta sigue siendo la muestra S-TEAOH-5, por todo lo anteriormente comentado en el estudio preliminar.

Aunque la selectividad total a olefinas ligeras no varía mucho a las dos temperaturas estudiadas, se observan importantes diferencias en la proporción de los distintos productos obtenidos. En la Figura 4.22 se muestra la selectividad a los

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

distintos productos de reacción de una forma más detallada para el catalizador que mejores resultados ha mostrado, la muestra S-TEAOH-5. Se puede observar que al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la selectividad de etileno mientras que disminuye la de propileno y butenos, con conversiones de oxigenados prácticamente totales hasta 5 horas de reacción en ambos casos. Por lo tanto la relación $C_2^= / C_3^=$ aumenta, indicando que la temperatura favorece la formación de productos más ligeros. A 450°C, cuando la desactivación del catalizador es apreciable, a partir de 5 horas de reacción, se produce un aumento sustancial de la cantidad de metano en detrimento de la selectividad a olefinas ligeras.

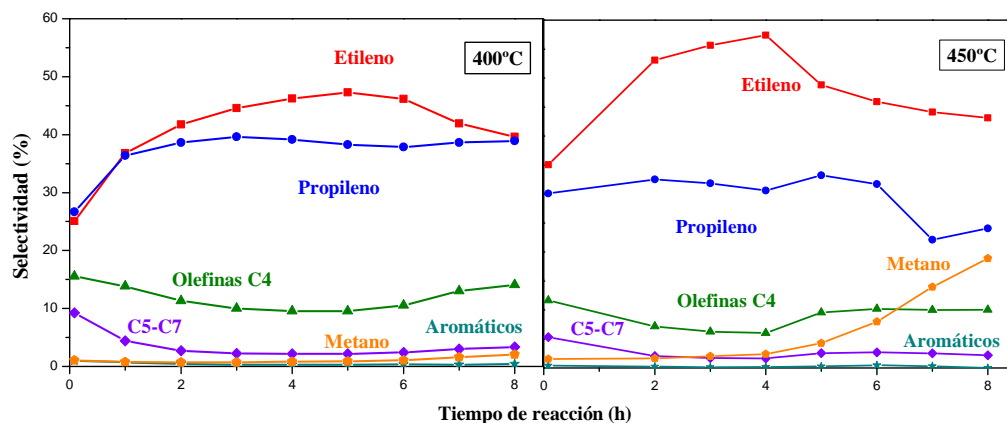


Figura 4.22. Selectividad de los productos de reacción con el catalizador S-TEAOH-5. Temperatura de reacción de 400°C (izquierda) y 450°C (derecha). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0g.

4.2.3.2.2. SAPO-18

De la misma manera que los materiales SAPO-34 con el objetivo de estudiar el catalizador en unas condiciones de reacción más favorables, se llevaron a cabo experimentos catalíticos con menor velocidad espacial (1,2 h⁻¹) a las temperaturas en que mejores resultados se han obtenido (350, 400 y 450°C). Los resultados se presentan en la Figura 4.23. En estas condiciones de reacción se observan grandes diferencias en la actividad del catalizador. El tiempo de vida del catalizador a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante 1 hora de reacción. A partir de ese momento, la conversión cae drásticamente. Esto puede ser debido a que en los primeros pasos de la reacción se deben de desactivar selectivamente los centros activos de mayor fuerza ácida, que son los responsables de la conversión de DME a olefinas. A partir de la primera hora de reacción, al trabajar a una temperatura baja, el resto de centros (con menor fuerza ácida) no son capaces de llevar a cabo la transformación del DME a

olefinas y por eso la conversión decae. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C. Durante las 5 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 6 horas, y en el caso de 400°C se mantienen altas conversiones (superiores al 80%) hasta las 12 horas de reacción. La tendencia observada a estas temperaturas es similar a lo que ocurre en el caso del SAPO-34, en el que al aumentar la temperatura de reacción por encima de 400°C se acorta la vida útil del catalizador.

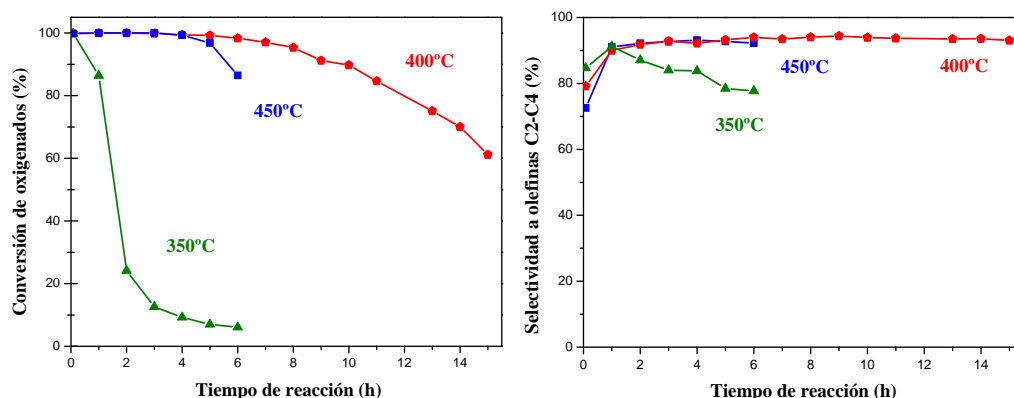


Figura 4.23. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) (izquierda) y selectividad a olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-) en el proceso MTO. Condiciones de reacción: WHSV= 1,2 h^{-1} y 1,0 gramo de catalizador (S-160B-6).

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en la Figura 4.24. La relación C_2^-/C_3^- aumenta significativamente al pasar de 400 a 450°C (de 0,8 a 1,2). Este incremento de la selectividad de etileno es debido a que a 450°C disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [29, 30]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

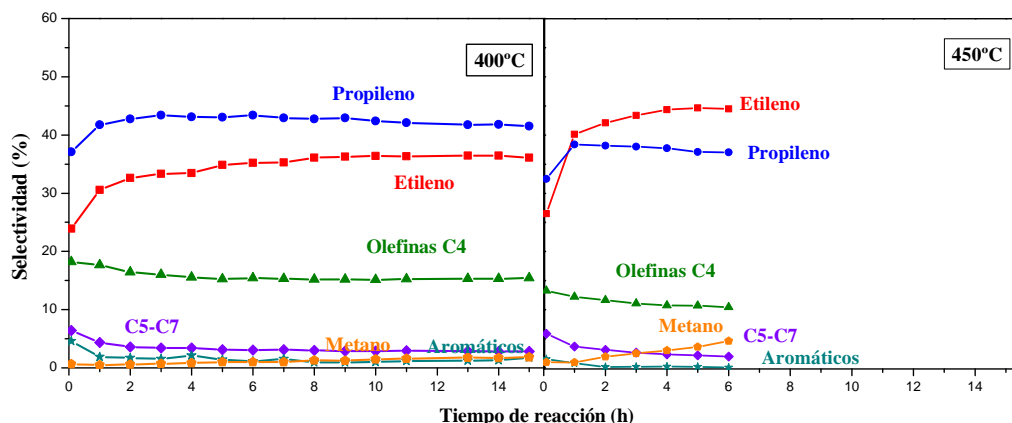


Figura 4.24. Selectividad de los productos de reacción de la muestra S-18-160B-6 a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

4.2.3.2.3. Influencia de la estructura en el proceso MTO

A la vista de los resultados presentados en las dos secciones anteriores, se pueden establecer comparaciones entre los dos tipos de materiales estudiados en cuanto a su actividad y selectividad.

Una de las características más importantes de los materiales zeolíticos es su capacidad de actuar como tamices moleculares debido a las dimensiones que poseen sus canales. Se pueden distinguir tres tipos de selectividad de forma: selectividad de los reactivos, de los productos o del estado de transición, en función de si los reactivos pueden entrar, los productos pueden salir o si se pueden formar los productos intermedios en la zeolita, respectivamente. Las dos estructuras estudiadas en este trabajo son de poro pequeño (aperturas definidas por 8 átomos -8MR-), con canales de dimensiones parecidas pero no exactamente iguales, como se mencionó en la Introducción. Esas pequeñas diferencias juegan un papel decisivo en el comportamiento del material en la reacción MTO.

Para evaluar la diferencia en la actividad catalítica de estos materiales, se compararon las reacciones realizadas a 400 y 450°C a una velocidad espacial de 1,2 h⁻¹. Los resultados se presentan en la Figura 4.25. En ella se muestra la conversión y la selectividad a olefinas ligeras para estos dos materiales. Ambos catalizadores convierten metanol en olefinas C₂-C₄ a las dos temperaturas, pero su tiempo de vida varía significativamente. Durante las 5 primeras horas a 400°C y 4 horas a 450°C los dos materiales muestran conversiones y selectividades a C₂-C₄ muy parecidas. Pero

pasados estos tiempos, la conversión en el SAPO-34 disminuye más rápidamente que en el caso del SAPO-18.

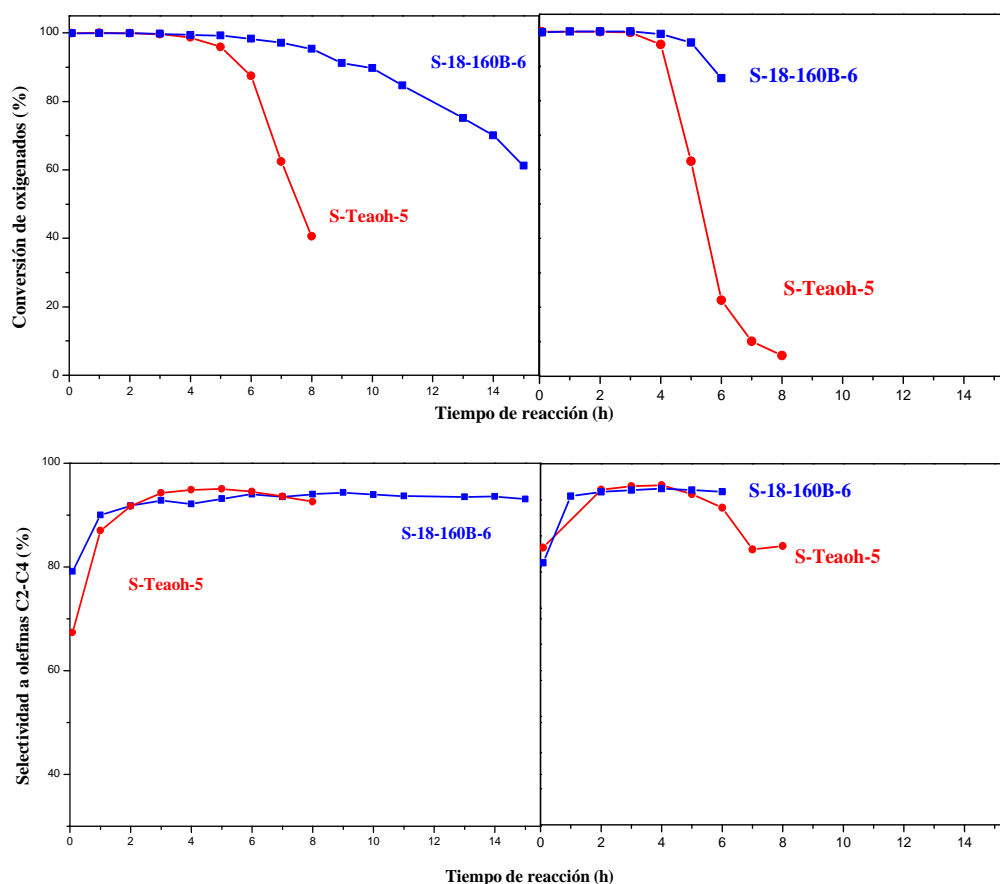


Figura 4.25. En la parte superior, conversión de oxigenados (Metanol + dimetil éter) vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). En la parte inferior, selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha).

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

Teniendo en cuenta sólo la geometría de los poros, la estructura SAPO-34 tiene una caja un poco más pequeña, por lo tanto sus poros se pueden bloquear por productos secundarios (coque) con mayor facilidad que los poros de la estructura SAPO-18, y esto podría explicar, en parte, por qué el SAPO-34 se desactiva con mucha más rapidez.

Por ello, los mejores resultados obtenidos con el SAPO-18 se pueden explicar principalmente en base a la diferente estructura de ambos materiales, si bien cabe señalar que este material también presenta acidez más moderada, determinada por FTIR, lo que puede favorecer también que la producción de los residuos carbonosos que dan lugar al coque esté menos favorecida.

4. Influencia de los ADE en los materiales SAPO-34 y SAPO-18

El hecho de que se forme menor cantidad de coque sobre el SAPO-18 que sobre el SAPO-34 durante la reacción de MTO ha sido comprobado previamente. D.S. Wragg y col. [31] han estudiado los cambios que tienen lugar en la celda unidad de estos materiales durante el proceso de la reacción MTO. Concluyen que el comportamiento de ambas estructuras en este proceso es muy diferente. Aunque también se forman residuos carbonosos durante el proceso de la reacción, la celda unidad del SAPO-18 se expande en menor medida que en el SAPO-34 (0,9% de volumen de expansión comparado con el casi 3% en el SAPO-34). Esta menor expansión en comparación con el SAPO-34 lo atribuyen a que las cajas del SAPO-18, formadas en la intersección de los canales tridireccionales, son más grandes y rígidas, por lo tanto, no están completamente llenas por moléculas de coque y entonces no es necesario que tenga lugar la expansión. Estos resultados fueron corroborados asimismo por Marcus y col. [32].

B.P.C. Hereijgers y colaboradores [33] han estudiado el proceso de desactivación del SAPO-34. A la vista de sus resultados, sugieren que este material se desactiva por la obstrucción de la parte más externa de los cristales del catalizador por moléculas (alifáticas o aromáticas) que dan lugar a compuestos poliaromáticos que quedan atrapados en la estructura desactivando el catalizador. No logran deducir si la obstrucción se lleva a cabo en el exterior del catalizador o en la capa más externa de las cajas. Sin embargo, Weckhuysen y colaboradores [34] han estudiado diversos cristales de SAPO-34, durante el proceso MTO mediante espectroscopía *in situ* y observan que con el tiempo de reacción se forman moléculas fluorescentes dentro de los cristales y no en la superficie externa de los mismos.

Mientras que el catalizador no se desactiva, la selectividad total a olefinas ligeras es prácticamente la misma para ambos materiales; sin embargo, se observan importantes diferencias en la proporción de los distintos productos obtenidos. En la Figura 4.26 se muestran las selectividades a los distintos productos de reacción de una forma más detallada. Se observa que para las dos temperaturas estudiadas, con el SAPO-18 se obtienen mayores cantidades de propileno y olefinas C4 y menores de etileno en comparación con el SAPO-34. Este resultado indica que el SAPO-18, dentro de lo que llamamos olefinas de cadena corta, favorece la formación de los productos más pesados. Esto es debido a la geometría de los poros de este material que presenta cajas de un tamaño algo mayores que el SAPO-34.

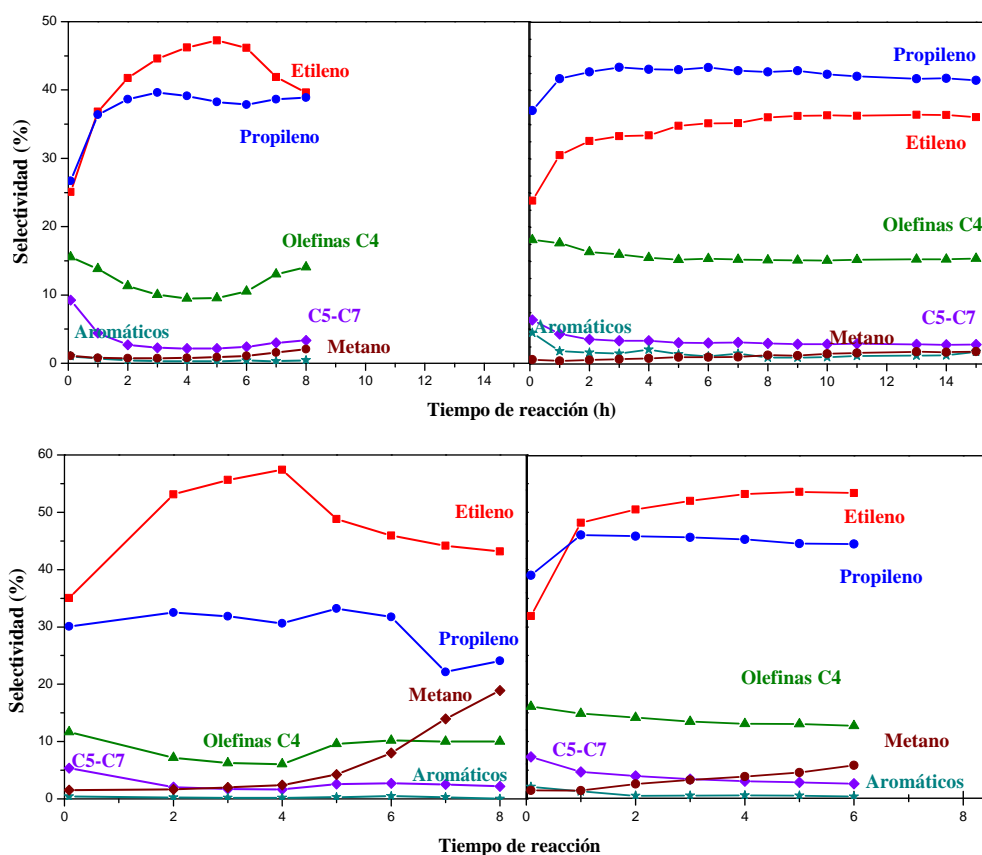


Figura 4.26. Selectividad de los productos de reacción. Gráficas de la parte superior, reacciones a 400°C e inferior 450°C. Izquierda: muestra S-TEAOH-5; derecha: muestra S-18-160B-6. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0g.

4.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.E. Davis, R.F. Lobo, Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.*, 4 (1992) 756.
- [2] L.D. Rollmann, E.M. Valyoosik, *U.S. Patent* 4108881 (1978).
- [3] S.L. Lawton and W.J. Rohrbaugh, *Science*, 247 (1990) 1319.
- [4] X.H. Bu, P.Y. Feng, G.D. Stucky, *Science*, 278 (1997) 2080.
- [5] H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35 (2005) 351.
- [6] R. Vomscheid, M. Briend, M.J. Peltre, P.P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 9614.
- [7] S. Wilson, P. Barger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 117.
- [8] Y.-J. Lee, S.-C. Baek, K.-W. Jun, *Appl. Catal. A: Gen.*, 329 (2007) 130.

- [9] L. Ye, F. Cao, W. Ying, D. Fang, Q. Sun, *J. Porous Mater.*, 18 (2011) 225.
- [10] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [11] E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, H. Kessler, *Microporous Mater.*, 10 (1997) 1.
- [12] Y.Y. Zheng, T.L. Yang, X.H. Zhou, S.K. Shen, *J. Fuel Chem. Technol.*, 27 (1999) 139.
- [13] J. Tan, Z.M. Liu, X.H. Bao, X.C. Liu, X.W. Han, C.Q. He, R.S. Zhai, *Microporous Mesoporous Mater.*, 53 (2002) 97.
- [14] Ø.B. Vistad, D.E. Akporiaye, F. Taulelle, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1639.
- [15] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3, 1993.
- [16] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 57 (2003) 157.
- [17] H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10385.
- [18] A. Simmen, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites*, 11 (1991) 654.
- [19] C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6135.
- [20] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731.
- [21] J.A. Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 215.
- [22] A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, K.V. Rao, *Appl. Catal. A: Gen.*, 110 (1994) 1.
- [23] L. Marchese, J. Chen, P.A. Wright, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8109.
- [24] L. Smith, A.K. Cheetham, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen, E. Gianotti, *Catal. Lett.*, 41 (1996) 13.
- [25] K. Góra-Marek, M. Dereński, P. Sarv, J. Datka., *Catal. Today*, 101 (2005) 131.
- [26] G.A.V. Martins, G. Berlier, S. Coluccia, H.O. Pastore, G.B. Superti, G. Gatti, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 330.
- [27] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Microporous Mesoporous Mater.*, 30 (1999) 43.
- [28] L. Smith, L. Cheetham, L. Marchese, E. Gianotti, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen, *Catal. Lett.*, 41 (1996) 13.
- [29] A. Albuquerque, S. Coluccia, L. Marchese, H.O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 966.
- [30] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leonfanti, M. Padovan, *Phys. Chem. B*, 96 (1992) 4991.
- [31] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leonfanti, M. Padovan, C. Otero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (1992) 2959.
- [32] J.W. Beeckman, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 805.

- [33] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 169 (1998) 227.
[34] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 63.
[35] D.S. Wragg, D. Akporiaye, H.Fjellvag, *J. Catal.*, 279 (2011) 397.
[36] D.M. Marcus, W. Song, L.L. Ng, J.F. Haw, *Langmuir*, 18 (2002) 8386.
[37] B.P.C. Hereijgers, F. Bleken, M.H. Nilsen, S. Svelle, K. Lillerud, M. BjØrgen, B.M. Weckhuyen, Unnie Olsbye, *J. Catal.*, 264 (2009) 77.
[38] D. Mores, E. Stavitski, M.H.F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B.M. Weckhusen, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 11320.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense field of spherical particles. The particles vary in size and are arranged in a somewhat disordered, overlapping manner. The lighting creates highlights on the upper surfaces of the spheres, giving them a three-dimensional appearance. The background is dark, making the lighter-colored particles stand out.

**INFLUENCIA DEL
CONTENIDO DE SILICIO EN
EL GEL DE SÍNTESIS**

Capítulo 5

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SILICIO EN EL GEL DE SÍNTESIS

5.1. INTRODUCCIÓN

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

5.2.1.1. SAPO-34

5.2.1.2. SAPO-18

5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

5.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34 y AIPO-34

5.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18 y AIPO-18

5.2.2.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ²⁹Si

5.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

5.2.3.1. Experimentos con velocidad espacial alta

5.2.3.2. Experimentos con menor velocidad espacial

5.2.3.2.1. SAPO-34

5.2.3.2.2. SAPO-18

5.3. BIBLIOGRAFÍA

5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el estudio de materiales SAPO-34 y SAPO-18 preparados mediante el mismo procedimiento que en el capítulo anterior pero variando el contenido de silicio en el gel para tratar de obtener catalizadores con distinta acidez.

Como ya se ha comentado en la introducción, en los materiales silicoaluminofosfatos existen dos posibles mecanismos de incorporación de silicio en la red del aluminofosfato. Por una parte, puede tener lugar una sustitución de un átomo de fósforo por uno de silicio (mecanismo SM2) [1]. En este caso se genera una carga negativa en la estructura que puede ser compensada por un protón y por lo tanto se está introduciendo acidez en el material. La otra posibilidad es sustituir un aluminio y un fósforo por dos átomos de silicio (mecanismo SM3). En este caso no se genera ninguna carga. La sustitución aislada de un átomo de aluminio y uno de fósforo adyacentes en un AIPO por dos átomos de silicio generaría inevitablemente uniones Si-O-P. Sin embargo, esto no tiene lugar, ya que la formación del enlace Si-O-P es poco probable porque es un enlace muy débil. Una manera de evitar esta unión Si-O-P es si un número mayor de átomos de silicio están unidos entre sí a través de los oxígenos donde estos silicios están ocupando los sitios del aluminio y del fósforo en la estructura del AIPO. De esta manera se genera una región heterogénea denominada “islas de silicio” [2].

En la mayoría de los materiales SAPO, el silicio se incorpora de acuerdo a una combinación de los dos posibles mecanismos de sustitución. A partir de una determinada cantidad de silicio (menor que la cantidad de silicio estequiométrica para la sustitución de todos los átomos de fósforo por silicio mediante el mecanismo SM2) tienen lugar los dos tipos de mecanismos de sustitución simultáneamente y por lo tanto, comienzan a formarse zonas silíceas en la estructura [2]. Por lo tanto, la cantidad de silicio introducido en el gel va a influir en la cantidad final de silicio incorporado a la red a través de uno de los dos mecanismos posibles, proporcionando entonces una mayor o menor acidez en el material. Dependiendo de cuál de los dos mecanismos de sustitución sea el predominante, el tamaño y la concentración de las islas de Si será diferente [3-5]. Algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (con 4 átomos de Al en su segunda esfera de coordinación: Si(4Al)) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, Si(OAl)_n(OSi)_{4-n} [3].

De esta manera, el objetivo del estudio que se describe en este capítulo consiste en variar la cantidad de silicio en los materiales silicoaluminofosfato para encontrar cuál es la cantidad adecuada para la cual se obtienen mejores resultados en la reacción MTO.

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Para poder llevar a cabo los objetivos propuestos en esta parte del trabajo, se ha realizado una serie de síntesis en las que se ha variado la cantidad de silicio en el gel manteniendo constantes el resto de las variables. De esta manera se puede analizar de forma sistemática cómo influye este parámetro en las diversas propiedades fisicoquímicas de estos materiales como la distribución del silicio en la misma estructura, tamaño de cristal o actividad catalítica. Se han sintetizado materiales tipo SAPO-34 empleando como ADE hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), que como se ha visto en el capítulo anterior es el ADE con el cual se obtienen las propiedades fisicoquímicas que conducen a los mejores resultados en la reacción MTO, y materiales tipo SAPO-18. En ambos casos, se prepararon distintos geles de síntesis según el procedimiento descrito en el capítulo III (Sección 3.2.1.). con efectos comparativos, también se sintetizó el material sin silicio (AIPO) correspondiente de cada una de las estructuras.

5.2.1.1. SAPO-34

Los materiales SAPO-34 y AIPO-34 fueron sintetizados utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis empleadas se detallan en la Tabla 5.1.

5.2.1.2. SAPO-18

Los materiales SAPO-18 y AIPO-18 fueron sintetizados utilizando diisopropiletilamina (DPREt) como agente director de estructura. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis empleadas se detallan en la Tabla 5.2.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Tabla 5.1. Síntesis de SAPO-34 y AIPO-34. Características de los distintos experimentos.
Composición molar del gel: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{xSiO}_2:40\text{H}_2\text{O}:\text{yTEAOH}$.

Catalizador	x	y	pH gel	pH crist	Tiempo (días)	Producto	ρ sólido
S-TEAOH-5	0,6	1	6,8	7,3	5	CHA	19,8
S-TEAOH-5-0,8	0,8	1	5,5	6,7	5	CHA	26,9
S-TEAOH-5-0,4A	0,4	1	6,5	6,6	5	CHA+AFI	21,2
S-TEAOH-5-0,4B	0,4	1,5	6,8	7,1	5	CHA	20,1
AIPO-34-1A	0	1		6,9	1	Amorfo	20,2
AIPO-34-3A	0	1	6,4	7,0	3	Amorfo	18,9
AIPO-34-5A	0	1		7,3	5	Amorfo	27,0
AIPO-34-1B	0	1,5		7,3	1	CHA	4,1
AIPO-34-3B	0	1,5		7,6	3	CHA	4,0
AIPO-34-5B	0	1,5		7,5	5	CHA	7,4
AIPO-34-7B	0	1,5	7,5	7,7	7	CHA	6,6
AIPO-34-10B	0	1,5		7,7	10	CHA	8,5
AIPO-34-13B	0	1,5		7,7	13	CHA	9,3

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{crist} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Tabla 5.2. Síntesis de SAPO-18 y AIPO-18. Características de los distintos experimentos.
Composición molar del gel: $\text{Al}_2\text{O}_3:0,9\text{P}_2\text{O}_5:\text{xSiO}_2:25\text{H}_2\text{O}:1,6\text{DPREt}$.

Catalizador	x	pH gel	pH crist	Tiempo (días)	Producto	ρ sólido
S-18-160B-6	0,6	8,6	9,3	6	AEI	49,7
S-18-160B-6-0,4	0,4	7,7	9,0	6	AEI	26,5
AIPO-18-6	0	8,2	8,9	6	AEI	25,7

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{crist} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

5.2.2.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SAPO-34 y AIPO-34

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a los distintos tiempos de cristalización y composiciones de gel indicados en la Tabla 5.1 se presentan en las Figuras 5.1 y 5.2. En la Figura 5.1 se observa que cuando se utiliza la misma proporción de TEAOH utilizada para la síntesis de SAPO-34 (relación TEAOH/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$) los sólidos obtenidos son fundamentalmente amorfos. Para obtener el material AIPO-

34 (sin contenido de silicio) es necesario aumentar la proporción de ADE (TEAOH) de 1 a 1,5. En estas nuevas condiciones sí que cristaliza la fase CHA [6], como se observa en los difractogramas mostrados en la Figura 5.2, aunque a tiempos cortos de cristalización, el material no es muy cristalino y aparece con gran cantidad de amorfo. Al cabo de 7 días, se obtiene la máxima cristalinidad ya que a partir de ese momento aunque se aumente el tiempo de cristalización, la cristalinidad de la muestra no aumenta.

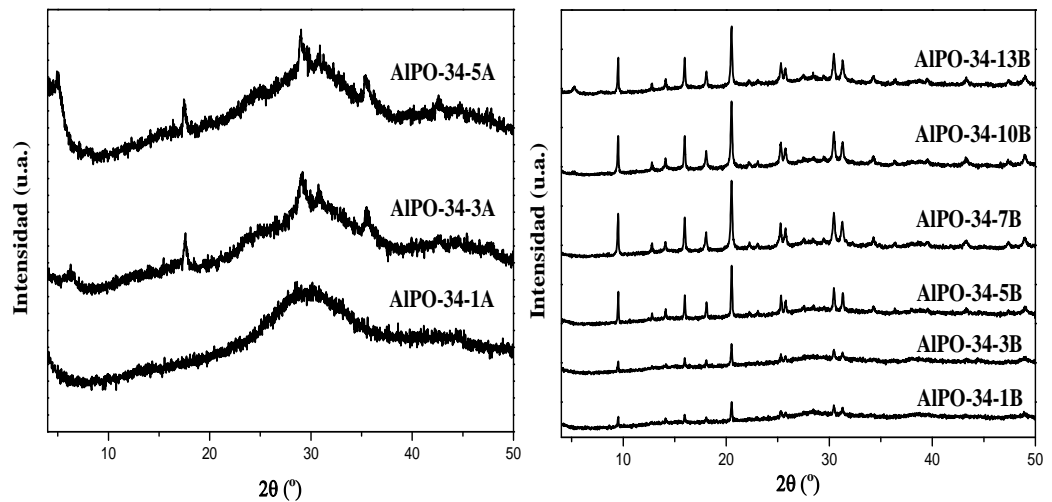


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de AIPO-34 (Tabla 5.1).

En la Figura 5.2 se presentan los difractogramas de rayos X de los distintos materiales con estructura CHA [6] con diferente contenido de silicio (0-0,8). Cabe destacar que cuando se utiliza una cantidad de silicio de 0,4 también es necesario añadir una cantidad mayor de ADE (TEAOH) para obtener la fase pura (S-TEAOH-5-0,4B) ya que al emplear menor cantidad aparece con impurezas de fase AFI. En la Figura se puede apreciar que existen algunas diferencias en la anchura de los picos. En particular, la muestra AIPO-34-7B presenta reflexiones menos intensas pero más estrechas y mejor definidas. Este hecho sugiere que la muestra preparada sin silicio pueda presentar un tamaño de cristal significativamente mayor que el resto.

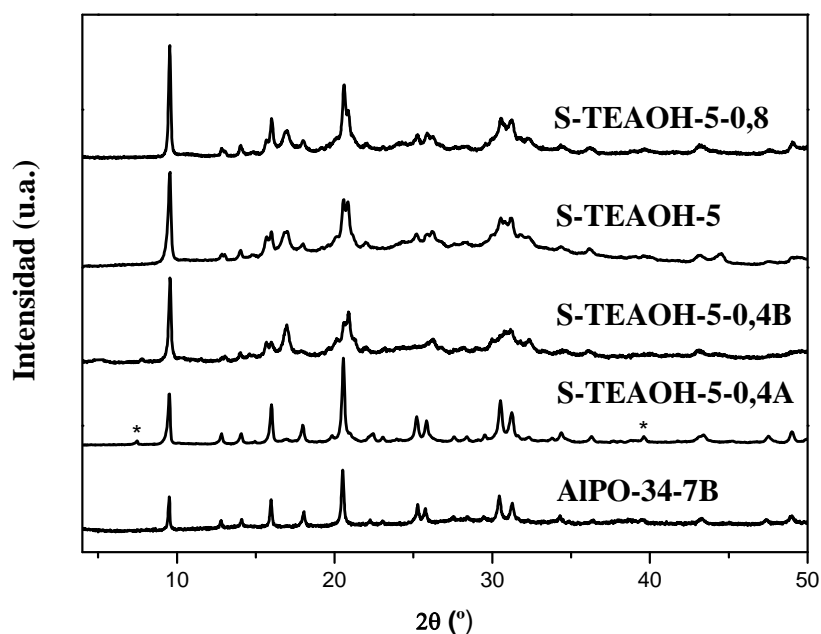


Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar con estructura CHA. Se señalan con un asterisco (*) algunos picos característicos de la fase AFI.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 5.3). Se encontró una influencia notable en el tamaño de los cristales que poseen estructura CHA obtenidos en función de la cantidad de silicio. En las micrografías se puede apreciar como a medida que aumenta el contenido de silicio, las muestras presentan menor tamaño de cristal. Así por ejemplo, la muestra AIPO-34-7B (muestra sin silicio) está formada por cristales cúbicos de alrededor de 2 μm . Al añadir la menor cantidad de silicio (0,4 en la composición molar del gel, muestra S-TEAOH-5-0,4B) se obtienen cristales también cúbicos pero ligeramente más pequeños, en torno a 1 μm . Al aumentar el contenido de silicio en el gel a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ se reduce el tamaño de cristal, pero a mayor contenido de silicio ya no se aprecian grandes diferencias, y se observa que las muestras S-TEAOH-5 y S-TEAOH-5-0,8 están formadas por pequeñas placas con tamaños alrededor de 0,5 x 0,3 μm .

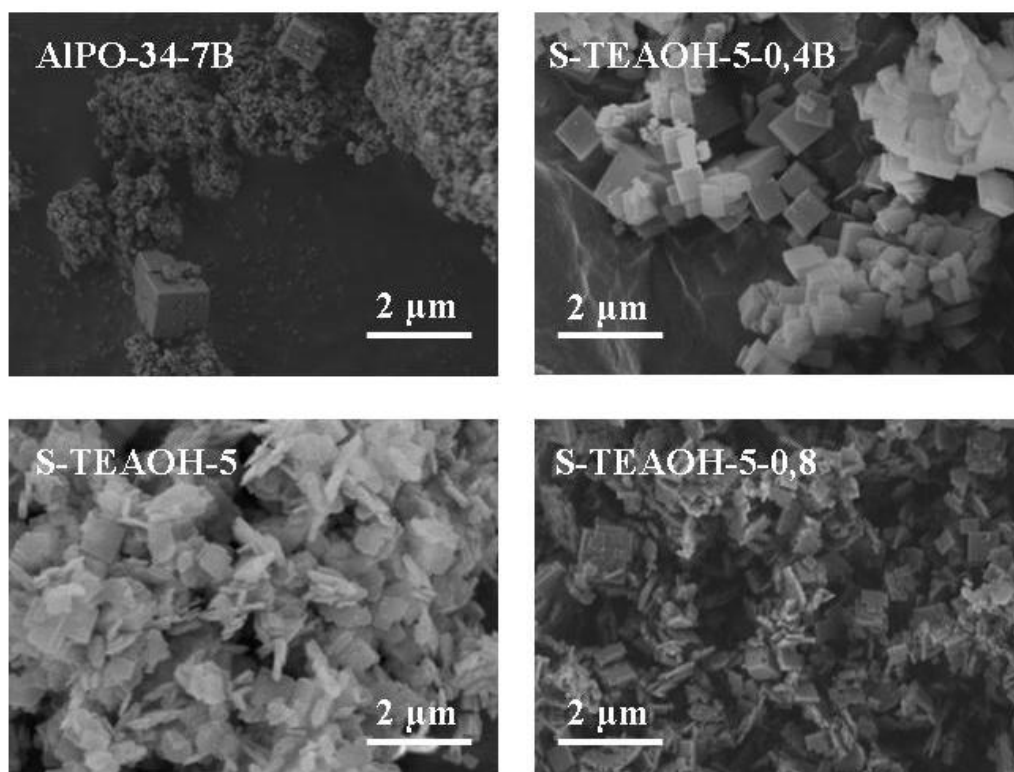


Figura 5.3. Micrografías SEM de las muestras con estructura CHA.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las distintas muestras estudiadas se presentan en la Figura 5.4. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 250°C, es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 250 y 550°C. Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 550°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34. En la tabla 5.3 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso.

En la Figura 5.4 se aprecia que los perfiles de ATG de las muestras S-TEAOH-5 y S-TEAOH-5-0,8 son muy parecidos observándose dos pérdidas diferenciadas a temperaturas en torno a 350 y 475°C. De hecho la cantidad de orgánico ocluido en estas muestras, calculado a partir de los resultados de análisis termogravimétricos (pérdida total de peso a temperatura superior a 250°C) y de análisis elemental (Tablas 5.3 y 5.4, respectivamente) es prácticamente la misma. Sin embargo, con las otras muestras no

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

ocurre lo mismo y se observan perfiles de pérdida de peso claramente distintos, como se deduce del DTG. La muestra S-TEAOH-5-0,4B presenta una gran pérdida de peso. La cantidad de orgánico que pierde a partir de 300°C es del orden de las muestras anteriores, ya que corresponde con la cantidad de TEAOH que se encuentra ocluida en el interior de la estructura, observándose también dos procesos diferenciados alrededor de 300 y 475°C como en el caso de las dos muestras anteriores. Las pérdidas de peso que tienen lugar antes de 300°C deben corresponder al agua adsorbida y a especies de TEAOH fisisorbido en la muestra y que, por tanto, debe desprenderse a temperaturas más bajas. El hecho de que se observen más picos en el DTG puede ser debido al lugar que ocupan esas moléculas en el interior de la estructura. En la muestra AIPO-34-7B ocurre algo similar: el TEAOH fisisorbido se desprende a temperaturas inferiores a 250°C y hay únicamente un resto de orgánico que se desprende a temperatura mayor (aproximadamente 525°C) que podría ser TEAOH ocluido en las cavidades de la estructura CHA. La cantidad de orgánico incorporado es mucho menor ya que esta muestra no contiene silicio y entonces el TEAOH tiene menos afinidad por incorporarse en la red ya que no tiene que compensar la carga creada por la introducción del silicio al material AIPO.

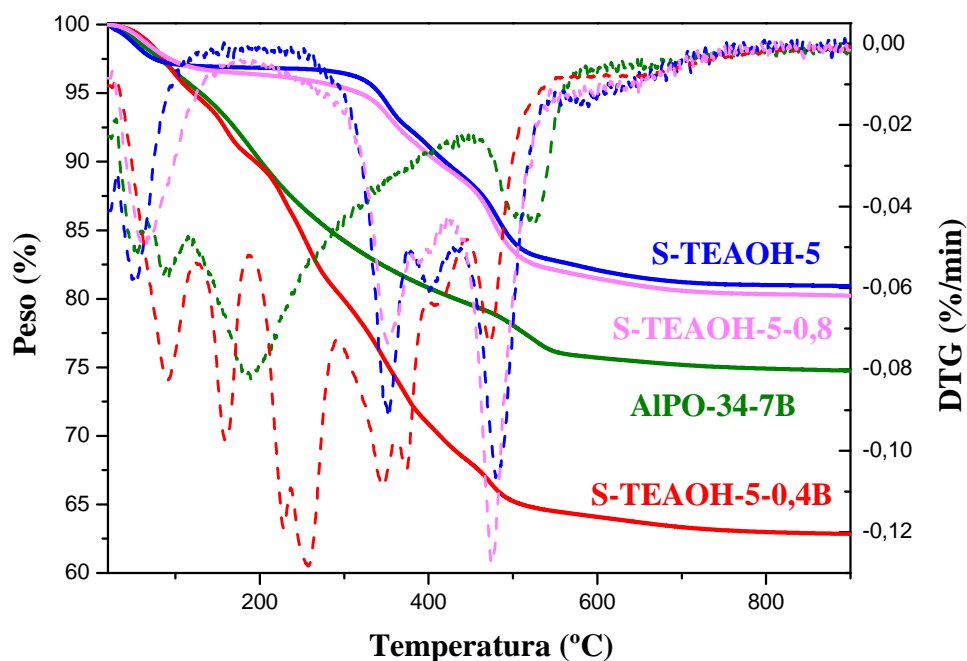


Figura 5.4. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Tabla 5.3. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			Contenido orgánico (%)
	I (T < 250°C)	III (250 < T < 550°C)	IV (T > 550°C)	
AIPO-34-7B	16,6	8,14	1,01	9,15
S-TEAOH-5-0,4B	19,7	15,80	1,58	17,38
S-TEAOH-5	3,12	14,16	1,80	15,96
S-TEAOH-5-0,8	3,58	14,43	1,74	16,17

Como ya se ha comentado, si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 5.4), se observa una buena correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los sólidos sintetizados con diferente contenido de silicio (Tabla 5.4) también confirma que el ADE empleado (TEAOH) es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorporan íntegramente en el interior de los canales del SAPO-34, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre.

A partir de los resultados de análisis elemental, presentados en la Tabla 5.4, es posible calcular el empaquetamiento de las moléculas de ADE en el interior de la estructura CHA. Para las muestras S-TEAOH-5 y S-TEAOH-5-0,8 tiene lugar la incorporación de una molécula de ADE por celda unidad, que es lo que corresponde con este ADE para esta estructura. Sin embargo, la muestra S-TEAOH-5-0,4B incorpora 2 moléculas de ADE por caja. Esta proporción tan alta indica que esta muestra contiene gran cantidad de ADE fisisorbido en la superficie externa, ya que en la caja de la chabacita no pueden acomodarse dos cationes tetraetilamonio.

Tabla 5.4. Análisis químico de las distintas muestras.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
AIPO-34-7B	4,47	2,99	0,70	7,5	8	8,16	0,49
S-TEAOH-5-0,4B	17,84	4,96	2,82	7,4	8	25,62	2,03
S-TEAOH-5	9,77	2,60	1,55	7,4	8	13,92	1,00
S-TEAOH-5-0,8	9,59	2,54	1,60	7,0	8	13,73	1,04

La muestra de AIPO-34, a pesar de no tener deficiencia de carga también incorpora una cierta cantidad de TEOAH, que como se comentó antes, está ocluida en la estructura y no compensa carga.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los materiales sintetizados en el capítulo anterior, las muestras se calcinaron a 550°C.

En la Figura 5.5 se comparan los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, las estructuras de los materiales SAPO-34 y AIPO-34 resisten el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

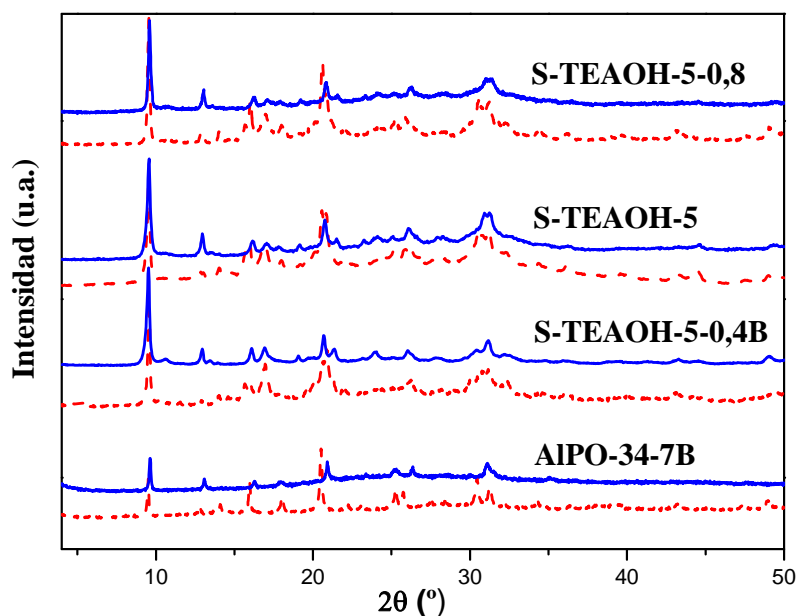


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de muestras antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 5.6). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. Únicamente se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200°C, debida a la eliminación de agua adsorbida. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos –OH, típica de este tipo de materiales.

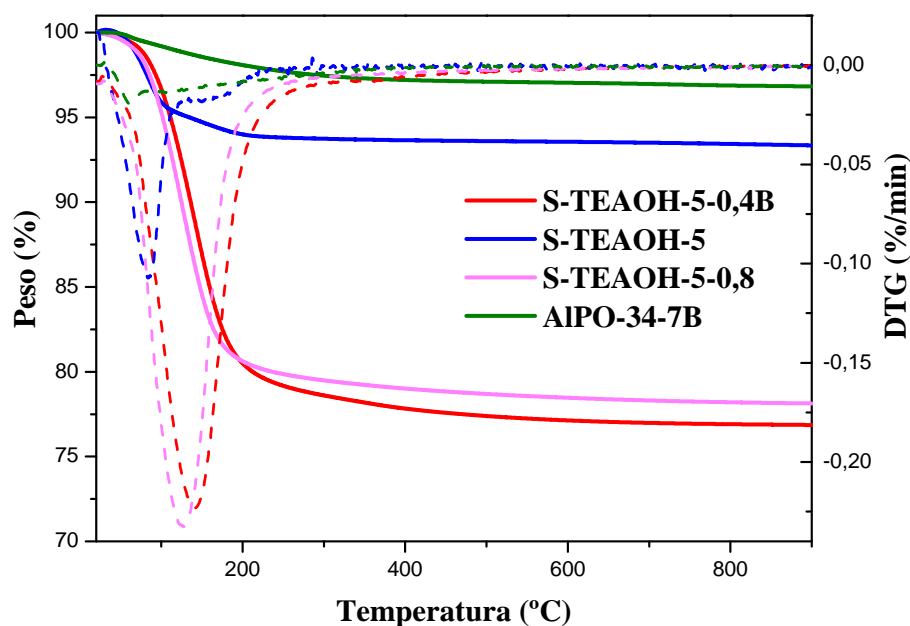


Figura 5.6. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 5.7) [7]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 5.5. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se puede observar que en general, los valores de áreas superficiales disminuyen cuanto menor es el contenido de silicio, llegando a ser de $52 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra sin silicio. El volumen de poro sigue la misma tendencia, disminuye cuanto menor es el contenido de silicio. La relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ disminuye a medida que disminuye el contenido de silicio llegando a ser prácticamente cero en el caso de la muestra AIPO-34-7B, en la cual tanto la cantidad de área como volumen microporoso es casi inexistente. Estos valores tan bajos obtenidos para la muestra AIPO-34-7B parecen indicar que gran parte de la porosidad intracristalina (microporos) no es accesible al nitrógeno, lo que no se puede explicar únicamente en base a los resultados obtenidos por rayos X.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Tabla 5.5. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
S-TEAOH-5-0,8	545	483	62	0,44	0,20	0,24	0,45
S-TEAOH-5	652	608	44	0,55	0,26	0,29	0,47
S-TEAOH5-0,4B	424	384	40	0,41	0,16	0,25	0,39
S-AIPO-34-7B	52	7	45	0,20	0,01	0,19	0,05

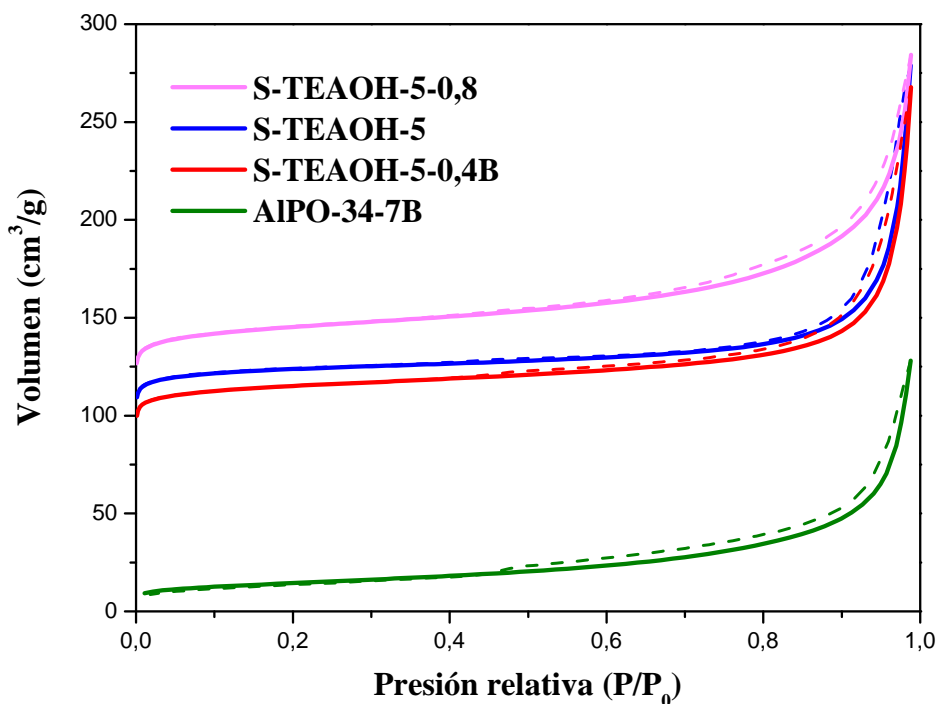


Figura 5.7. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 5.6. En todos los casos, la relación Si/(Al+P) es ligeramente superior a la del gel de partida, siendo la incorporación de silicio mayor cuanto menor es el contenido de silicio. Se observa que cuando la cantidad de silicio en el gel es más baja (S-TEAOH-0,4B) el silicio parece que va a ocupar las posiciones de fósforo y por eso disminuye la cantidad de fósforo en la composición molar. A medida que se aumenta la cantidad de silicio, también empieza a disminuir la cantidad de aluminio debido a que también tienen lugar la incorporación de silicio a sitios de aluminio. Esto se analizará más detalladamente a través de los espectros de ²⁹Si-RMN.

Tabla 5.6. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-TEAOH-5-0,8	Si _{0,22} Al _{0,42} P _{0,36} O ₂	0,20	0,28	1,29
S-TEAOH-5	Si _{0,17} Al _{0,43} P _{0,40} O ₂	0,15	0,20	1,31
S-TEAOH-0,4B	Si _{0,13} Al _{0,50} P _{0,37} O ₂	0,10	0,15	1,44
AIPO-34-7B	Al _{0,55} P _{0,45} O ₂	0	0,00	-

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

5.2.2.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SAPO-18 Y AIPO-18

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos con diferentes cantidades de silicio (Tabla 5.2) se presentan en la Figura 5.8. Como se puede apreciar, en todos los casos estudiados se obtiene la fase deseada (AEI) pura [8]. No existen grandes diferencias entre los patrones de difracción de las diferentes muestras, salvo que la muestra AIPO-18-6 es un poco menos cristalina que las demás.

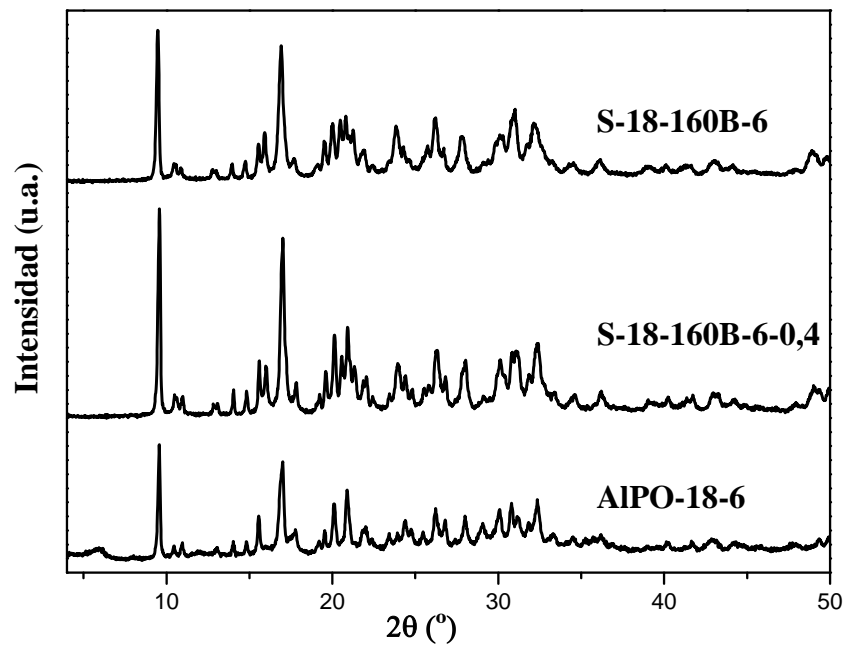


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos (Tabla 5.2).

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

La morfología de las muestras que contienen silicio se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 5.9). En las micrografías se observa, a diferencia de los materiales SAPO-34 comentados anteriormente, que la cantidad de silicio no afecta notablemente al tamaño cristalino. Ambas muestras están formadas por aglomerados de pequeñas placas con tamaño de cristal promedio alrededor de $0,4 \times 0,3 \mu\text{m}$.

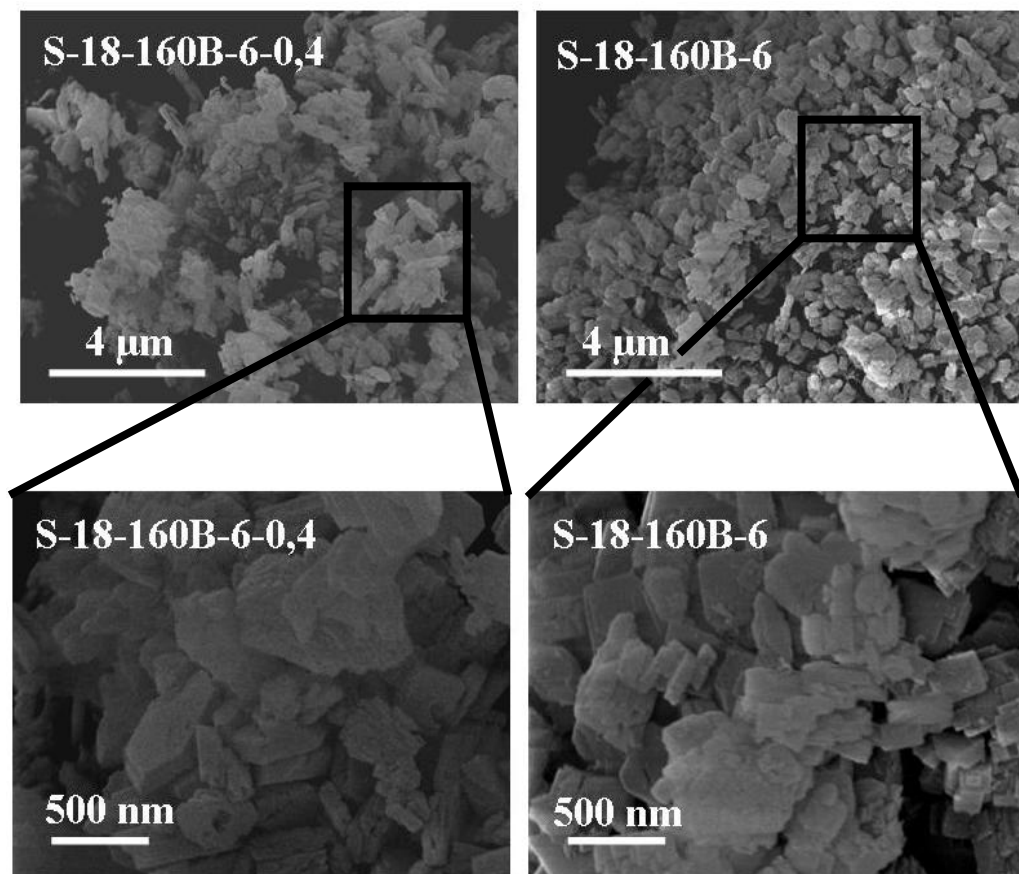


Figura 5.9. Micrografías SEM de las muestras SAPO-18.

Al igual que para los materiales SAPO-34, se realizó análisis termogravimétrico de las muestras AEI sintetizadas para verificar la incorporación del ADE en la estructura. El perfil de TGA de las muestras se presenta en la Figura 5.10. En este caso se observan las mismas etapas de pérdida de peso que en los materiales tipo SAPO-34, con la diferencia de que en torno a 200°C hay una significativa contribución que en dichas muestras no aparece. Como ya se comentó en el capítulo anterior, esto puede ser atribuido a que parte del aluminio de la red se encuentra coordinado octaédricamente a

cuatro átomos de oxígeno, unidos a cuatro átomos de fósforo, y a dos grupos hidroxilo, que se pierden en forma de agua a temperatura superior a la del agua fisisorbida en los canales del material. Este hecho ya ha sido descrito para otros silicoaluminofosfatos [9]. Se observa que los perfiles de las tres muestras son bastante parecidos. La principal diferencia entre ellos es que la muestra AIPO-18-6 pierde más cantidad de orgánico a temperaturas ligeramente más bajas que en los otros casos. Esto es debido a que esta muestra al no tener silicio, la red inorgánica no presenta carga y el ADE ocluido en el interior de la estructura se encuentra unido mediante fuerzas más débiles, y por eso el orgánico se pierde a menor temperatura.

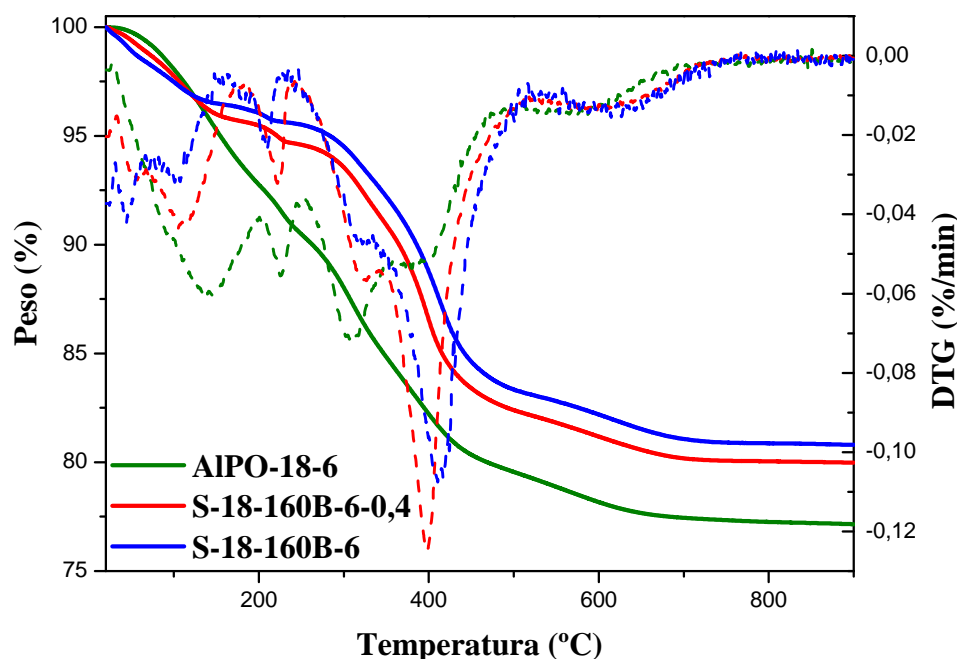


Figura 5.10 Análisis termogravimétrico de las muestras sin calcinar. En línea continua se ha representado el % en peso y en línea discontinua su primera derivada (DTG).

En la Tabla 5.7 se detallan las pérdidas de peso de las distintas muestras. Se observa que la cantidad de orgánico ocluido en las dos muestras SAPO-18 es bastante parecida, lo cual nos indica que la cantidad de silicio que se incorpora a la red creando carga debe ser similar en las dos muestras (como se verá mediante RMN de ^{29}Si).

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Tabla 5.7. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido orgánico (%)
	I (T < 150°C)	II (150 < T < 225°C)	III (225 < T < 525°C)	IV (T > 525°C)	
AIPO-18-6	7,30	2,33	10,76	2,46	13,22
S-18-160B-6-0,4	4,33	1,00	12,39	2,28	14,67
S-18-160B-6	3,59	0,79	12,61	2,28	14,89

Si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 5.8), se observa una buena correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los sólidos sintetizados con distintas cantidades de silicio (Tabla 5.8) confirma que el ADE empleado es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorpora íntegramente en el interior de los canales del SAPO-18, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre (8).

A partir de los resultados del análisis elemental, presentados en la Tabla 5.8, se puede calcular el empaquetamiento de las moléculas de ADE en el interior de la estructura AEI. Se observa que la cantidad de ADE/caja aumenta con la presencia de silicio, pasando de una relación 0,78 para la muestra AIPO-18 a 0,99 para la muestra S-18-160B-6. En el caso de los dos materiales SAPO-18 se obtienen valores muy similares para la cantidad de catión amonio incorporado.

Tabla 5.8. Análisis químico de las distintas muestras.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
AIPO-18	8,53	3,03	1,30	7,7	8	12,86	0,78
S-18-160B-6-0,4	9,58	2,73	1,51	7,4	8	13,82	0,93
S-18-160B-6	9,82	2,63	1,61	7,1	8	14,06	0,99

Como ya se comentó anteriormente, para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los materiales tipo SAPO-34 descritos anteriormente, las muestras se calcinaron a 550°C. En la Figura 5.11 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas comparados con los de las muestras originales. Se puede apreciar que los picos característicos de esta estructura se mantienen, aunque se observan algunos cambios en las intensidades relativas. Como se comentó en el capítulo anterior, esto puede atribuirse a que la estructura SAPO-18 es

muy flexible y las dimensiones de la celda unidad sufren cambios considerables al pasar de la forma recién preparada a la calcinada y estos cambios se ven reflejados en los patrones de difracción [10, 11].

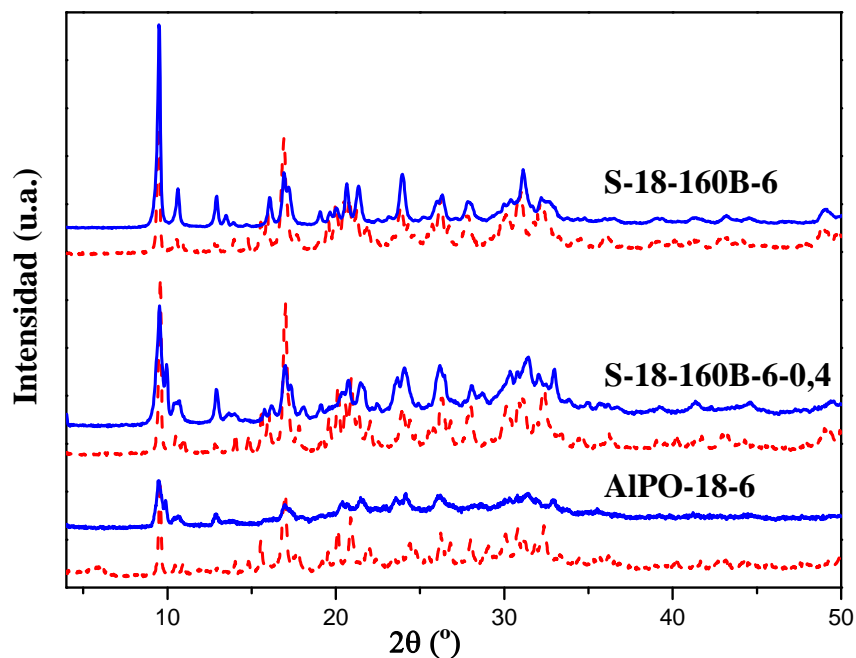


Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de muestras antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

Al igual que para los materiales SAPO-34, se realizó el análisis termogravimétrico para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura (Figura 5.12). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos $-OH$, típica de este tipo de materiales.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

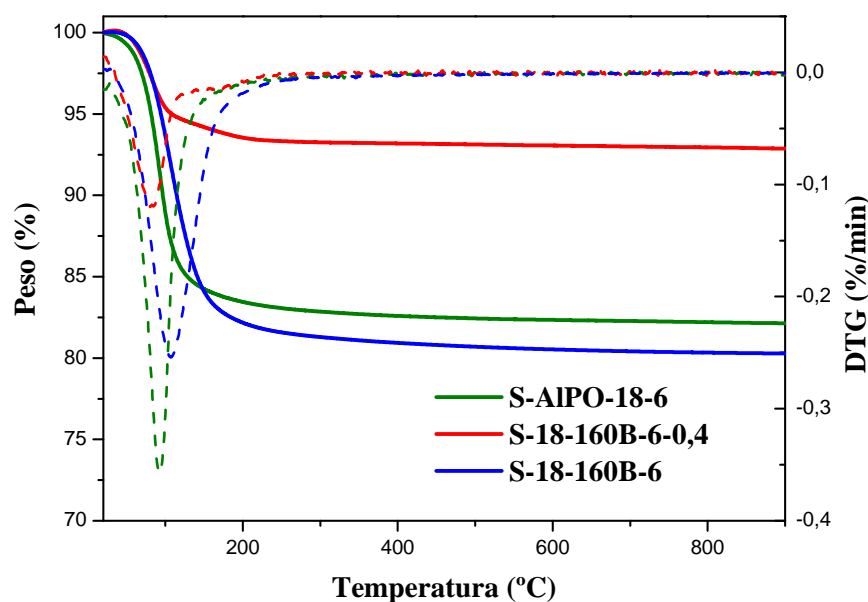


Figura 5.12. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

A continuación, los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 5.13) [7]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 5.9. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se puede observar que en general, al igual que ocurría con las materiales SAPO-34, los valores de áreas superficiales disminuyen cuanto menor es el contenido de silicio.

Tabla 5.9. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
AIPO-18	367	313	54	0,34	0,13	0,21	0,38
S-18-160B-6-0,4	380	358	22	0,44	0,15	0,29	0,34
S-18-160B-6	393	378	15	0,38	0,16	0,22	0,42

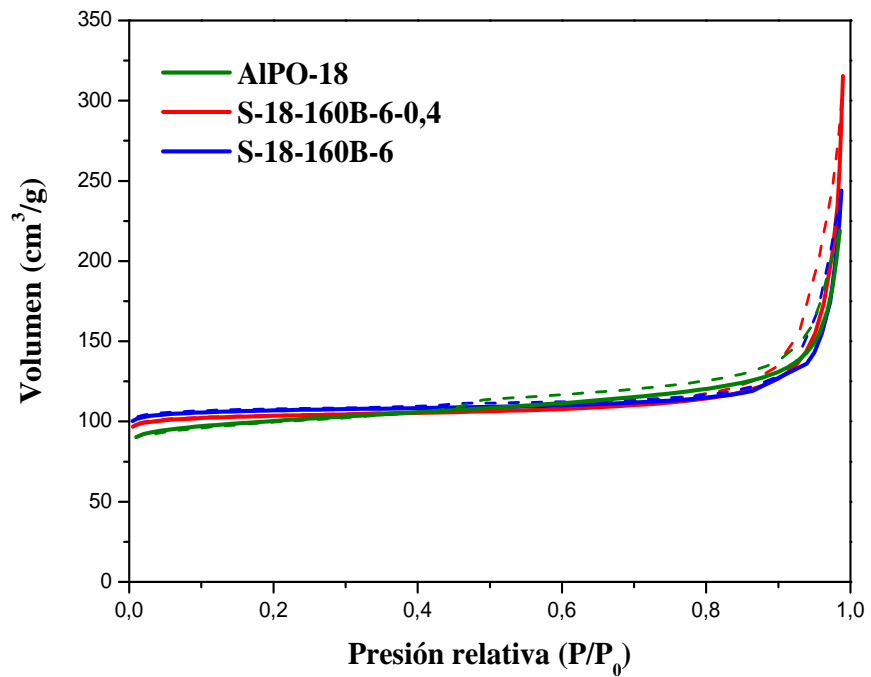


Figura 5.13. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 5.10. En los dos casos, la relación Si/(Al+P) es ligeramente superior a la del gel de partida, siendo la incorporación de silicio similar en las dos muestras. Se observa que en estas muestras tanto la cantidad de Al como de P disminuye respecto al AIPO.

Tabla 5.10. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
AIPO-18	Al _{0,52} P _{0,48} O ₂	0	0	-
S-18-160B-6-0,4	Si _{0,11} Al _{0,45} P _{0,44} O ₂	0,11	0,12	1,15
S-18-160B-6	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,16	0,19	1,17

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

5.2.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ^{29}Si

La Resonancia Magnética Nuclear de silicio ^{29}Si -CP/MAS RMN permite conocer la distribución de los átomos de Si en las estructuras de CHA y AEI y de esta forma estimar cualitativamente la población relativa de los diferentes entornos químicos en función del contenido en silicio de las muestras. En la Figura 5.14 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las distintas muestras de SAPO-34 calcinadas. En ella se puede observar una banda ancha entre -80 y -120 ppm para las tres muestras, que está formada por distintas señales atribuidas a los distintos entornos Si(nAl), como están señalados en la Figura. Es importante destacar que en todas las muestras la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos SM2 (sustitución de fósforo por silicio en la red del aluminofosfato) y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si). Debido a esta combinación de ambos mecanismos de incorporación de silicio se pueden observar distintas señales a -89, -94, -100, -106 y -110 ppm que corresponden a los entornos de silicio Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) y Si(0Al), respectivamente. La distribución de estos diferentes entornos en las muestras es bastante parecida.

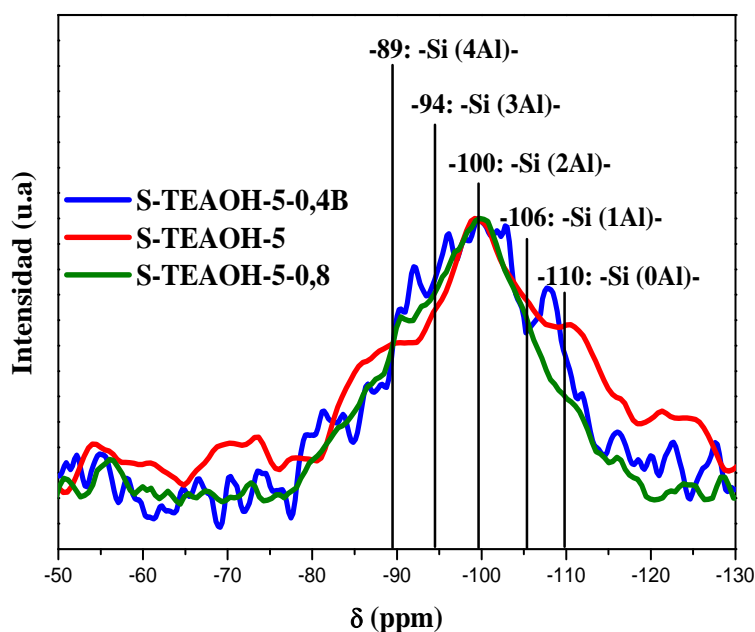


Figura 5.14. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-34 calcinadas.

En la Figura 5.15 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las muestras del material SAPO-18. En los dos casos, al igual que en el caso del SAPO-

34, se observa una banda ancha en el rango -70 a -120 ppm, constituida por distintas señales a -89, -94, -99, -105 y -110 ppm, que corresponden a Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente.

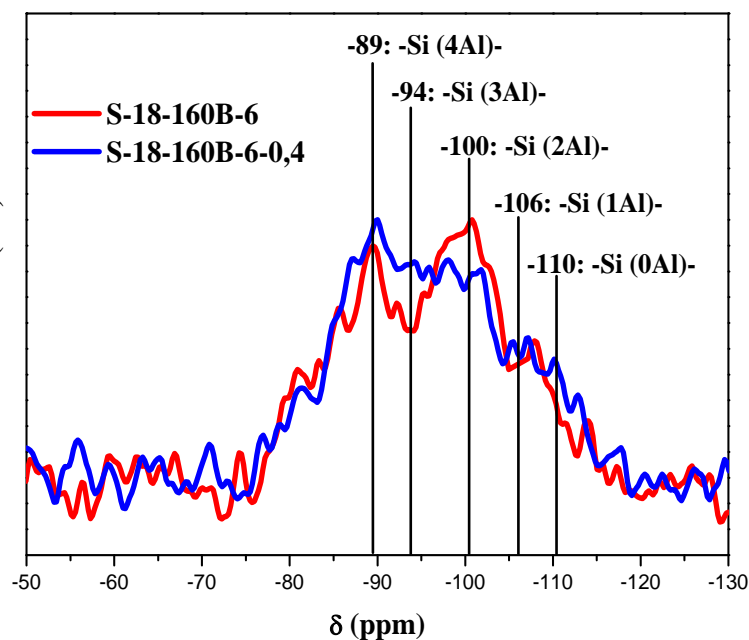


Figura 5.15. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-18 calcinadas.

Como se ha comentado anteriormente, cuando la cantidad de silicio incorporada a la red AlPO es baja, los átomos de silicio se encuentran en un único entorno, Si(4Al), como resultado de la sustitución de fósforo por silicio en la red del aluminofosfato (mecanismo SM2) [1]. Sin embargo, si el contenido de silicio es mayor, se obtienen distintos entornos de silicio Si(nAl) donde n varía entre 0 y 4. Por eso, en la Figura 5.15 se observa que ambas muestras presentan similar proporción de silicio en entornos Si(4Al), lo cual es lógico ya que con ambas muestras se incorpora prácticamente la misma cantidad de orgánico a la red (como se ha visto mediante análisis termogravimétrico y análisis químico elemental de HCN). Como la muestra S-18-160B-6 contiene más silicio, éste se va a incorporar a la red como entornos intermedios, de ahí la banda tan intensa obtenida entorno a -100 ppm, correspondiente al entorno Si(2Al). En ambas muestras se observa una pequeña señal a -110 ppm. Esta señal es debida a la presencia de entornos de Si(0Al) –o, lo que es lo mismo Si(4Si)– e indica la formación de las denominadas “islas de silicio”, zonas del cristal en el que todos los átomos tetraédricos son silicios. La cantidad de islas de silicio en ambas muestras es bastante pequeña.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

Como se ha comentado ya en varias ocasiones, algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados ($\text{Si}(4\text{Al})$) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si , $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ [3]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 5.15, cabría esperar que la muestra S-18-160B-6 presente centros ácidos con una fortaleza ácida ligeramente mayor que la muestra S-18-160B-6-0,4, debido a la mayor presencia relativa de este tipo de entornos en esta muestra.

5.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se ha estudiado el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados para ver cómo influye la cantidad de silicio en las muestras en la actividad y selectividad en el proceso MTO.

5.2.3.1. EXPERIMENTOS CON VELOCIDAD ESPACIAL ALTA

Inicialmente se realizó un estudio de las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en la reacción MTO empleando un reactor de vidrio de 10 mm de diámetro interno que, con el montaje experimental disponible, permitía conseguir una velocidad espacial (WHSV) mínima de $14,22 \text{ h}^{-1}$. Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo, según el procedimiento descrito en el apartado experimental, a 450°C , obteniéndose a tiempos cortos de reacción selectividades entre 85-90% de olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-) para conversiones de metanol cercanas al 100%. En la Tabla 5.11 se presentan los resultados obtenidos en la reacción.

Uno de los problemas principales que presentan estos catalizadores en el proceso MTO es su rápida desactivación. Y así se comprueba para casi todos los catalizadores estudiados en estas condiciones. En los materiales SAPO-34, a los cinco minutos de reacción, se obtienen conversiones de metanol y selectividades a olefinas ligeras altas para los catalizadores (en torno al 90%). Se aprecian algunas diferencias entre los distintos catalizadores ya que la muestra S-TEAOH-5 es la más activa presentando una conversión de metanol del 99,2% mientras que en las otras muestras no se llega al 90%. Sin embargo, tras 120 minutos de reacción, el comportamiento de los catalizadores es bastante diferente. La conversión de metanol disminuye drásticamente en la muestra con menor contenido de silicio (S-TEAOH-5-0,4B) mientras que en las otras muestras se mantiene alrededor del 65%. La selectividad a los distintos productos de reacción también es diferente. Mientras que para las muestras S-

TEAOH-5-0,4B y S-TEAOH-5 se obtienen cantidades similares de olefinas ligeras, entre 17 y 19%, para la muestra S-TEAOH-5-0,8 sólo se observa alrededor del 6%, ya que se producen grandes cantidades de dimetil éter.

Tabla 5.11. Resultados de la reacción MTO en función del tiempo de reacción.
WHSV= 14,22 h⁻¹, T= 450°C, 0,5 g de catalizador.

Muestra	Conversión de metanol			Selectividad Olefinas C2-C4			Selectividad DME		
	5	60	120	5	60	120	5	60	120
	min.	min.	min.	min.	min.	min.	min.	min.	min.
S-TEAOH-5-0,4B	80,1	46,9	38,0	85,7	28,3	16,7	11,5	69,9	81,8
S-TEAOH-5	99,2	80,8	67,7	86,3	47,1	19,4	0,1	49,7	78,8
S-TEAOH-5-0,8	87,1	75,7	66,6	94,4	30,1	6,32	0,9	68,1	92,5
S-18-160B-6-0,4	95,6	79,0	70,0	88,2	37,3	9,5	3,1	60,5	89,1
S-18-160B-6	100	86,8	65,8	96,9	54,5	16,9	0,5	42,5	81,4

En el caso de los materiales SAPO-18 el comportamiento catalítico es parecido al de los materiales SAPO-34. Se obtienen conversiones de metanol ligeramente superiores durante toda la reacción para la muestra que posee mayor contenido de silicio (S-18-160B-6) obteniéndose cantidades considerablemente más elevadas de olefinas ligeras para esta muestra. Esto es debido a que la muestra S-18-160B-6 presenta mayor superficie externa y mayor volumen de poro, lo que podría justificar la menor desactivación de sus centros activos ya que se facilita la accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros ácidos y por consiguiente se retarda su desactivación. Por otra parte, esta muestra también es la que presenta mayor cantidad de centros ácidos de mayor fortaleza (²⁹Si CP/MAS RMN). Y estos centros más fuertes son los principales responsables de las reacciones de transformación del dimetil éter a las olefinas de cadena corta. De esta forma, la combinación de menor desactivación por mejor accesibilidad y la mayor fuerza de los centros activos de la muestra de S-18-160B-6 podrían justificar su mejor comportamiento catalítico.

5.2.3.2. EXPERIMENTOS CON MENOR VELOCIDAD ESPACIAL

Como ya se comentó en el capítulo 4, con el fin de hacer más notorias las diferencias de estabilidad entre los diferentes catalizadores, se modificó el reactor de vidrio para poder trabajar con velocidades espaciales hasta un orden de magnitud menor (hasta 1,2 h⁻¹).

5.2.3.2.1. SAPO-34

Con esta configuración, se llevaron a cabo experimentos catalíticos con menor velocidad espacial ($1,2 \text{ h}^{-1}$) a 400 y 450°C . Los resultados de la conversión y la selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 se presentan en la Figura 5.16. La muestra AIPO-34-7B, que no contiene nada de silicio, presenta una conversión muy baja ya que es un material muy poco ácido (la poca acidez que puede tener es debido a los defectos estructurales) con un gran tamaño cristalino y poca área superficial, propiedades que no favorecen su actividad catalítica. Además, en la Figura se puede observar como las dos muestras preparadas con mayor cantidad de silicio presentan una estabilidad en la reacción MTO bastante parecida y siempre superior que la muestra S-TEAOH-5-0,4B en las dos temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico de esta muestra sea peor se debe a que posee un tamaño de cristal mayor y por lo tanto, el tiempo de residencia de los hidrocarburos es alto debido al largo camino de difusión. En este caso, los compuestos aromáticos no pueden escapar de los poros del catalizador y rápidamente tienen lugar polimerizaciones sucesivas debido al mayor tiempo de residencia.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C . Para las muestras S-TEAOH-5 y S-TEAOH-5-0,8, durante las 4 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 5 horas, y en el caso de 400°C hasta las 7 horas de reacción la conversión no decae. Como se ha comentado anteriormente, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos.

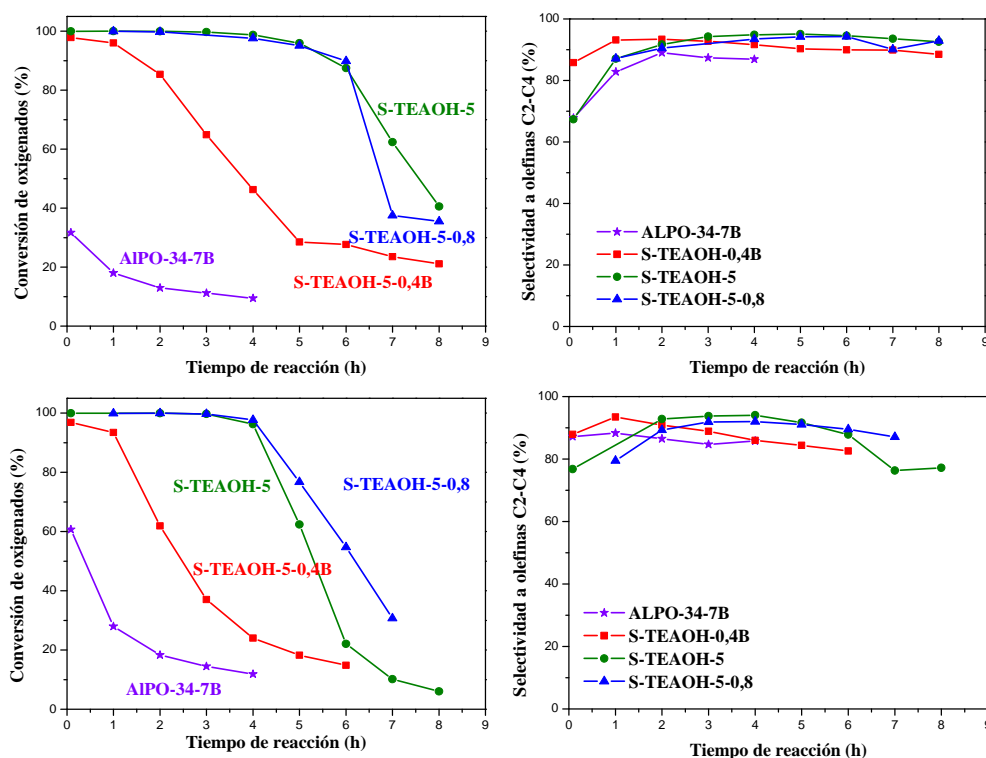


Figura 5.16. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400°C (parte superior) y 450°C (parte inferior) para los catalizadores con estructura CHA.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está un poco influenciada por la temperatura de reacción (Figura 5.16). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 450°C disminuyen ligeramente a tiempos largos de reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a esta temperatura, ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y compuestos aromáticos.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19 para los distintos catalizadores. La relación $C_2^= / C_3^=$ (Figura 5.17) aumenta significativamente al pasar de 400 a 450°C. Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

transforman en etileno [12, 13]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción (Figura 5.19), como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. La relación $C_2^=/C_3^=$ (Figura 5.17) es siempre superior para la muestra S-TEAOH-5 e inferior para la muestra S-TEAOH-5-0,4B. En un caso intermedio se encuentra la muestra S-TEAOH-5-0,8. Esto puede ser debido a que la muestra S-TEAOH-5 es la que presenta mayor cantidad de centros ácidos fuertes que favorecen las reacciones de craqueo de compuestos pesados a olefinas más ligeras, produciéndose entonces mayores cantidades de etileno que propileno. Mientras que la muestra S-TEAOH-5-0,4B es la que tiene menor contenido de centros ácidos fuertes y presenta una relación Etileno/Propileno inferior a las dos temperaturas estudiadas. En general, a ambas temperaturas, la cantidad de compuestos aromáticos y metano a tiempos largos (que es cuando el catalizador está prácticamente desactivado) es mayor para la muestra S-TEAOH-5-0,4B. Además este catalizador muestra una gran tendencia durante toda la reacción a producir mayor cantidad de olefinas ligeras más pesadas (propileno y olefinas $C_4^=$), además de C_5-C_7 , mientras que con las muestras S-TEAOH-5 y S-TEAOH-5-0,8 se obtienen mayores cantidades de etileno.

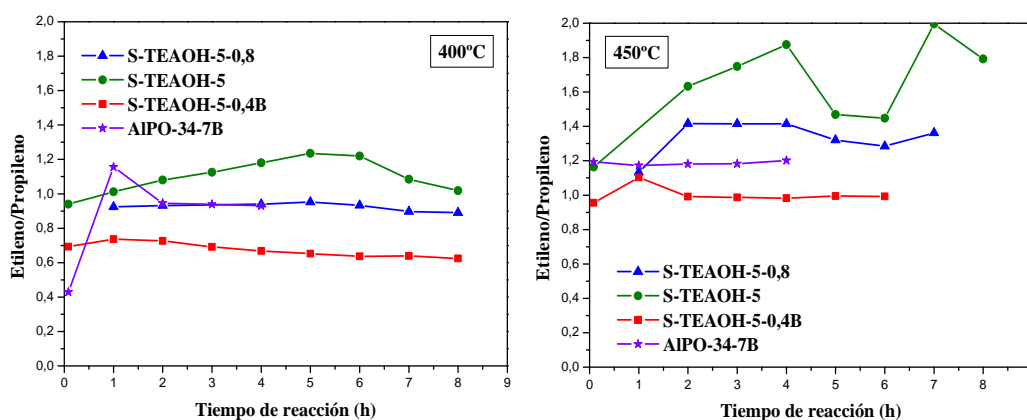


Figura 5.17. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los catalizadores con estructura CHA.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

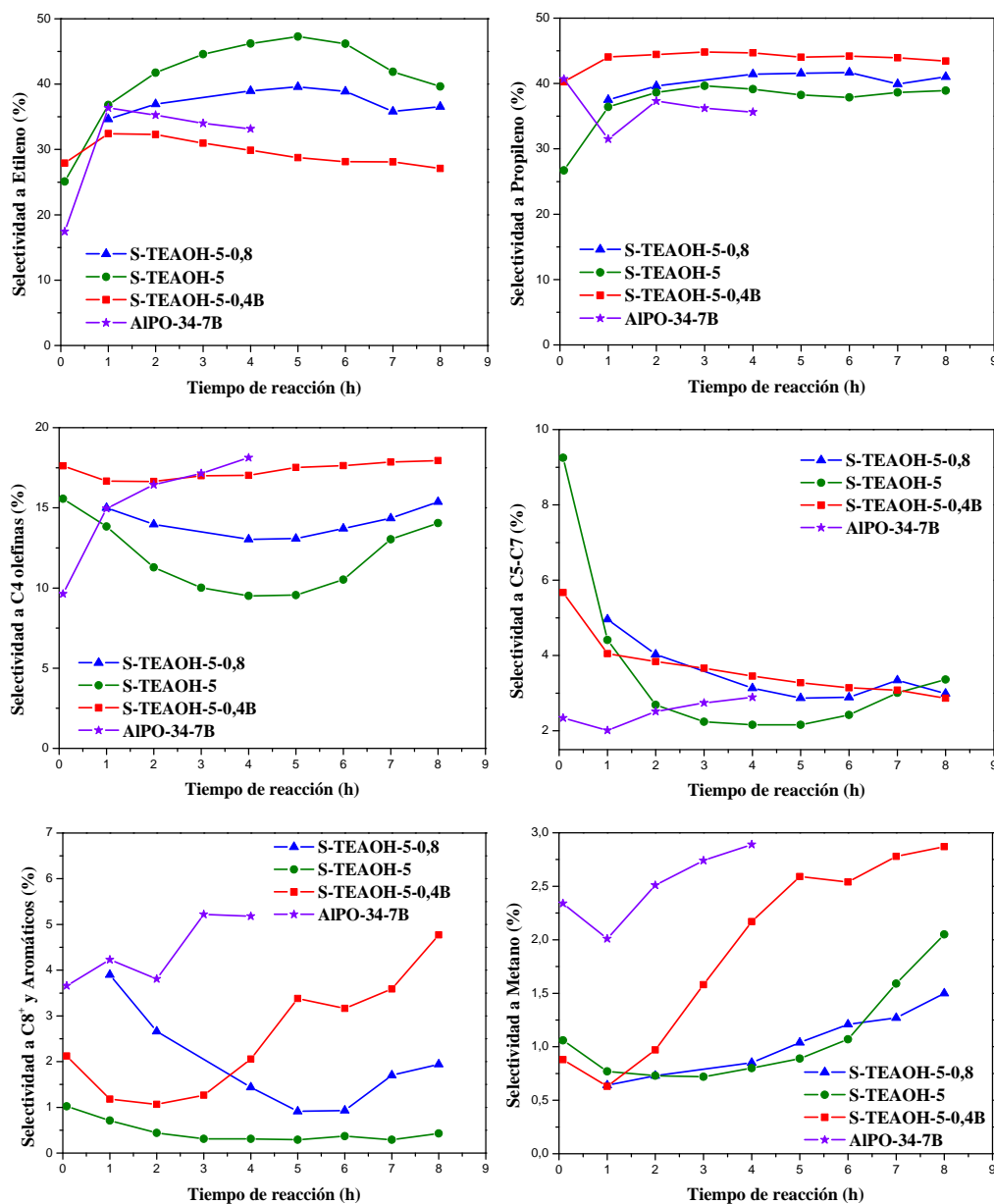


Figura 5.18. Selectividad a los distintos productos de reacción para los catalizadores con estructura CHA.

Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T = 400^\circ\text{C}$.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

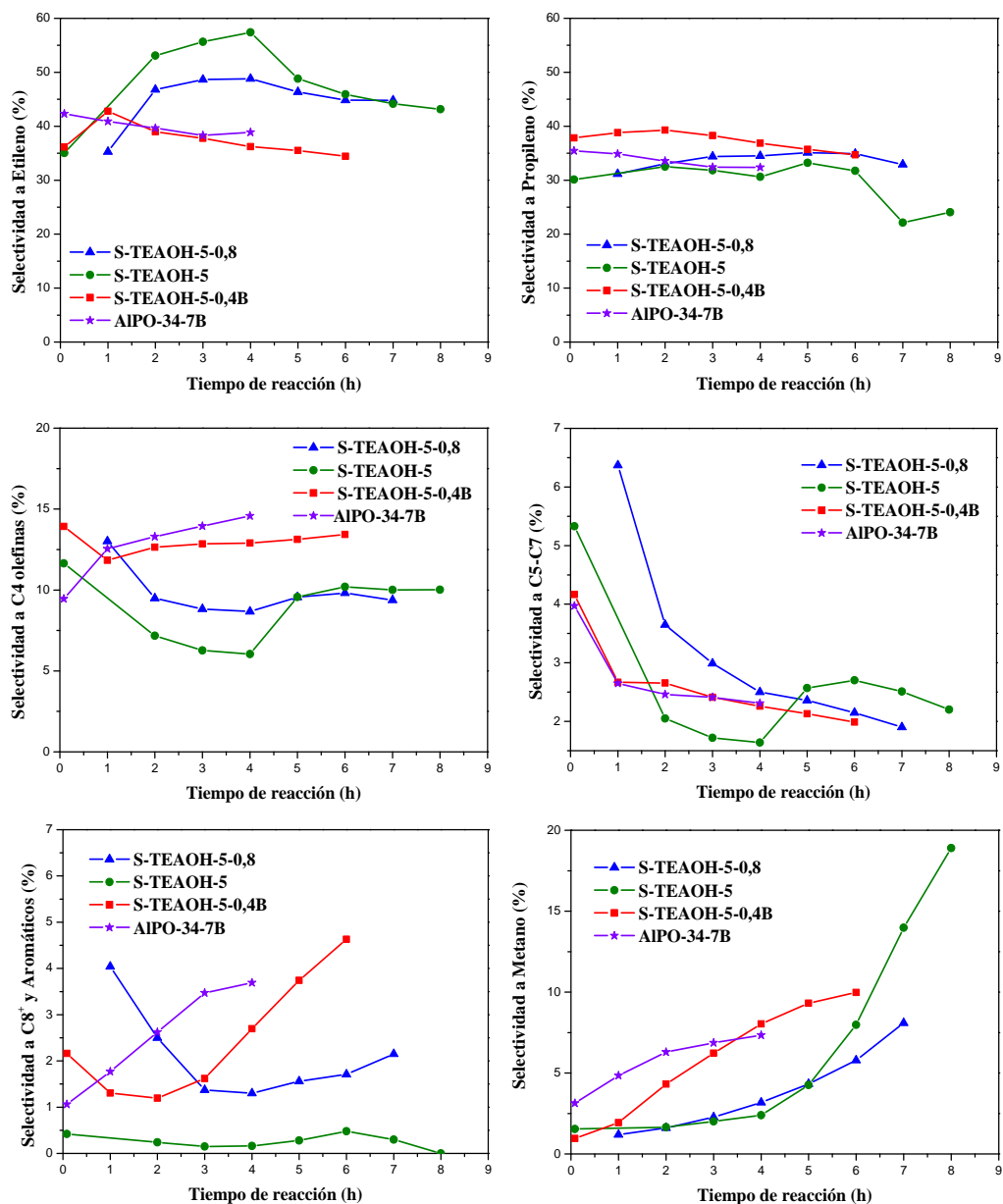


Figura 5.19. Selectividad a los distintos productos de reacción para los catalizadores con estructura CHA.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 450°C.

5.2.3.2.2. SAPO-18

Se llevaron a cabo experimentos catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-18 y AIPO-18 se presentan en la Figura 5.20. En ella se puede observar como la muestra con mayor contenido de silicio (S-18-160B-6) es más estable en el proceso MTO a 400 y 450°C que la muestra S-18-160B-6-0,4. Sin embargo, a 350°C es la muestra con menor contenido de silicio la que mejor actividad presenta. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor en la muestra con mayor contenido de silicio se debe a que esta muestra posee mayor volumen de poro no microporoso y por lo tanto se facilita la accesibilidad de las moléculas de reactivo (metanol) a los centros ácidos, y por consiguiente retarda su desactivación.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante dos horas en los mejores casos. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C. Para las muestras S-18-160B-6 y S-18-160B-6-0,4, durante las 4 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 5 horas en una de las muestras y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 10 horas de reacción. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión cae drásticamente a tiempos cortos de reacción. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos. En el caso del material AIPO-18 el comportamiento catalítico es muy diferente. Al no tener apenas acidez, la conversión es bastante baja. A 350 y 450°C se obtienen conversiones de oxigenados del 50% a los 5 minutos de reacción, pero pasado ese tiempo, la conversión decae. Sin embargo, a 400°C sí que es capaz de convertir más del 80% hasta las 4 horas de reacción.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

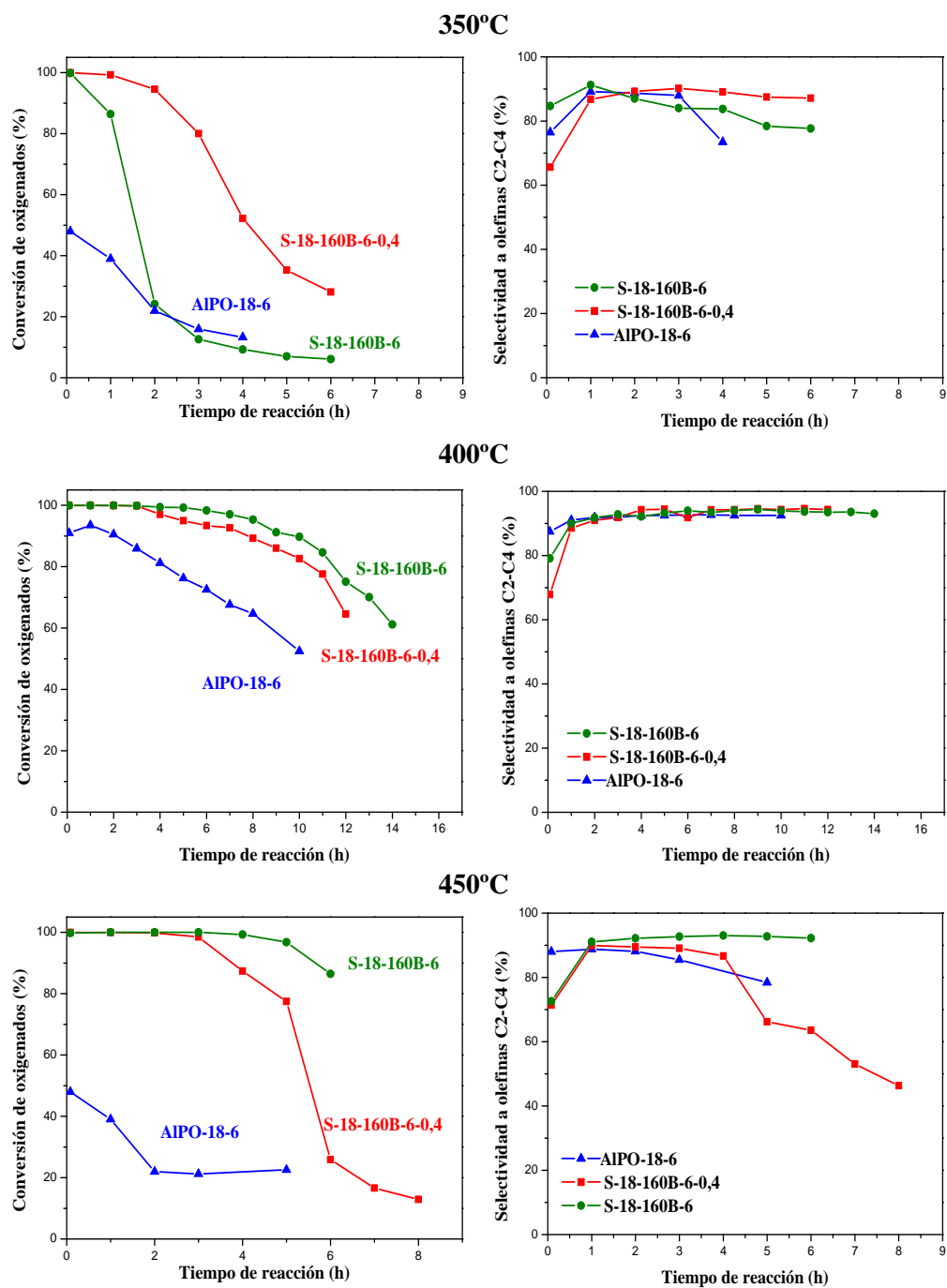


Figura 5.20. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los catalizadores con estructura AEI. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

La selectividad total a olefinas ligeras para las distintas muestras está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 5.20). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 350 y 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción para todas las muestras y a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción en todos los casos. Con la muestra S-18-160B-6-0,4 a tiempos largos de reacción la selectividad a olefinas ligeras disminuye drásticamente ya que se forman importantes cantidades de metano y aromáticos.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se presenta en las Figuras 5.21, 5.22 y 5.23 para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 5.24) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C (de 0,5 a 0,7) y de 400 a 450°C (de 0,7 a 1,2). Este incremento de la relación C_2^-/C_3^- es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [12, 13]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

No existen grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción con los dos catalizadores SAPO-18 preparados. La relación Etileno/Propileno (Figura 5.23) es bastante similar en los dos casos aunque ligeramente superior para la muestra S-18-160B-6-0,4. A 350 y 400°C, la cantidad de compuestos aromáticos y metano a tiempos largos de reacción (que es cuando el catalizador ya está desactivado) es similar para los dos materiales SAPO-18. Sin embargo, a 450°C la cantidad de estos compuestos es bastante superior para la muestra S-18-160B-6-0,4. Este comportamiento se justifica por lo anteriormente expuesto, es decir, esta muestra presenta menor volumen externo siendo más complicada su accesibilidad a los centros activos. Esto hace que aumente el tiempo que permanecen los compuestos de cadena más larga en el interior de los canales debido a la mayor dificultad para difundir al exterior y que por lo tanto se obtengan mayor cantidad de metano y etileno.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

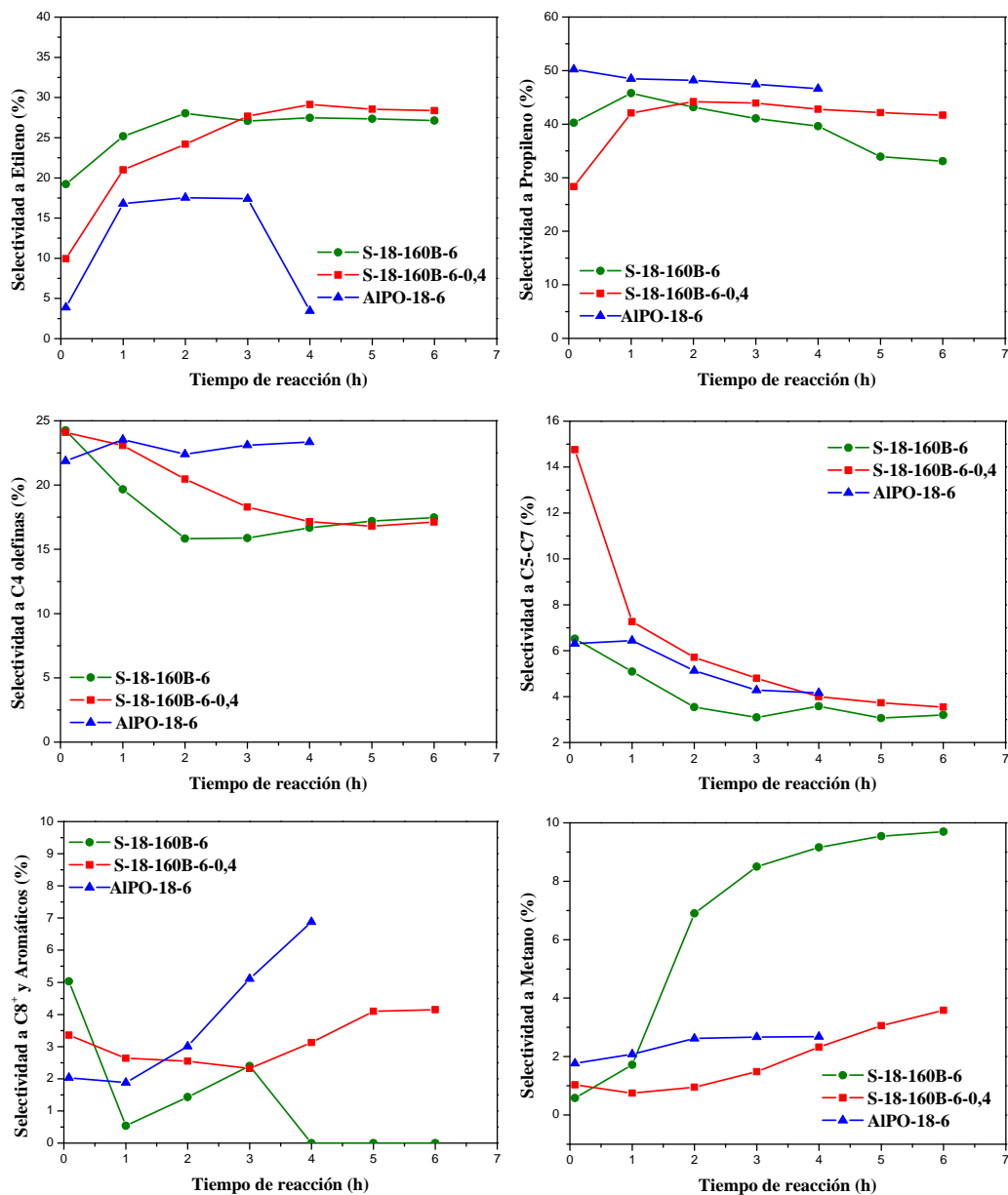


Figura 5.21. Selectividad a los distintos productos de reacción para los catalizadores con estructura AEI.

Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T = 350^\circ\text{C}$.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

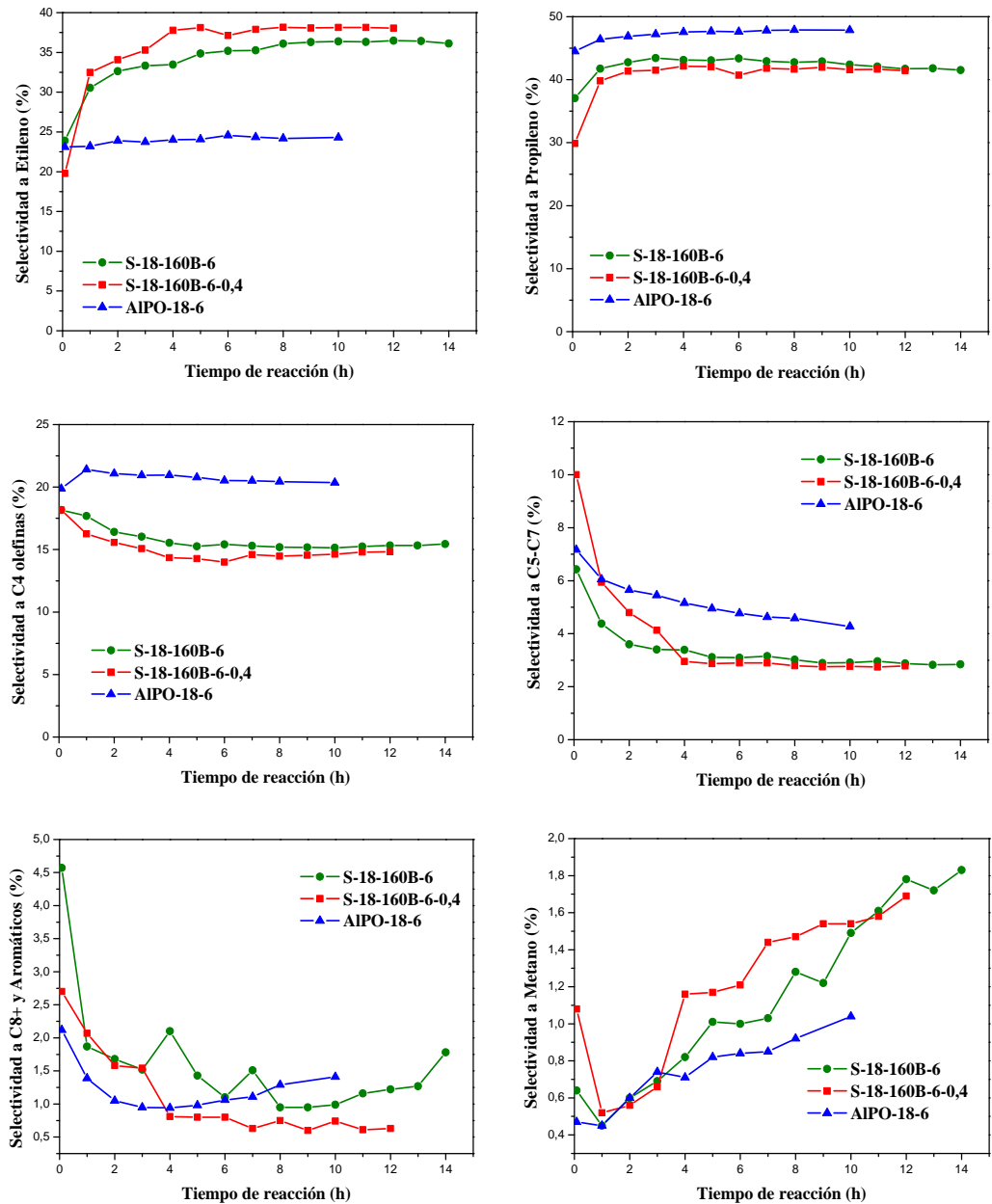


Figura 5.22. Selectividad a los distintos productos de reacción para los catalizadores con estructura AEI.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 400°C.

5. Influencia del contenido de silicio en el gel de síntesis

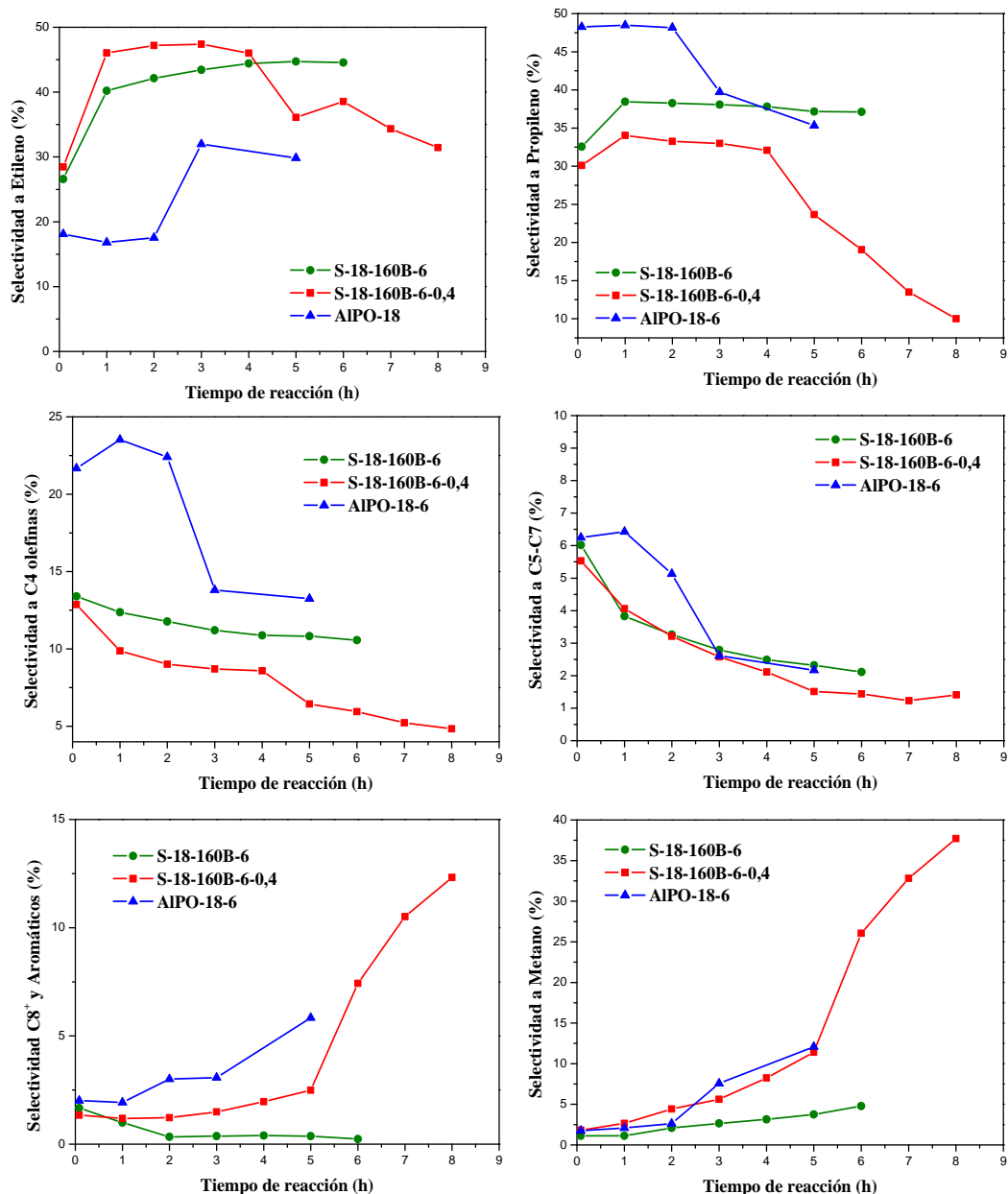


Figura 5.23. Selectividad a los distintos productos de reacción para los catalizadores con estructura AEI.

Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T = 450^\circ\text{C}$.

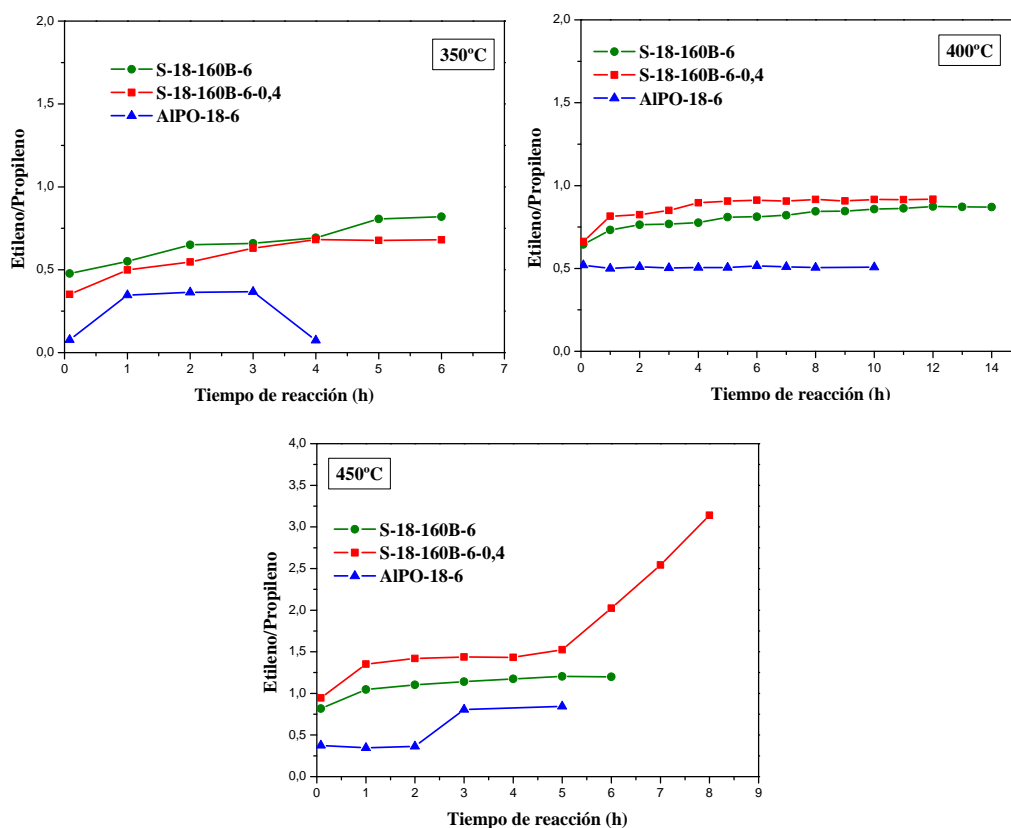


Figura 5.24. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los catalizadores con estructura AEI.
Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

A la vista de los resultados presentados en las dos secciones anteriores, se pueden establecer comparaciones entre los dos tipos de materiales estudiados en cuanto a su actividad y selectividad.

Para los dos tipos de materiales obtenidos se obtienen mejores resultados cuando se utiliza una cantidad de silicio de 0,6 SiO₂/Al₂O₃ en el gel de síntesis, ya que con esas condiciones experimentales se obtienen los materiales con las características fisicoquímicas más adecuadas para esta reacción. Como ya se comentó en el capítulo anterior, las dos estructuras estudiadas en este trabajo son de poro pequeño (aperturas definidas por 8 tetraedros TO₄-8MR-), con canales de dimensiones parecidas pero no exactamente iguales. Esas pequeñas diferencias juegan un papel decisivo en el comportamiento del material en la reacción MTO. Teniendo en cuenta sólo la geometría de los poros, la estructura SAPO-34 tiene una caja un poco más pequeña, por lo tanto sus poros se pueden bloquear por productos secundarios (coque) con mayor facilidad

que los poros de la estructura SAPO-18, y esto podría explicar, en parte, por qué el SAPO-34 se desactiva con mucha más rapidez.

5.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6135.
- [2] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*. John Wiley & Sons, Singapore, (1974).
- [3] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731.
- [4] J.A. Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 215.
- [5] A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, K.V. Rao, *Appl. Catal. A: Gen.*, 110 (1994) 1.
- [6] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [7] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [8] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3, (1993).
- [9] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 157.
- [10] H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10385.
- [11] A. Simmen, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites* 11 (1991) 654.
- [12] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 169 (1998) 227.
- [13] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 63.

The background of the slide is a grayscale scanning electron micrograph (SEM) showing a highly textured, layered surface. The surface consists of numerous overlapping, rectangular and irregular plate-like structures that create a complex, three-dimensional appearance. The lighting highlights the edges and surfaces of these layers, giving them a sense of depth and volume. The overall texture is reminiscent of a biological or synthetic material with a specific crystalline or fibrous structure.

**SYNTHESIS IN
BYPHASIC MEDIA**

Chapter 6

SYNTHESIS IN BYPHASIC MEDIA

6.1. INTRODUCTION

6.2. MICROPOROUS MATERIALS SYNTHESIS CONDITIONS

6.3. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND CATIONIC SURFACTANT

6.3.1. Characterization of the microporous materials

6.3.2. Mechanisms of substitution studied by ^{29}Si CP/MAS NMR

6.3.3. Catalytic activity

6.4. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND NEUTRAL SURFACTANT

6.4.1. Characterization of the microporous materials

6.4.2. Mechanisms of substitution studied by ^{29}Si CP/MAS NMR

6.4.3. Catalytic activity

6.5. INFLUENCE OF THE SILICON SOURCE

6.5.1. Characterization of the microporous materials

6.5.2. Mechanisms of substitution studied by ^{29}Si CP/MAS NMR

6.5.3. Catalytic activity

6.6. REFERENCES

6.1. INTRODUCTION

An alternative method of crystallization of SAPO materials is based on the use of two immiscible liquid phases, one organic and the other one aqueous, forming an oil-in-water microemulsion. This synthesis approach is known to affect the amount of silicon incorporated into the crystals, the mechanism of its incorporation (and, hence, its chemical environment) as well as crystal morphology. In this chapter, we describe an original method of synthesis using a two-phase H₂O/n-hexanol medium. In the system, the aqueous phase contains the sources of P and Al, while Si can be either introduced in the organic phase in the form of TEOS, or in the aqueous phase, when colloidal silica is used as silicon source. The template acts in this case with a double function: on one hand, it has the usual specific function as a buffer, structure director, stabilizer and compensator of charges in the structure and, on the other hand, as emulsifier enhancing the dispersion of organic and aqueous phases and thus optimizing interfacial contact [1-4].

The dispersion of the organic and aqueous phases can be modified by the additional use of surfactants. Surfactants are organic molecules formed by a polar or ionic group and a hydrocarbon apolar chain, as shown in Figure 6.1. In an aqueous medium, the apolar chain interacts weakly with water molecules. The strong interactions occur between the hydrophilic head group and water molecules, tending to orientate the hydrophobic chain far away from the aqueous phase [5]. There are different types of surfactants depending on the nature of the head group, that is, anionic, cationic and neutral. These agents in solution are associated into colloidal aggregates constituted by a certain number of molecules. These entities are named micelles (Figure 6.2).

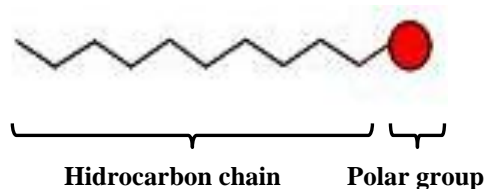


Figure 6.1. Schematic diagram of a molecule of surfactant.

Surfactants help stabilizing the microemulsion maximizing the interface between the organic and aqueous phases and thus favouring the sol-gel process to occur in confined aqueous environments. Moreover, the surfactant charge plays an important role in the crystallization process because the positively charged ions can modify the

morphology of crystals. This suggests a specific interaction between the positive head of the cationic surfactant and the anions existing in the synthesis media. In addition, the surfactant could also compensate partially the negative charge induced by the replacement of Si for P.

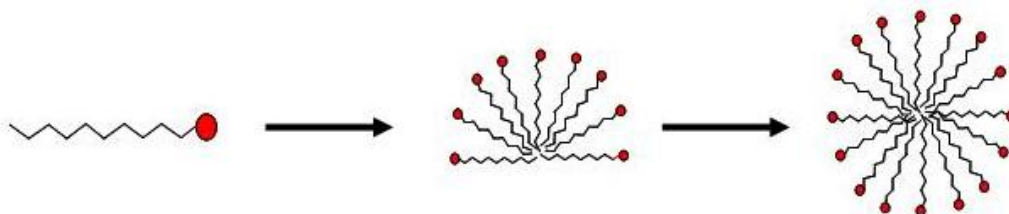
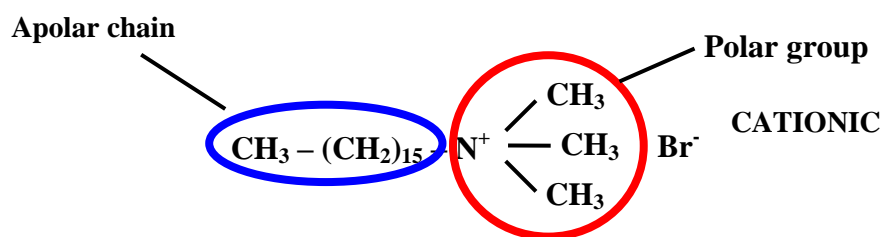


Figure 6.2. Micelle formation.

It has been reported for several SAPO structures that the addition of surfactants to a two-liquid phase synthesis gel influences the final Si environment. M.J. Franco et al. [6] and M. Montoya-Urbina et al. [7] studied this effect on SAPO-5. Both reported that in this material synthesized in aqueous medium, the silicon is found mainly in Si(4Al) and Si(0Al) environments, while the samples synthesized in biphasic media showed, besides these two Si coordination shells, also Si(nAl) environments ($n=1-3$) characteristic of Si atoms located at the border of the Si islands. Moreover, it has been observed that surfactants also promote the modification of the normal mechanism of silicon incorporation into the VFI framework, rendering samples with enhanced activity in the *m*-xylene isomerisation [8]. T. Blasco et al. modified the number and density of acid sites in SAPO-11 by introducing surfactants during the synthesis [9, 10]. They showed that through this synthesis method, it is possible to produce materials with a unique Si framework distribution.

In these sense, the scope of our work has been to synthesize SAPO-34 samples from a two-liquid phase synthesis gel with the addition of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr) and hexadecylamine (HA) as surfactants (Figure 6.3) and to compare the physicochemical properties of these samples and their catalytic behaviour in the MTO process with those of samples obtained from aqueous gels.

Hexadecyl-trimethylammoniumbromide (CTABr)



Hexadecylamine (HA)

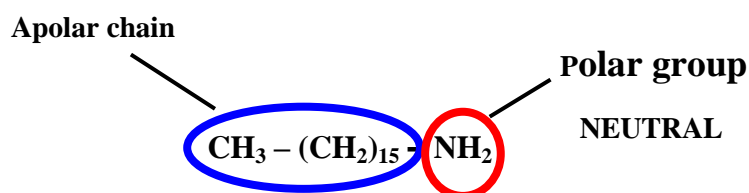
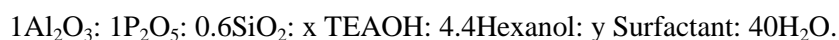


Figure 6.3. Surfactants used in the syntheses.

6.2. MICROPOROUS MATERIALS SYNTHESIS CONDITIONS

A series of SAPO-34 samples was synthesized using a biphasic water/n-hexanol medium varying the amount and nature of the surfactant as well as the silicon source. The chemical composition of the synthesis gels was:



For comparison purposes, SAPO-34 samples were also prepared in biphasic media but in the absence of surfactant. Finally, data corresponding to the catalyst synthesized by conventional procedure in aqueous medium, presented in the chapter 4 are also included in this chapter. The same silicon to aluminium ratio content (0.6) was used for all the samples. Different gels were prepared according to the method of

synthesis described in Chapter 3 (Section 3.1.2). The molar composition of the reaction mixtures for the preparation of the pure SAPO-34 are given in Table 1 (for reference purposes, a sample synthesized in aqueous medium in the absence of hexanol has also been included). The different gels were heated statically at 150°C for 5 days.

Table 6.1. Gel composition (1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.6SiO₂: x TEOH: 4.4Hexanol: y Surfactant: 40H₂O) and experimental synthesis conditions for the different SAPO-34 materials.

Sample	Surfactant	x	y	Si source	pH _{gel}	pH _{after cristallitation}	Product	Yield (%)
S-TEAOH-5 ^a	-	1	0	LUDOX	6.8	7.3	CHA	19.8
B-CTABr-L	CTABr	1	0.144	LUDOX	6.4	6.6	CHA + AFI	15.7
B-CTABr-L1	CTABr	2	0.0072	LUDOX	7.1	9.0	CHA	7.5
B-CTABr-L2	CTABr	2	0.072	LUDOX	7.6	9.5	CHA	7.2
B-CTABr-L3	CTABr	2	0.100	LUDOX	7.6	9.0	CHA	8.6
B-CTABr-L4	CTABr	2	0.144	LUDOX	7.9	8.5	CHA	9.0
B-CTABr-L5	CTABr	2	0.200	LUDOX	8.0	9.2	CHA	9.5
B-CTABr-L6	CTABr	2	0.250	LUDOX	7.8	9.2	CHA	8.9
B-CTABr-L7	CTABr	2	0.300	LUDOX	7.5	9.0	CHA	12.2
B-HA-L4	HA	2	0.144	LUDOX	8.0	10.1	CHA	8.0
B-HA-L5	HA	2	0.200	LUDOX	7.5	10.0	CHA	8.9
B-HA-L6	HA	2	0.250	LUDOX	7.8	10.4	CHA	9.4
B-CTABr-T4	CTABr	2	0.144	TEOS	8.7	8.4	CHA	9.7
B-HA-T4	HA	2	0.144	TEOS	8.9	9.8	CHA	4.4
B-L	-	2	0	LUDOX	7.4	8.6	CHA	10.4
B-T	-	2	0	TEOS	7.8	9.0	CHA + AFI	5.5

^a Reference sample synthesized in aqueous medium

6.3. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND CATIONIC SURFACTANT

6.3.1. CHARACTERIZATION OF THE MICROPOROUS MATERIALS

The X-ray powder diffraction patterns of the as-synthesized samples (Figure 6.4) confirm the structure type SAPO-34 (CHA structure) in all the materials. In all the samples, the peak position and the intensities are identical to those reported for SAPO-34 [11]. The samples prepared with surfactant show line broadening indicating the existence of small crystals.

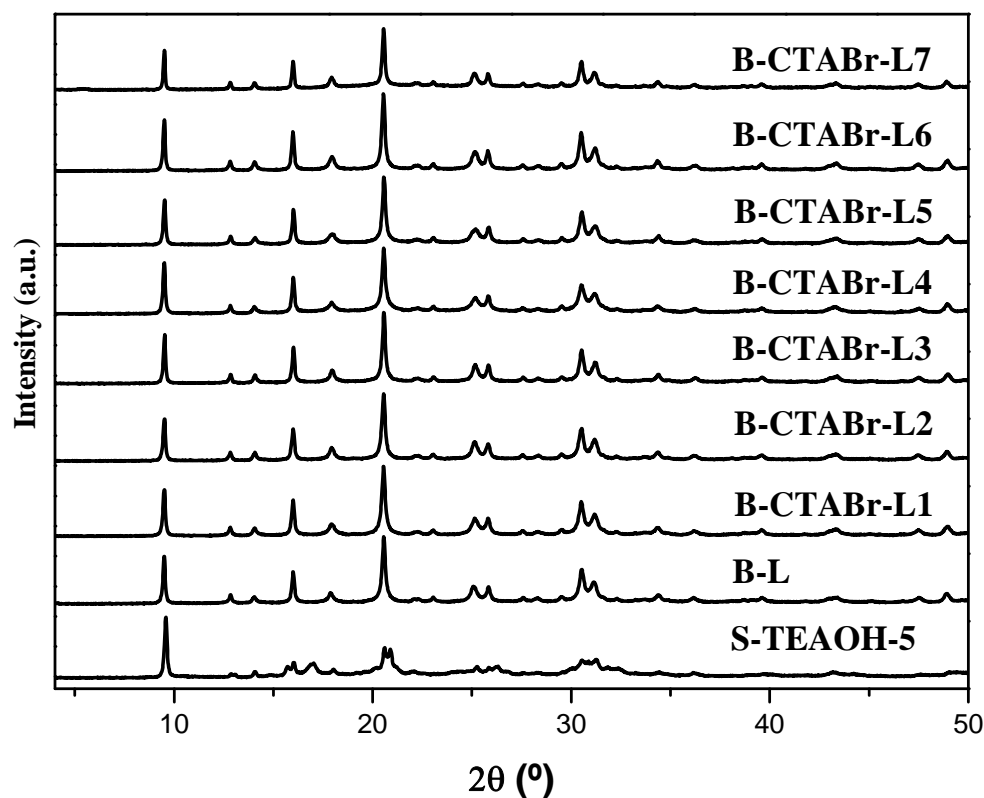


Figure 6.4. XRD patterns of as-synthesized samples.

The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy. Some selected photographs are presented in Figure 6.5. The cube-like rhombohedral crystals can be clearly observed, which are quite similar to natural chabacite. In the presence of hexanol, the effect of the surfactant depends on their concentration. When low amount of surfactant was used (up to 0.144 mol of CTABr), crystals of approximately 300 nm in size were obtained. However, the size of the microcrystals increased for surfactant concentrations higher than 0.144, reaching 1 μm for the maximum amount of surfactant (B-CTABr-L7).

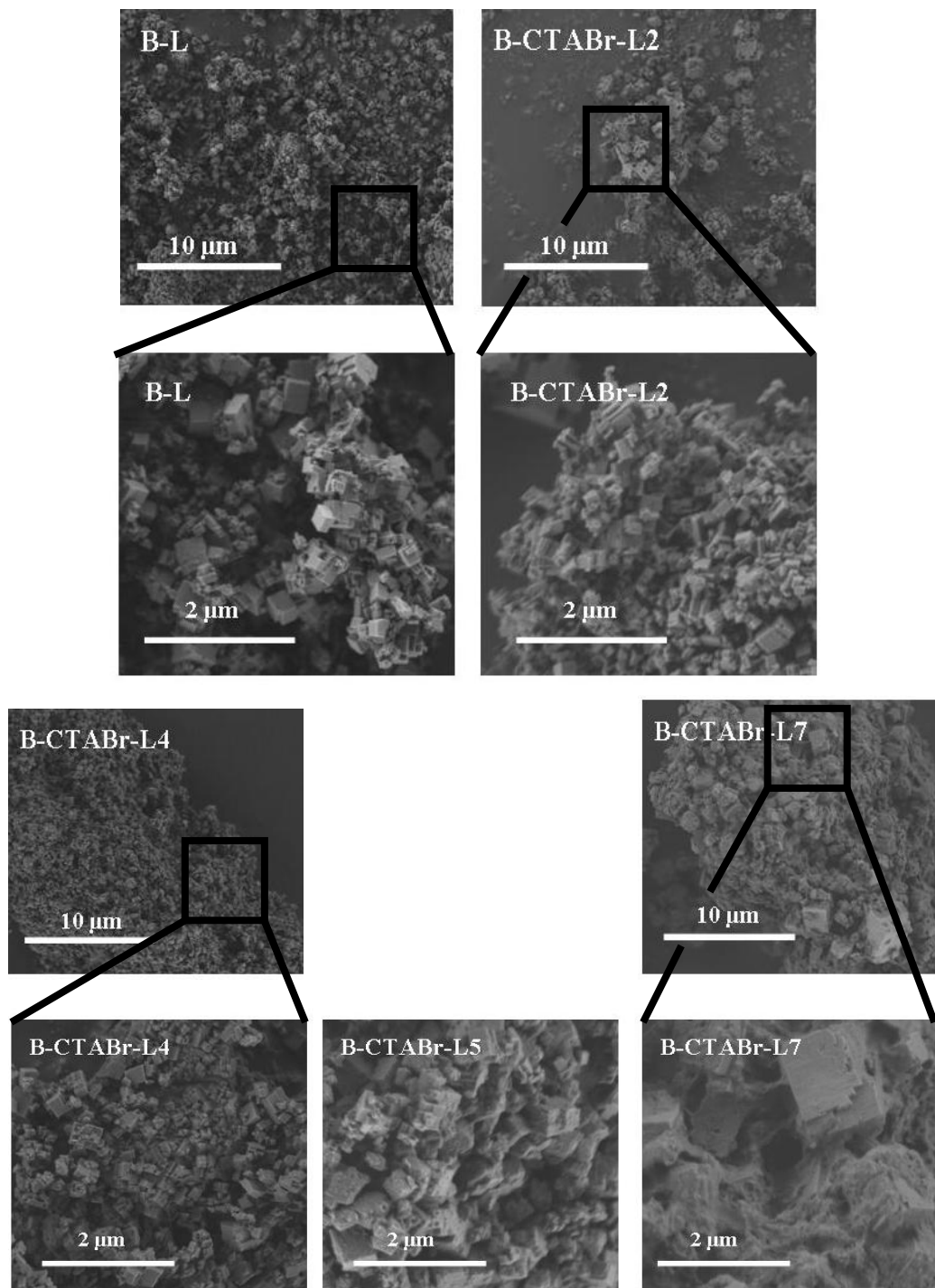


Figure 6.5. SEM images of different as-synthesized samples.

6. Synthesis in byphasic media

Thermogravimetric analyses (TGA) of the as-made samples were performed aiming to verify the incorporation of the SDA molecules in the structure. The TGA profiles of some samples studied are plotted in Figure 6.6. TGA profiles are strongly influenced by the synthesis method. In the absence of hexanol (sample S-TEAOH-5, Figure 5.4) or surfactant (sample B-L), three weight losses are observed, as it has been already described previously. The first weight loss (I), at temperatures below 200°C can be attributed to adsorbed water desorption. The second weight loss (II), between 200 and 550°C is due to the decomposition of the template. Finally, the third weight loss (III) at temperatures higher than 550°C is associated with the further removal of organic residues occluded in the channels and cages of the SAPO-34 caused by combustion.

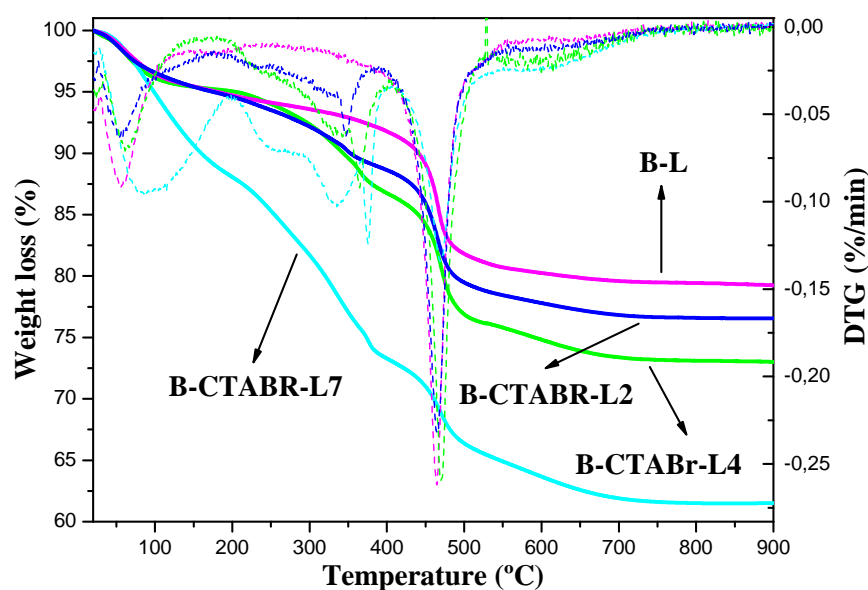


Figure 6.6. Thermogravimetric analysis profiles (TGA, solid lines) and first derivatives (DTG, dashed lines) of selected as-made samples.

In the presence of hexanol and CTABr, the weight loss due to removal of organic compounds increases with the surfactant concentration in the gel, generating an extra weight loss between 180 and 360°C. This additional organic content should be partially attributed to surfactant species present in the crystals. Data of the different weight losses are presented in Table 6.2. The organic content of samples is higher than the amount of TEA^+ cations required to fill up the void volume of SAPO-34 (around 1 mol of template per cage). The extra organic species should then be located probably on the external surface of the microcrystals building up the big aggregates appearing in the SEM photographs (Figure 6.5, sample B-CTABr-L7).

Table 6.2. Thermogravimetric analyses of the as-synthesized samples.

Sample	Weight loss (%)				Organic content (%)
	I (T < 200°C)	II (180 < T > 360°C)	III (180 < T > 550°C)	IV (> 550°C)	
S-TEAOH-5	3.12		14.16	1.80	16.08
B-L	4.6		14.83	1.30	16.13
B-CTABr-L1	4.43	1.63	12.72	1.40	15.75
B-CTABr-L2	5.11	6.01	10.44	1.85	18.30
B-CTABr-L3	5.24	6.70	10.93	1.60	19.23
B-CTABr-L4	4.86	8.44	10.50	3.15	22.09
B-CTABr-L5	6.02	8.59	10.75	1.88	21.22
B-CTABr-L6	2.82	11.30	10.30	2.69	24.29
B-CTABr-L7	11.96	14.84	8.40	3.19	26.43

In Table 6.3 the results of the estimation of organic content in the samples obtained from TGA experiments are compared with CHN elemental analyses. The C/N ratio for tetraethylammonium hydroxide is 8 and for hexadecyltrimethylammonium bromide is 19. Therefore, the C/N ratio of the samples gives an idea of the amount of amine and surfactant occluded in the samples. The C/N ratio of the samples crystallized in presence of hexanol and a high concentration of surfactant are well above 8, and increases with the amount of surfactant in the gel. Also the total organic content is higher than the value of the sample obtained in aqueous medium. This again suggests that surfactant molecules are incorporated in the SAPO-34 crystals.

Table 6.3. Elemental (CHN) analyses of the as-synthesized samples.

Sample	C	H	N	C/N ratio	% organic
S-TEAOH-5	9.8	2.2	1.6	7.3	13.9
B-L	9.4	2.78	1.3	8.6	13.4
B-CTABr-L1	10.5	2.8	1.4	8.6	14.7
B-CTABr-L2	14.7	3.6	1.6	11.0	19.8
B-CTABr-L3	14.9	3.45	1.6	10.9	20.0
B-CTABr-L4	15.2	3.6	1.7	10.5	20.5
B-CTABr-L5	15.4	4.0	1.5	12.0	20.9
B-CTABr-L6	18.1	4.7	1.5	14.2	24.3
B-CTABr-L7	21.9	4.89	1.4	18.4	28.1

To evaluate the acidity and catalytic activity of the materials the organic compounds occluded within the structure must be removed. For this purpose, the solids obtained were calcined at 550°C in the same way as the materials described in the

preceding chapters. Figure 6.7 shows the XRD patterns of the samples before and after calcination. It can be observed that the characteristic peaks of the structure are maintained. Therefore, the structure of SAPO-34 resists the calcination process.

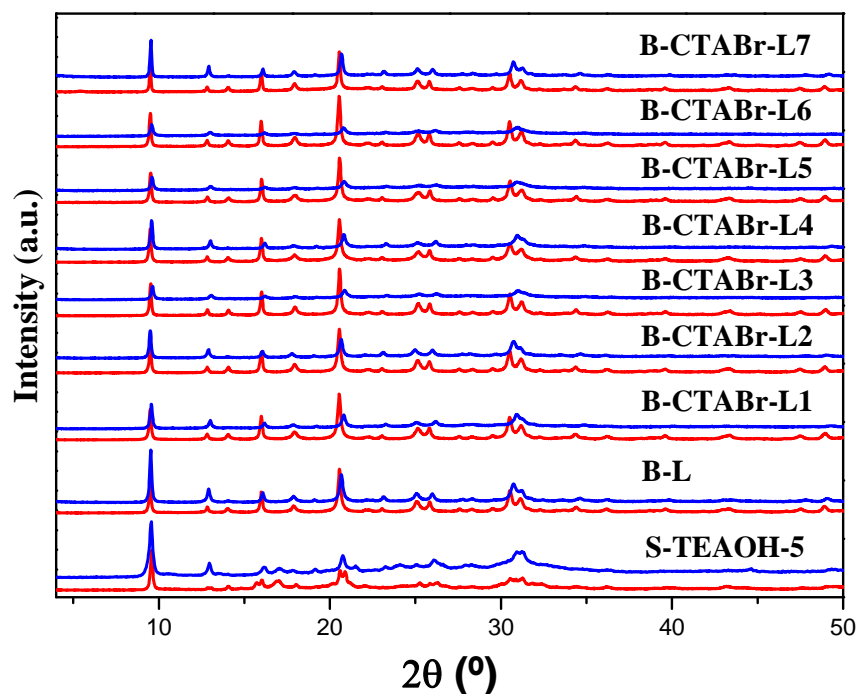


Figure 6.7. XRD patterns before (red line) and after (blue line) calcination.

Thermogravimetric analyses were performed to verify that the calcination was complete (Figure 6.8). We can see that all the organic compounds were removed from the sample.

Calcined materials were analysed by nitrogen adsorption-desorption in order to determine their textural properties. All the samples present type I isotherms (according to the IUPAC classification [12]), corresponding to microporous materials (Figure 6.9). Data of pore volume and surface area calculated from the isotherms are collected in Table 6.4. It can be observed that the samples synthesized with surfactant have lower microporous surface areas and higher external surface, possibly due to their smaller crystallite size.

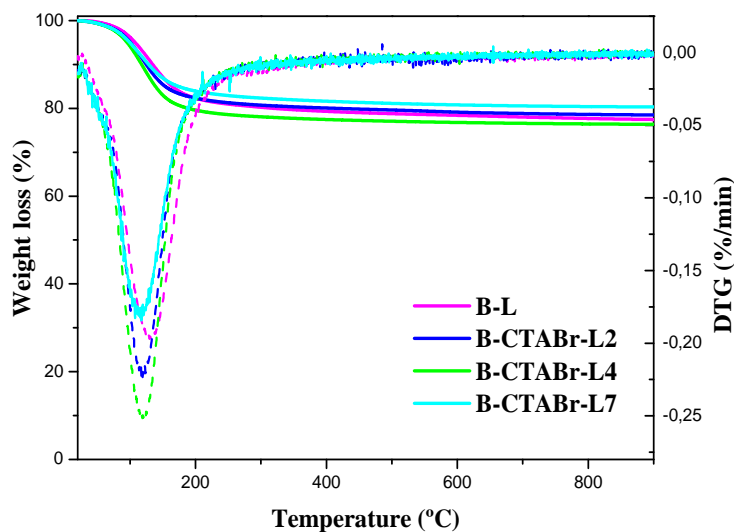


Figure 6.8. TGA (solid lines) and DTG (dashed lines) of calcined samples.

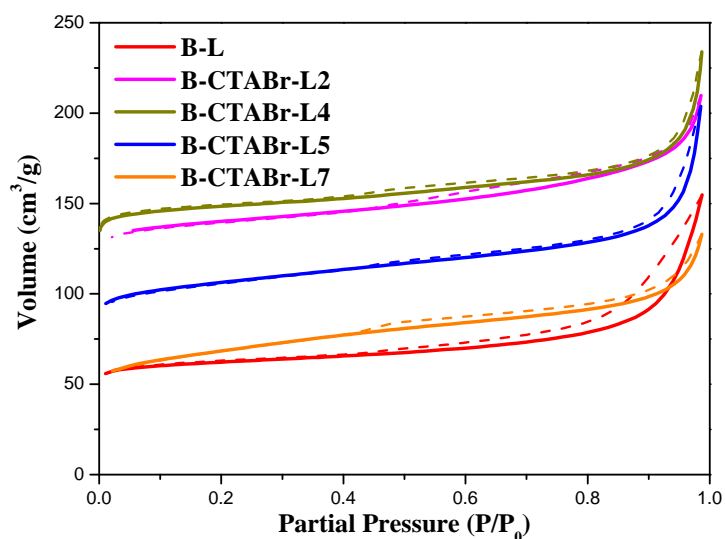


Figure 6.9. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples B-L, B-CTABr-L2, B-CTABr-L4, B-CTABr-L5 and B-CTABr-L7.

We can observe that when the content of the surfactant increases the surface area and pore volume also increase until a certain value. From that value (sample with 0.144 CTABr, B-CTABr-L4), both the total surface area and the microporous area decrease, whereas the external surface area continuously increases, reaching values of $84 \text{ m}^2/\text{g}$ for the sample with the highest content of surfactant (B-CTABr-L7).

Table 6.4. Textural properties of calcined materials.

Sample	Surface area (m ² /g)			Pore Volume (cm ³ /g)		
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}
S-TEAOH-5	652	608	44	0.55	0.26	0.29
B-L	227	189	38	0.24	0.08	0.16
B-CTABr-L1	230	190	40	0.25	0.08	0.17
B-CTABr-L2	509	445	64	0.32	0.19	0.13
B-CTABr-L3	523	471	52	0.34	0.20	0.14
B-CTABr-L4	547	493	54	0.36	0.21	0.15
B-CTABr-L5	389	316	73	0.32	0.13	0.19
B-CTABr-L6	359	281	78	0.28	0.13	0.15
B-CTABr-L7	246	163	84	0.21	0.07	0.14

The chemical composition of samples obtained by ICP-OES is presented in Table 6.5. It can be observed that the silicon incorporation increases significantly with the content of surfactant in the gel.

Table 6.5. Elemental composition.

Sample	Molar composition	Si/(Al+P) _{gel}	Si/(Al+P) _{solid}	Si incorporation ^a
S-TEAOH-5	Si _{0.17} Al _{0.43} P _{0.40} O ₂	0.15	0.20	1.31
B-L	Si _{0.10} Al _{0.58} P _{0.32} O ₂	0.15	0.11	0.77
B-CTABr-L1	Si _{0.15} Al _{0.48} P _{0.37} O ₂	0.15	0.18	1.15
B-CTABr-L2	Si _{0.16} Al _{0.47} P _{0.37} O ₂	0.15	0.19	1.23
B-CTABr-L3	Si _{0.17} Al _{0.49} P _{0.34} O ₂	0.15	0.20	1.31
B-CTABr-L4	Si _{0.20} Al _{0.44} P _{0.36} O ₂	0.15	0.25	1.53
B-CTABr-L5	Si _{0.21} Al _{0.46} P _{0.33} O ₂	0.15	0.27	1.62
B-CTABr-L6	Si _{0.22} Al _{0.48} P _{0.30} O ₂	0.15	0.28	1.69
B-CTABr-L7	Si _{0.25} Al _{0.51} P _{0.24} O ₂	0.15	0.33	1.92

^aThe level of silicon incorporation is defined as the molar ratio of: $[Si/(Si+Al+P)_{solid}]/[Si/(Si+Al+P)_{gel}]$.

6.3.2. MECHANISM OF SUBSTITUTION STUDIED BY ²⁹Si NMR

²⁹Si CP/MAS NMR spectroscopy has been used to investigate the distribution of silicon in the samples. ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the samples synthesized in the two-liquid phase system are shown in Fig 6.10. For sample prepared without surfactant (B-L) the spectrum presents a predominant peak centered at -85 ppm. This signal is attributed to Si(4Al), Si atoms with four Al atoms in its second coordination shell. The

appearance of this signal indicates a preferential substitution of P via SM2 mechanism. In contrast, when the surfactant was added to the gel, the silicon content in the samples was higher (ICP-OES) and other signals appear in the NMR spectra between -90 and -110 ppm, corresponding to different Si(*n*Al) environments (*n* = 0 - 4), in which the Si atoms are surrounded by *n* Al and 4-*n* Si atoms. As the Si content increases, the signal envelope shifts towards higher field, showing a decrease of the average number neighboring Al atoms. These results evidence that, for samples synthesized in the presence of surfactant, a combination of both Si substitution mechanisms (SM2 + SM3) takes place giving rise to the presence of silica islands in the crystals. Depending on the ratio of SM3 to SM2 substitutions, the size and concentration of the Si islands will be different. Sample B-CTABr-L7 possesses more silicon incorporation by mechanism SM3, so this sample is suggested to have stronger acid sites than the rest of the samples.

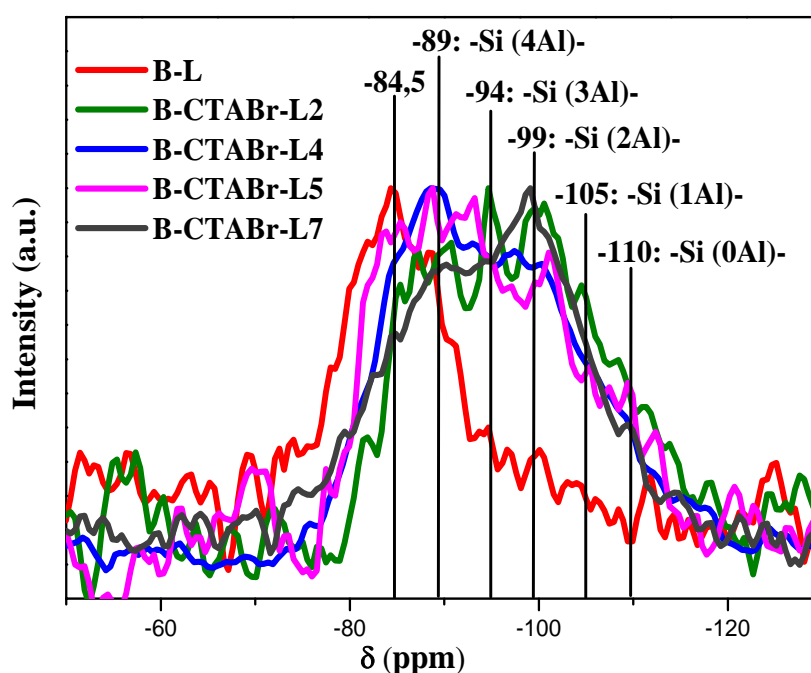


Figure 6.10. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of the calcined samples.

6.3.3. CATALYTIC ACTIVITY

The catalytic activity of these materials in the MTO reaction was studied at 400 and 450°C and a WHSV of 1.2 h⁻¹ as it has been described previously in the experimental section.

6. Synthesis in byphasic media

When lower temperature (400°C) is used (Figure 6.11), at the initial stage of the reaction (5 min and 1 hour of time on stream –TOS–) all the catalysts present a complete conversion of oxygenates (both methanol and dimethylether) and high selectivity towards short chain olefins ($C_2^-C_4^-$). However, when the reaction time increases important differences in the catalytic behaviour began to appear among the different samples. In the case of sample B-CTABr-L7 conversion goes down to less than 30% at 2 h of TOS, samples B-CTABr-L1, B-CTABr-L2, B-CTABr-L3 and B-CTABr-L6 show conversion levels lower than 70 % at 6 h and only samples B-CTABr-L4 and B-CTABr-L5 maintain the conversion above 80% during 8 hours improving the lifetime of the conventional catalyst (S-TEAOH-5). In addition, samples B-CTABr-L4 and B-CTABr-L5 show higher selectivity to short chain olefins all along the reaction test, with values above 95 % at 8 h of TOS (Figure 6.11), whereas in the other catalysts, after 6 h of TOS the selectivity began to decrease.

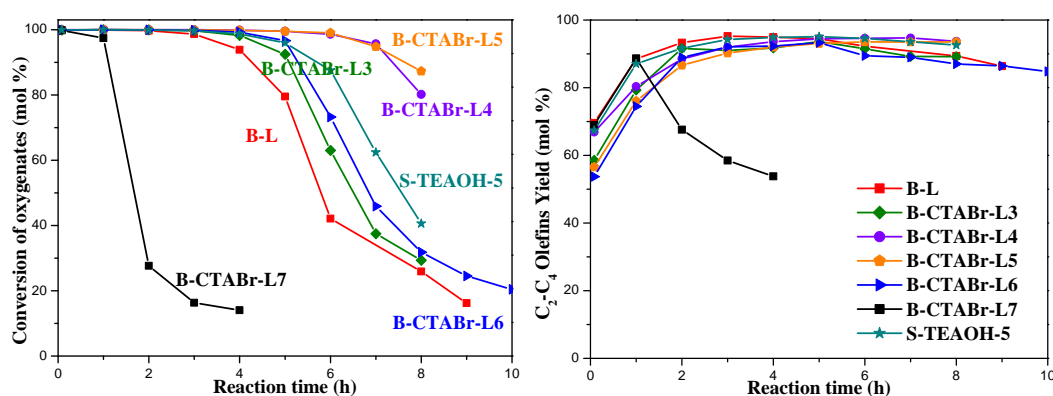


Figure 6.11. Conversion of oxygenates (on the left) and selectivity to short chain olefins (on the right) vs. time on stream. Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹, T = 400°C, 1 g of catalyst.

As it was mentioned previously, the main problem of this kind of catalyst in the MTO process is the rapid deactivation attributed to the deposition of high molecular weight hydrocarbons on the pore entrances. In this study, samples B-CTABr-L4 and B-CTABr-L5 (synthesized with 0.144 and 0.200 mol of CTABr per mol of Al) present an improved stability in this reaction. This can be attributed to several factors. These samples possess smaller crystal size (around 300 nm) so they facilitate the accessibility of the reactant molecules to the acid sites and they possess a mild acidity (suggested by ²⁹Si NMR and ICP-OES results) which allow them to transform the methanol in short-chain olefins avoiding subsequent transformations of the olefins to heavier products which deactivate the catalyst.

The catalyst life time decreased when the temperature was increased from 400 to 450°C (Figure 6.12). The process is characterized by fast deactivation of the catalyst as a result of the formation of pore-blocking products in the course of the reaction, making the active centers of the catalyst less accessible for reactant molecules. In all the samples, the $C_2^= / C_3^=$ ratio increases with the temperature, showing that higher temperature favours the smaller product in the effluent.

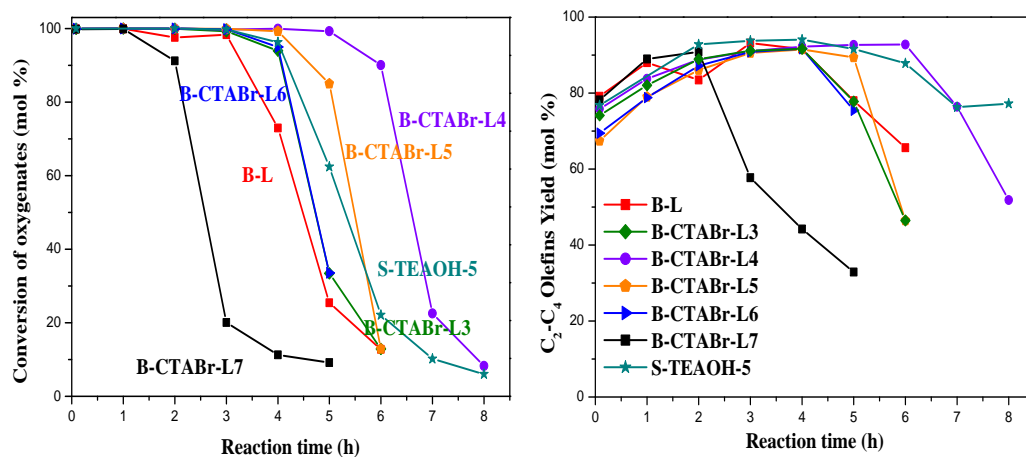


Figure 6.12. Conversion of oxygenates (on the left) and selectivity to short chain olefins (on the right) vs. time on stream. Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹, T = 450°C, 1 g of catalyst.

The effect of temperature on the distribution of different products is also noted in Figure 6.13. As the temperature increases, the selectivity to ethylene increases and selectivities to propylene and butane decrease. When the catalyst began to be deactivated, the yield of $C_2^=-C_4^=$ olefins decreased slightly, whereas methane and aromatics production increase dramatically.

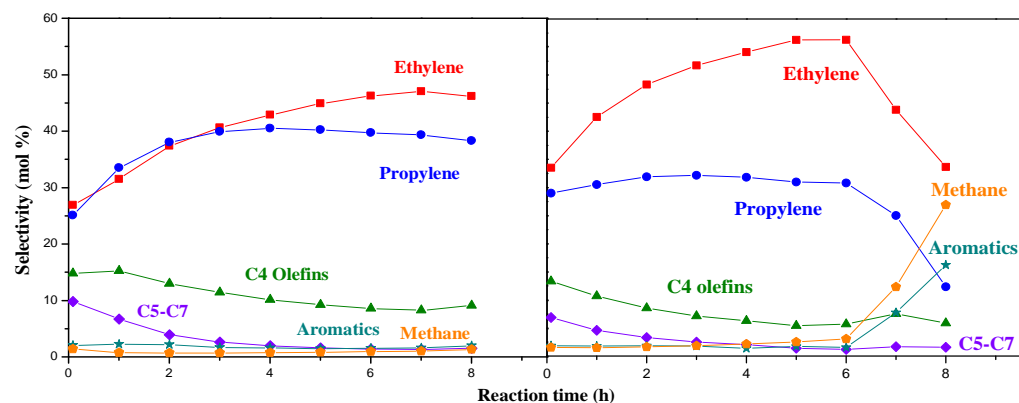


Figure 6.13. Selectivity to different hydrocarbons as a function of the time on stream at 400°C (left) and 450°C (right) for sample B-CTABr-L4. Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹ and 1 g of catalyst.

6.4. SYNTHESIS WITH COLLOIDAL SILICA AND NEUTRAL SURFACTANT

The objective of the study described in this section has been to synthesize SAPO-34 samples in a two-liquid phase medium using the neutral surfactant hexadecylamine (HA) and to compare the physicochemical characteristics and the behaviour in the MTO process of these samples with those obtained using the cationic surfactant CTABr.

The synthesis conditions used to obtain the series of SAPO-34 samples with varying amount of HA surfactant are reported in Table 6.1.

6.4.1. CHARACTERIZATION OF THE MICROPOROUS MATERIALS

The X-ray powder diffraction patterns of the as-synthesized samples (Figure 6.14) confirm the structure type SAPO-34 (CHA structure) in all the materials. In all the samples, the peak position and the intensities are identical to those reported for SAPO-34 [11].

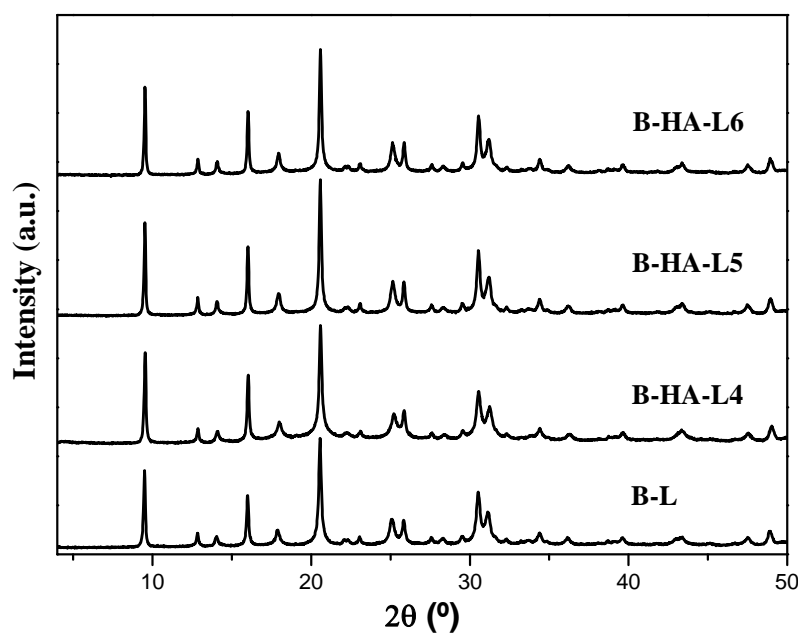


Figure 6.14. XRD patterns of as-synthesized samples prepared with HA.

If we compare XRD pattern of these samples with XRD pattern of the samples prepared with CTABr we can observed that they possess similar peak intensity and broadening.

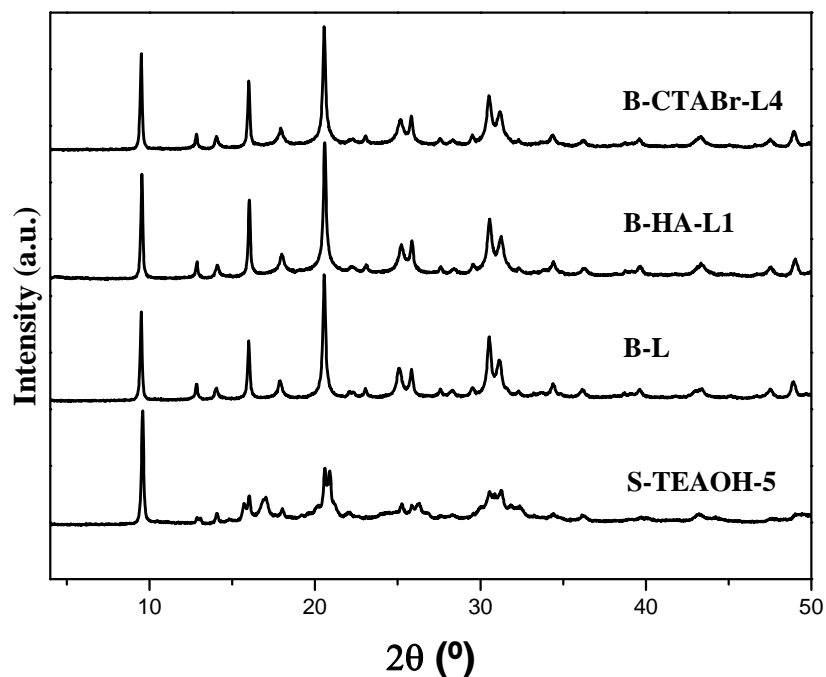


Figure 6.15. XRD patterns of selected as-synthesized samples.

The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy. Some selected photographs are presented in Figure 6.16, where two samples with the same gel composition but with different surfactant are compared. In both cases the cubic-like rhombohedra morphology could be clearly observed, which is quite similar to natural chabacite. The crystal size is approximately 200x300 nm for the two samples. It appears that, under these synthesis conditions, the type of surfactant has little influence on the morphology and size of the crystals.

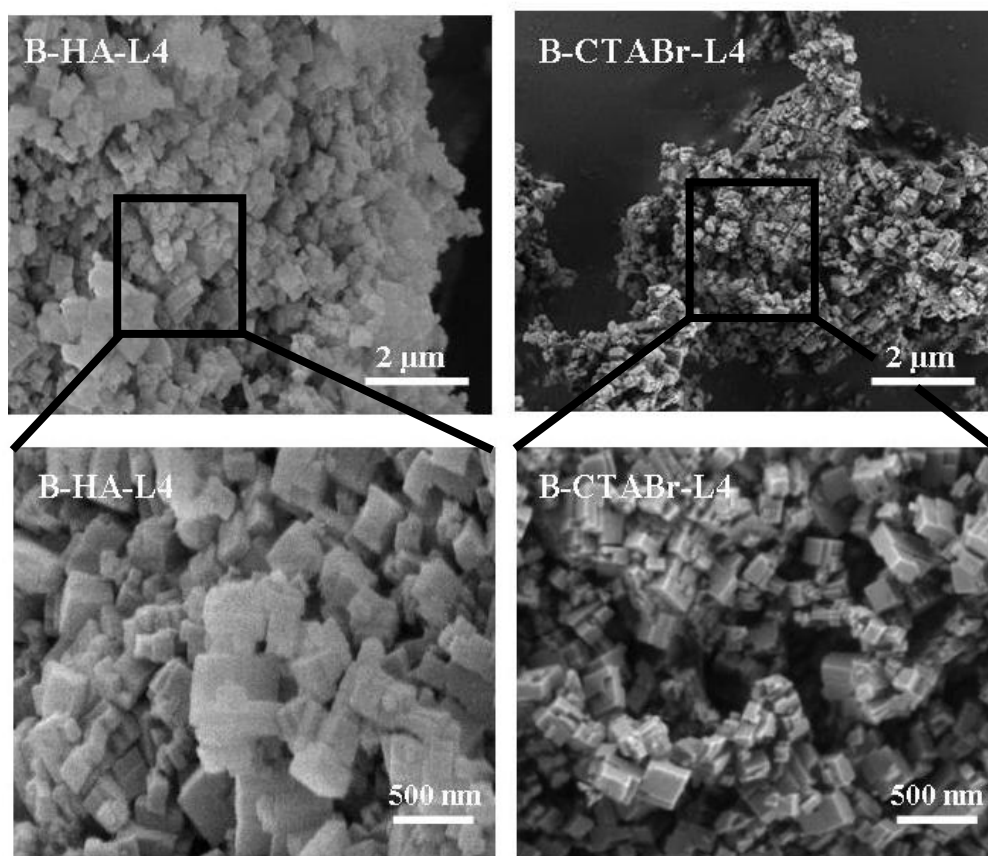


Figure 6.16. SEM images of different as-synthesized samples.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed aiming to verify the incorporation of the SDA and the surfactant molecules in the structure of the as-made samples. The TGA profiles of some samples studied are plotted in Figure 6.17. TGA profiles are similar for the two samples prepared with different type of surfactant. The main difference between them is the amount of organic occluded in the structure (Table 6.6). When we employed CTABr as surfactant, the amount of organic in the structure is slightly higher (22,09 %) than when we used HA (19,87 %).

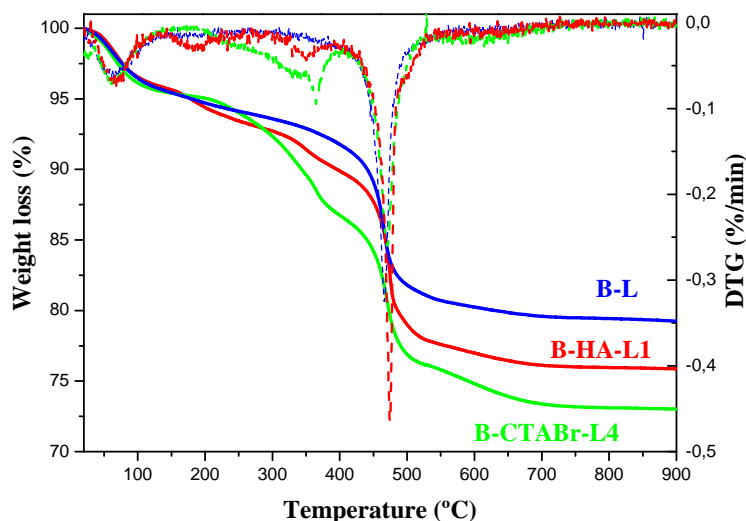


Figure 6.17. Thermogravimetric analysis profiles (TGA, solid lines) and first derivatives (DTG, dashed lines) of selected as-made samples.

Table 6.6. Thermogravimetric analyses of the as-synthesized samples.

Sample	Weight loss (%)				Organic content (%)
	I (T < 200°C)	II (180 < T < 360°C)	III (180 < T < 560°C)	IV (> 560°C)	
S-TEAOH-5	3.12		14.16	1.80	15.96
B-L	4.60		14.83	1.30	16.13
B-CTABr-L4	4.86	8.44	10.50	3.15	22.09
B-HA-L4	4.19	5.87	12.07	1.93	19.87

CHN elemental analyses of these two samples indicate that the C/N ratio are between the values for tetraethylammonium hydroxide (8) and hexadecyltrimethylammonium bromide (19). We obtain a C/N ratio of 11.38 for sample B-HA-L4 and 10.48 for sample B-CTABr-L4. This suggests that surfactant molecules are incorporated in the SAPO-34 crystals.

In the same way as the materials described in the others chapters, organics present in the solids were removed by calcination at 550°C. Figure 6.18 shows the XRD patterns of the samples before and after calcination. It can be observed that the characteristic peaks of the structure are maintained.

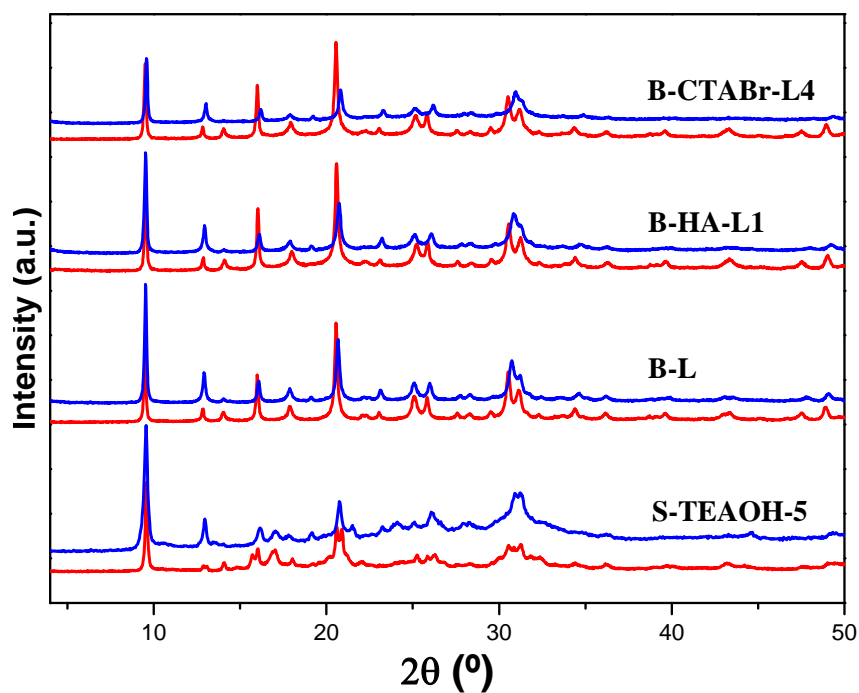


Figure 6.18. XRD patterns before (red line) and after (blue line) calcination.

Thermogravimetric analyses (Figure 6.19) confirmed that removal of organic species by calcination was complete and no rest of organic remains inside the structure.

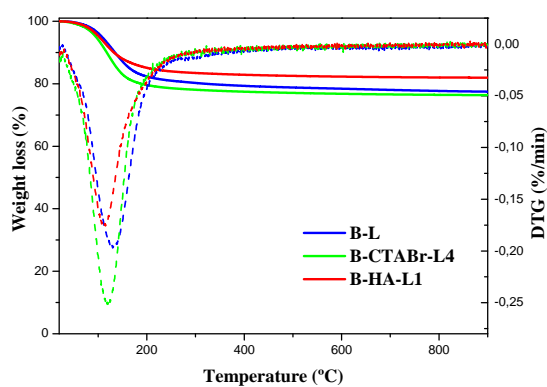


Figure 6.19. Thermogravimetric analysis profiles (TGA, solid lines) and first derivatives (DTG, dashed lines) of calcined samples.

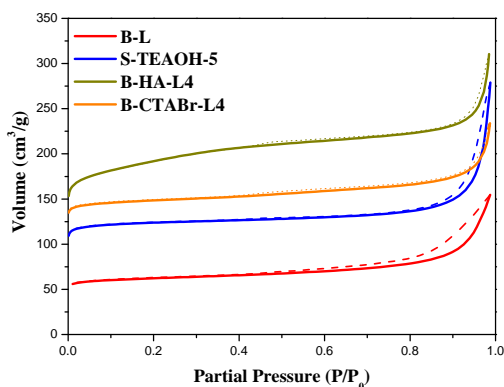


Figure 6.20. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples B-L, S-TEAOH-5, B-HA-L4 and B-CTABr-L4.

Calcined materials were analysed by nitrogen adsorption-desorption in order to determine their textural properties. The samples present type I isotherms (according to the IUPAC classification [12]), corresponding to microporous materials (Figure 6.20). Data of pore volume and surface area calculated from the isotherms are collected in Table 6.7. It can be observed that the samples synthesized with CTABr have smaller surface areas and pore volume than samples synthesized with HA, but higher than the original sample.

Table 6.7. Textural properties of calcined materials.

Sample	Surface area (m ² /g)			Pore Volume (cm ³ /g)		
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}
B-L	227	189	38	0.24	0.08	0.16
B-HA-L4	696	609	87	0.48	0.27	0.21
B-HA-L5	569	525	43	0.34	0.22	0.12
B-HA-L6	563	484	79	0.35	0.20	0.15
B-CTABr-L4	547	493	54	0.36	0.21	0.15
B-CTABr-L5	389	316	73	0.32	0.13	0.19
B-CTABr-L6	359	316	43	0.28	0.13	0.15

The chemical composition of samples determined by ICP-OES is presented in Table 6.8. It can be observed that the silicon incorporation increases significantly as the content of surfactant in the gel increases.

Table 6.8. Elemental composition.

Sample	Molar composition	Si		Si incorporation ^a
		Si/(Al+P) _{gel}	Si/(Al+P) _{solid}	
B-L	Si _{0.10} Al _{0.58} P _{0.32} O ₂	0.15	0.11	0.77
B-HA-L4	Si _{0.10} Al _{0.53} P _{0.37} O ₂	0.15	0.11	0.77
B-HA-L5	Si _{0.11} Al _{0.52} P _{0.37} O ₂	0.15	0.12	0.84
B-HA-L6	Si _{0.13} Al _{0.50} P _{0.37} O ₂	0.15	0.15	1.00
B-CTABr-L4	Si _{0.20} Al _{0.44} P _{0.36} O ₂	0.15	0.25	1.53
B-CTABr-L5	Si _{0.21} Al _{0.46} P _{0.33} O ₂	0.15	0.27	1.62
B-CTABr-L6	Si _{0.22} Al _{0.48} P _{0.30} O ₂	0.15	0.28	1.69

^aThe level of silicon incorporation is defined as the molar ratio of: $[Si/(Si+Al+P)_{solid}]/[Si/(Si+Al+P)_{gel}]$.

6.4.2. MECHANISM OF SUBSTITUTION STUDIED BY ^{29}Si NMR

^{29}Si CP/MAS NMR spectroscopy has been used to investigate the distribution of silicon in the samples. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of the samples synthesized in the two-liquid phase system with both surfactants are shown in Fig 6.21.

Sample prepared with hexadecylamine (B-HA-L4) presents a main band at -89 ppm attributed to Si(4Al) environments, indicating that the Si atoms are preferentially incorporated in phosphorous positions (Mechanism SM2). Four additional bands can be observed at -94, -100, -106 and -110 ppm, which have been attributed to Si(xAl) due to the silicon incorporated into the framework via substitution mechanism 3 (SM3), in which the incorporation of Si occurs via a simultaneous substitution of a pair of adjacent Al and P atoms by two Si atoms. These new bands are much more intense in the case of samples prepared with CTABr indicating that this surfactant contributes more to the formation of silicon islands.

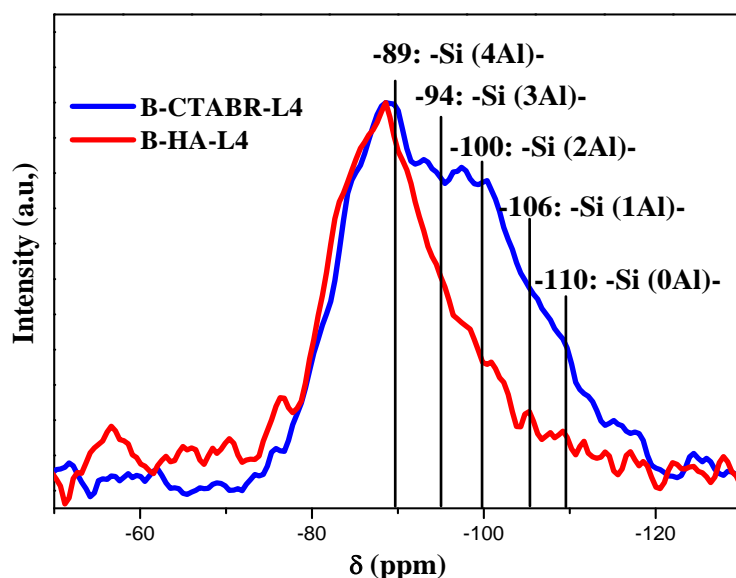


Figure 6.21. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of the calcined samples.

6.2.3.3. CATALYTIC ACTIVITY

The catalytic activity in the MTO reaction was studied at 400 and 450°C and a WHSV of 1.2 h^{-1} , as it has been described previously in the experimental section, for SAPO-34 materials synthesized in biphasic medium with both surfactants and without surfactant. The results are shown in Figure 6.22 together with those of the conventional

sample. When lower temperature (400°C) is used, at the initial stage of the reaction (the first 3 hours of time on stream –TOS–) all the catalysts present a complete conversion of methanol and high selectivity towards short chain olefins (C_2^- - C_4^-). However, with an increase in the time of reaction, important differences in the catalytic behaviour can be observed among the different samples. Sample B-CTABr-L4 maintains the conversion above 80% during 8 hours while the conversion goes down at 5 hours for sample B-L and 6 hours for sample B-HA-L4.

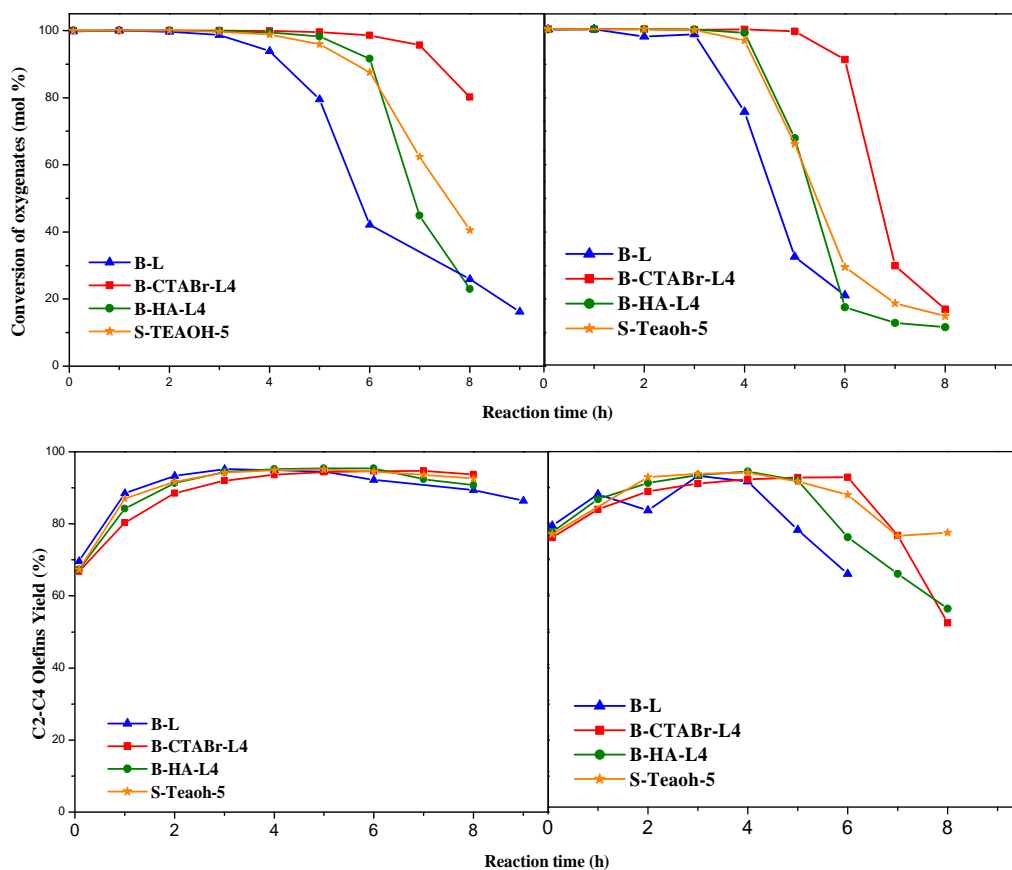


Figure 6.22. Conversion of oxygenates (top) and selectivity to short chain olefins (bottom) vs. time on stream at 400°C (left) and 450°C (right). Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹; 1 g of catalyst.

The catalyst life time decreases when the temperature is increased from 400 to 450°C in all the cases. The process is characterized by fast deactivation of the catalyst as a result of the formation of pore-blocking products in the course of the reaction, making the active centers of the catalyst less accessible for reactant molecules. The C_2^-/C_3^- ratio increases with the temperature, showing that higher temperature favours the smaller product in the effluent (Figure 6.23).

6. Synthesis in byphasic media

The effect of temperature on the distribution of different products is also noted in Figure 6.23. In the same way that samples described in the previous section, as the temperature increases, the selectivity to ethylene increases and selectivities to propylene and butane decrease. The distribution of the products is similar for the two samples. The most significant difference arises from the production of methane at 450°C at long reaction time, which is significantly higher for sample B-HA-L4 (40% at 8 hours vs 26% for sample B-CTABr-L4).

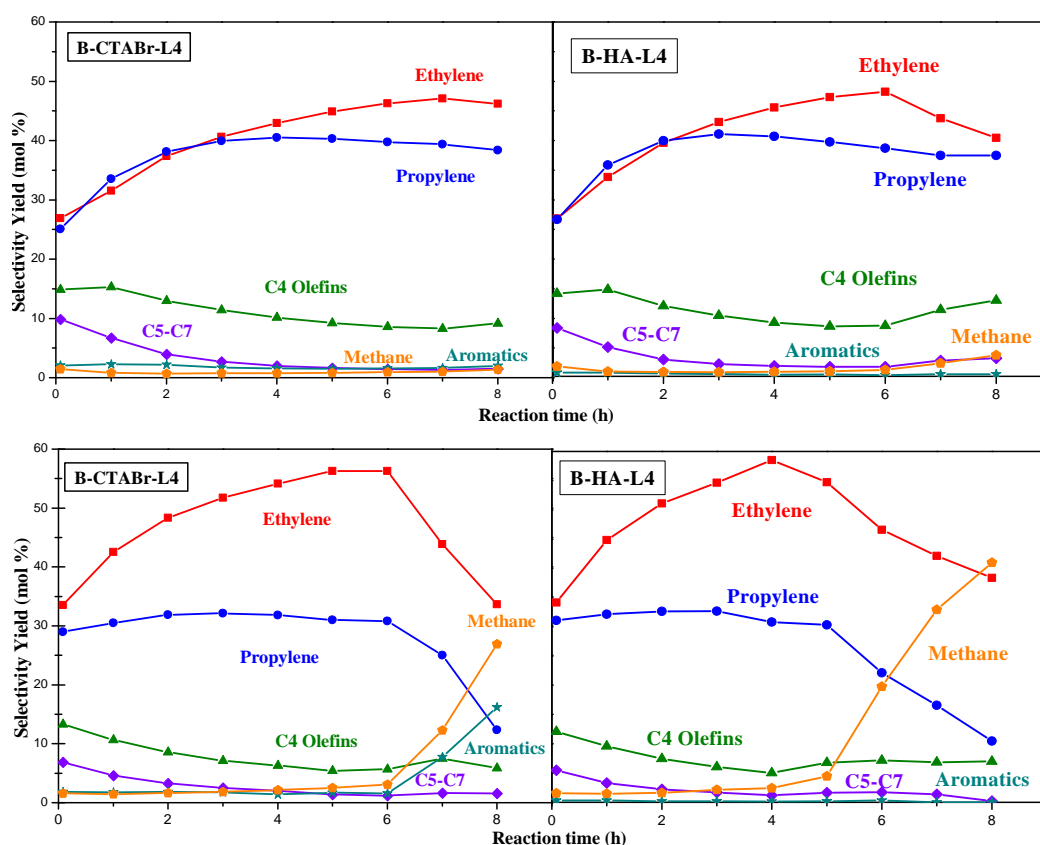


Figure 6.23. Selectivity to different hydrocarbons as a function of the time on stream at 400°C (on the top) and 450°C (on the bottom). Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹ and 1 g of catalyst.

As it was mentioned previously, the main problem of this kind of catalyst in the MTO process is the rapid deactivation attributed to the deposition of high molecular weight hydrocarbons on the pore entrances. In this study, sample B-CTABr-L4 (synthesized with 0.144 mol of CTABr per mol of Al in the gel) presents an improved stability in this reaction. This behaviour is probably due to its acid properties that it is the main difference with sample prepared with hexadecylamine. In the sample prepared

with CTA, some Si is forming silicon islands whereas in sample with HA it is mainly isolated. So the average acid strength probably is higher for sample B-CTABr-L4. Moreover, the silicon content is twice for this sample compared with B-HA-L4. So it is probable that the higher content of silicon compensates in part the lower number of acid sites for each Si, so that sample B-CTABr-L4 possesses higher concentration of total acid sites and a higher average strength.

6.5. INFLUENCE OF THE SILICON SOURCE

In order to evaluate the effect of the Si source on SAPO-34 properties, several samples have been synthesized in the biphasic medium using TEOS, without any surfactant and in the presence of HA and CTABr (samples B-T, B-CTABr-T4 and B-HA-T4 in Table 6.1).

6.5.1. CHARACTERIZATION OF THE MICROPOROUS MATERIALS

The X-ray powder diffraction patterns of the as-synthesized samples (Figure 6.24) confirm the structure type SAPO-34 (CHA structure) in all the materials. Comparison of XRD patterns of samples obtained with both silica sources evidences that there are some differences in peak width. In particular, samples prepared with tetraethylorthosilicate (TEOS) exhibit less intense reflections and show line broadening indicating the existence of small crystals.

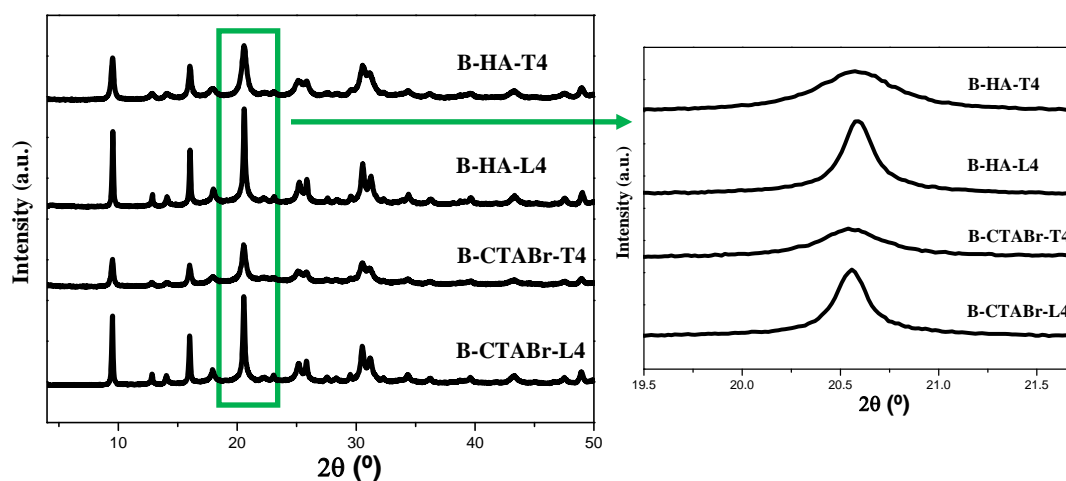


Figure 6.24. XRD patterns of as-synthesized samples.

6. Synthesis in byphasic media

The morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy. Some selected photographs are presented in Figure 6.25.

The morphology of SAPO-34 crystals was influenced by the silica source. The use of colloidal silica provided rhomboedral crystals with size in the range 200-300 nm. However, spherical particles with size about 100 nm were obtained when tetraethylorthosilicate (TEOS) and hexadecylamine (B-HA-L4) were used. When tetraethylorthosilicate and CTABr were used (B-CTABr-T4) rhomboedral crystals with size in the range 100-150 nm were obtained. These observations are in good agreement with XRD data previously presented, confirming the smaller crystal size of samples prepared with tetraethylorthosilicate.

Samples with hexadecylamine

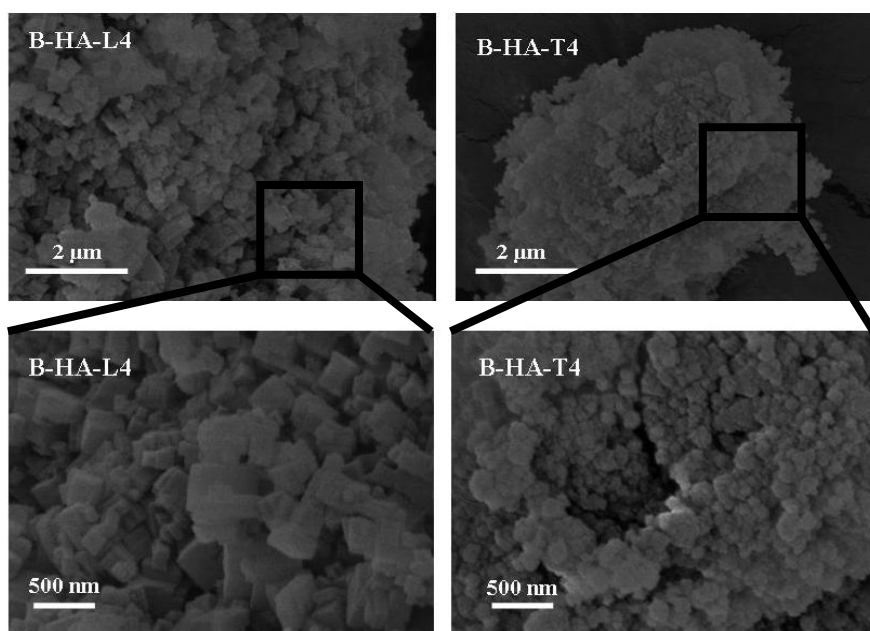


Figure 6.25. SEM images of different as-synthesized samples.

Samples with CTABr

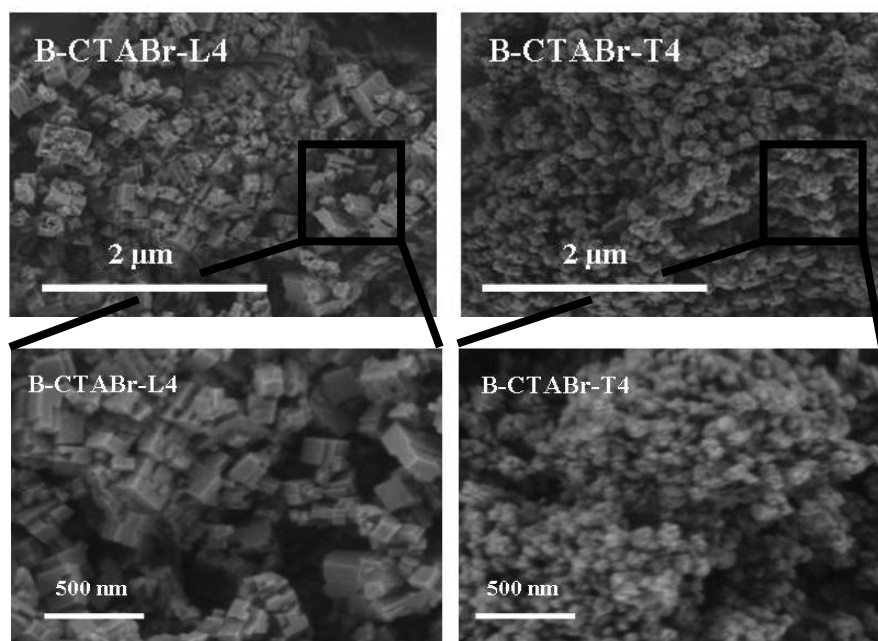


Figure 6.25 (cont). SEM images of different as-synthesized samples.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed aiming to verify the incorporation of the SDA molecules in the structure of the as-made samples. The TGA profiles of samples studied are plotted in Figure 6.26. TGA profiles are similar to the ones described in the first part of this chapter. The main difference among them is the amount of organic occluded in the structure (Table 6.9). When we employed TEOS as silica source, the amount of organic in the structure is higher.

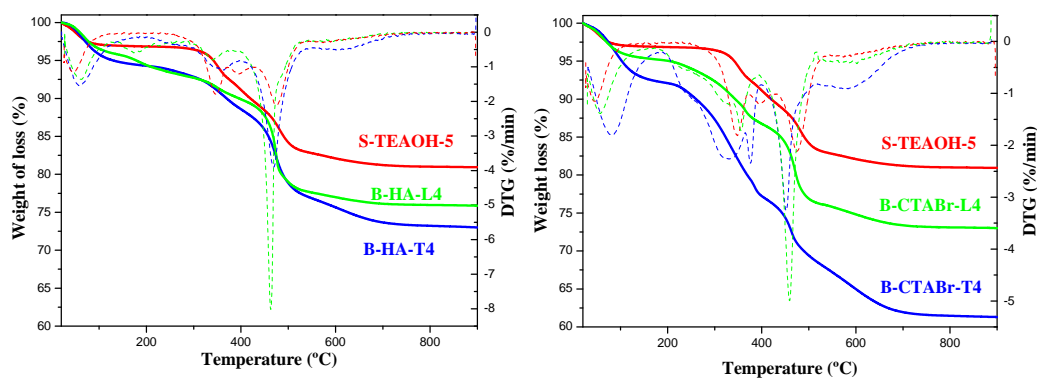


Figure 6.26. Thermogravimetric analysis profiles (TGA, solid lines) and first derivatives (DTG, dashed lines) of the samples.

6. Synthesis in byphasic media

Table 6.9. Thermogravimetric analyses of the as-synthesized samples.

Sample	Weight loss (%)				Organic content (%)
	I (T < 200°C)	II (180 < T > 360°C)	III (180 < T > 560°C)	IV (> 560°C)	
S-TEAOH-5	3.12		14.16	1.8	15.96
B-CTABr-L4	4.86	8.44	10.50	3.15	22.09
B-CTABr-T4	7.84	15.33	8.61	6.73	30.67
B-HA-L4	4.19	5.87	12.07	1.93	19.87
B-HA-T4	5.65	5.86	11.78	3.79	21.43

CHN elemental analyses of the as-made samples (Table 6.10) show C/N ratios between the values of tetraethylammonium hydroxide (8) and hexadecyltrimethylammonium bromide (19). Again this confirms that surfactant molecules are incorporated in the SAPO-34 crystals.

Table 6.10. Elemental (CHN) analyses of the as-synthesized samples.

Sample	C	H	N	C/N exp	% organic
S-TEAOH-5	9.77	2.15	1.63	7.34	13.93
B-CTABr-L4	15.22	3.57	1.69	10.48	20.48
B-CTABr-T4	21.42	4.91	1.89	13.22	41.44
B-HA-L4	19.66	4.34	2.02	11.38	37.40
B-HA-T4	13.22	3.47	1.86	8.29	26.84

In the same way as was done for materials described in the preceding chapters, the solids obtained were calcined at 550°C to remove the organic compounds. Figure 6.27 shows the XRD patterns of the samples before and after calcination. It can be observed that the characteristic peaks of the structure are maintained.

Thermogravimetric analyses were performed to verify that the calcination was complete and no rest of organic remains inside the structure (Figure 6.28). For these analyses it can be confirmed that all the organic compounds were removed from the sample.

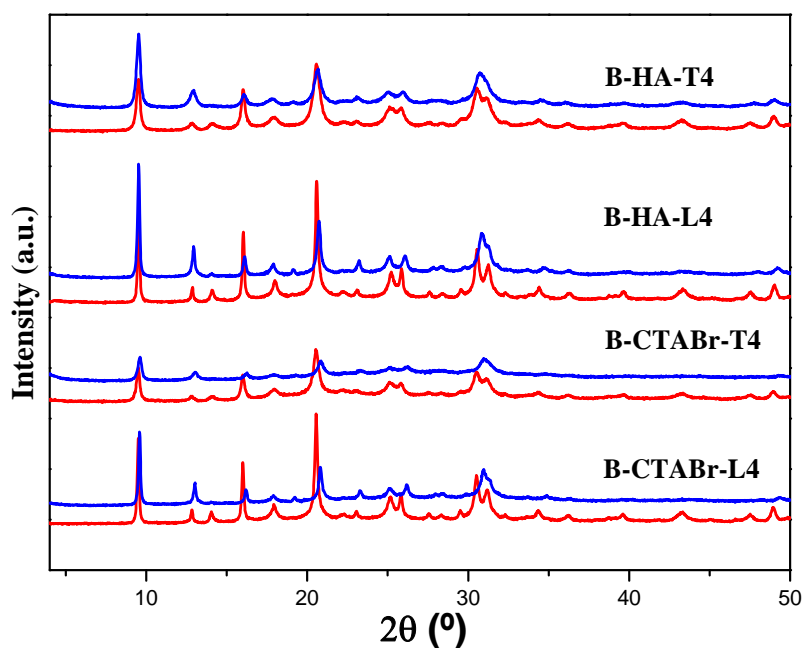


Figure 6.27. XRD patterns before (red line) and after (blue line) calcination.

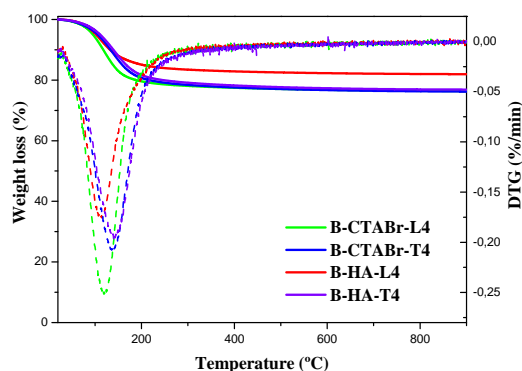


Figure 6.28. TGA (solid lines) and DTG (dashed lines) of calcined samples.

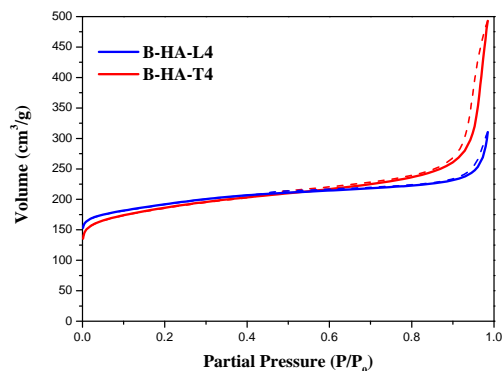


Figure 6.29. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples B-HA-L4 and B-CTABr-L4.

Calcined materials were analysed by nitrogen adsorption-desorption in order to determine their textural properties. The samples present type I isotherms, corresponding to microporous materials [12] (Figure 6.29). A small effect on textural properties was also observed. Samples obtained with colloidal silica exhibited BET surface area in the range 600-650 m²/g and pore volume around 0.40 ml/g, and the corresponding values

6. Synthesis in byphasic media

were 550 m²/g and 0.70 ml/g when TEOS was used as silica source. Also, samples obtained with TEOS have smaller microporous surfaces and higher external surface area compared with samples synthesized with colloidal silica, possibly due to their smaller crystallite size.

The chemical composition of samples determined by ICP-OES is presented in Table 6.11. The composition was strongly influenced by the silica source employed. Samples prepared with TEOS showed a Si/(Al+P) ratio higher than samples synthesized with colloidal silica.

Table 6.11. Elemental composition.

Sample	Molar composition	Si/(Al+P) _{gel}	Si/(Al+P) _{solid}	Si incorporation ^a
S-TEAOH-5	Si _{0.17} Al _{0.43} P _{0.40} O ₂	0.15	0.20	1.31
B-CTABr-L4	Si _{0.20} Al _{0.44} P _{0.36} O ₂	0.15	0.25	1.53
B-CTABr-T4	Si _{0.23} Al _{0.43} P _{0.34} O ₂	0.15	0.30	1.76
B-HA-L4	Si _{0.10} Al _{0.53} P _{0.37} O ₂	0.15	0.11	0.77
B-HA-T4	Si _{0.18} Al _{0.50} P _{0.32} O ₂	0.15	0.22	1.38

^aThe level of silicon incorporation is defined as the molar ratio of: $[Si/(Si+Al+P)_{solid}]/[Si/(Si+Al+P)_{gel}]$.

6.2.4.2. MECHANISM OF SUBSTITUTION STUDIED BY ²⁹Si NMR

²⁹Si CP/MAS NMR spectroscopy has been employed to investigate the distribution of silicon in the samples. ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the samples synthesized in the two-liquid phase system with both surfactants are shown in Fig 6.30.

Sample prepared with colloidal silica (B-CTABr-L4) presents a main band at -89 ppm attributed to Si(4Al) environments, indicating that the Si atoms are in phosphorous positions (mechanism SM2). Four additional bands can be observed at -94, -100, -106 and -110 ppm, which have been attributed to Si(xAl) due to the silicon is incorporated into the framework via substitution mechanism 3 (SM3), in which the incorporation of Si occurs via a simultaneous substitution of a pair of adjacent Al and P atoms by two Si atoms. These bands are predominant in the case of sample prepared with TEOS (B-CTABr-T4), which exhibits lower intensity for the resonance corresponding to Si(4Al) species. Therefore, this sample is expected to have stronger acid sites than the one synthesized with colloidal silica.

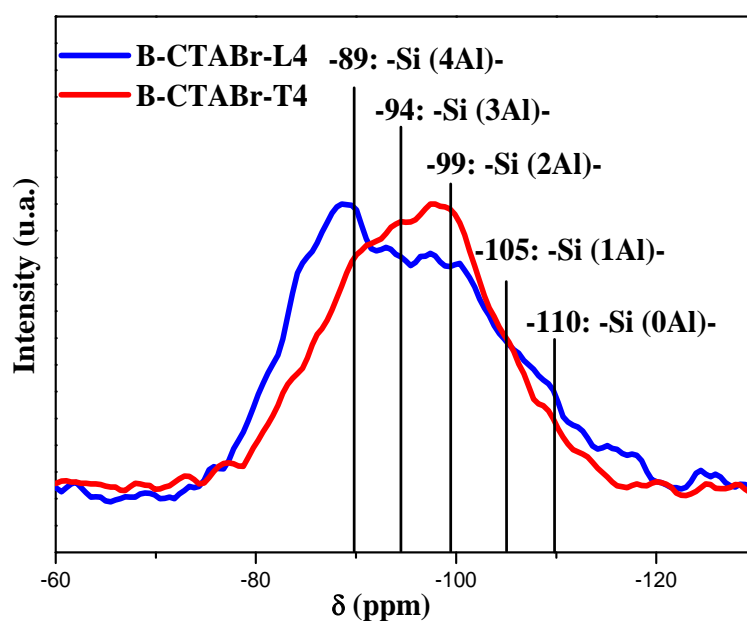


Figure 6.30. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of calcined samples.

6.5.3. CATALYTIC ACTIVITY

The catalytic activity of these materials in the MTO reaction was studied at 400 and 450°C and a WHSV of 1.2 h⁻¹ as described previously in the experimental section.

As it has been seen along this section, the physicochemical properties of the synthesized materials are influenced by the silica source. These differences play an important role in the MTO reaction.

When lower temperature (400°C) is used (Figure 6.31), at the initial stage of the reaction (the first 3 hours of time on stream –TOS–) all the catalysts present a complete conversion of oxygenates (both methanol and dimethylether) and high selectivity to short chain olefins (C₂⁼-C₄⁼). However, with an increase in the time of reaction, important differences in the catalytic behaviour began to appear among the different samples. With both surfactants, samples prepared with colloidal silica retain high conversion during more time. Sample B-CTABr-L4 maintains the conversion above 80% during 8 hours while for the counterpart sample prepared with TEOS (B-CTABr-T4), the conversion goes down at 4 hours. Practically the same occurs with samples synthesized with hexadecylamine. Sample B-HA-L4 maintains the conversion above 80% during 6 hours while for the sample prepared with TEOS (B-HA-T4), the conversion goes down dramatically at 3 hours.

6. Synthesis in byphasic media

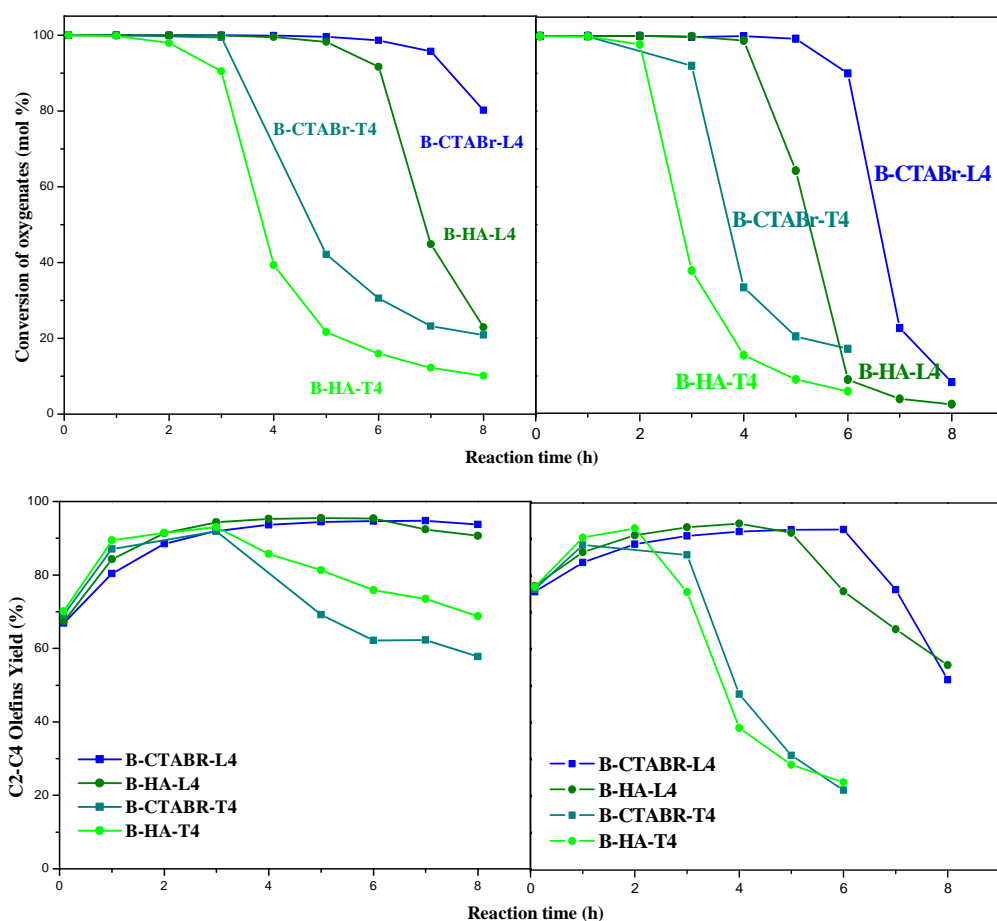


Figure 6.31. Conversion of oxygenates (top) and selectivity to short chain olefins (bottom) vs. time on stream at 400°C (left) and 450°C (right) for the different samples. Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹; 1.0 g of catalyst

In the same way as other catalyst previously tested, the catalyst life time decreased when the temperature increased from 400 to 450°C. The process is characterized by fast deactivation of the catalyst as a result of the formation of pore-blocking products in the course of the reaction, making the active centers of the catalyst less accessible for reactant molecules. At 450°C, samples prepared with colloidal silica also retain high conversion during more time. Sample B-CTABR-L4 maintains the conversion above 80% during 6 hours while the same sample prepared with TEOS (B-CTABR-T4), the conversion goes down at 3 hours. The same occurs with samples synthesized with hexadecylamine. Sample B-HA-L4 maintains the conversion above 80% during 4 hours while for the same sample prepared with TEOS (B-HA-T4), the conversion goes down dramatically at 2 hours.

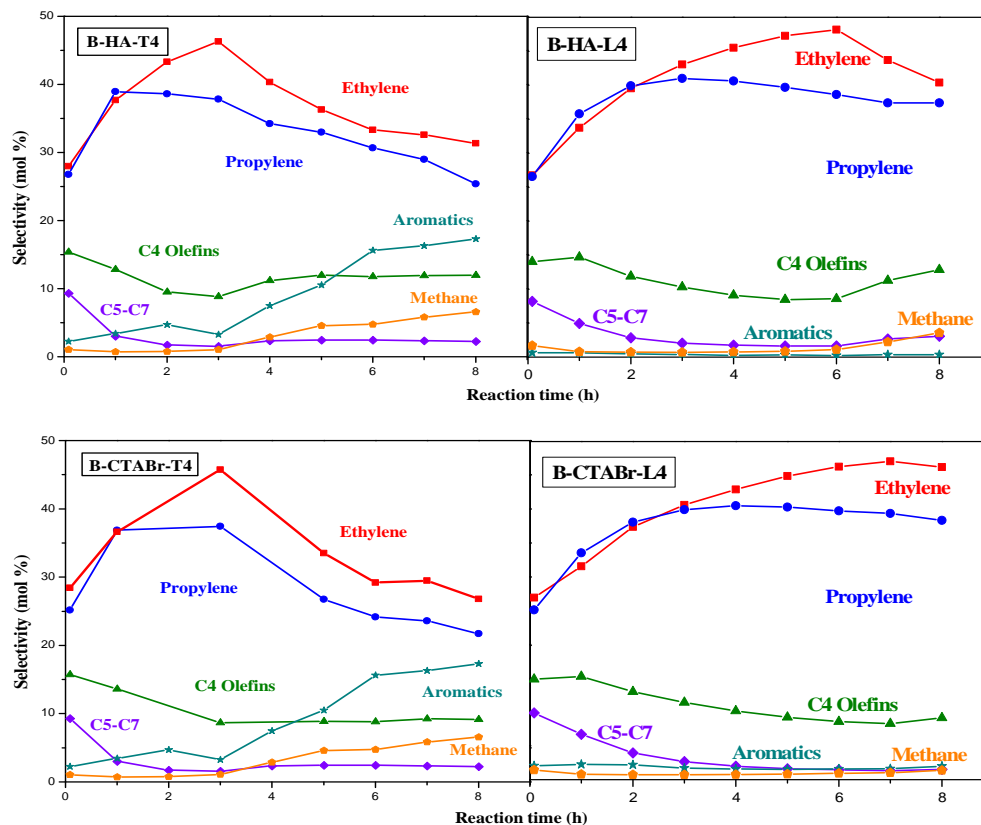


Figure 6.32. Selectivity to different hydrocarbons as a function of the time on stream at 400°C (top) and 450°C (bottom). Experimental conditions: WHSV = 1.2 h⁻¹ and 1.0 g of catalyst.

As it is indicated in the previous section, the distribution of the products for the two samples prepared with different surfactants is very similar. However, the silicon source has an important role in this regard (Figure 6.32). Samples prepared with TEOS present an important amount of methane and aromatics. This is due to the higher acidity that these solids possess, suggested by NMR and ICP-OES analyses. In these samples the concentration of strong acid sites is higher and they are responsible for secondary reactions obtaining important amount of aromatics compounds.

The main problem of this kind of catalyst in the MTO process is the rapid deactivation attributed to the deposition of high molecular weight hydrocarbons on the pore entrances. It is known that the external surface, crystal size and acidity influence the activity, selectivity and lifetime of the catalyst in this process. The smaller crystal size and high external surface allow the rapid diffusion of the products to the reaction media, avoiding subsequent transformations of the olefins to heavier products which deactivate the catalyst. Moreover it is necessary a mild acidity to transform the methanol in short olefins. If the acidity is low, the main product of the reaction is

dimethyl ether; but if the acidity of the solid is high, the olefins are transformed to heavier products. In this study, samples prepared with colloidal silica show an improved stability in this reaction even though these samples have a slightly larger crystal size and lower external surface. So in this case the parameter which can justify the higher stability of these samples is the acidity. The mild acidity that they possess (suggested by NMR and ICP-OES), allows them to transform the methanol into short olefins avoiding subsequent transformations of the olefins to heavier products which deactivate the catalyst.

REFERENCES

- [1] E.G. Derouane y R. Von Balmoos, *US Patent* 4 673 559 (1987).
- [2] E.G. Derouane, E.W. Valyocsik y R. Von Balmoos, *European Patent* 146 384 (1984).
- [3] E.G. Derouane y R. Von Balmoos, *European Patent* 174 122 (1985).
- [4] E.G. Derouane y R. Von Balmoos, *US Patent* 4 647 442 (1987).
- [5] R.H. Otteguil en "Surfactants". Editado por Th.F. Tadros. Academic Press, London (1984).
- [6] M.J. Franco. A. Mifsud. J. Pérez-Pariente. *Zeolites* 15 (1995) 117.
- [7] M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco, V. Fornés *J. Catal.* 173 (1998) 501.
- [8] S del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 731 (1995).
- [9] J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, A. Chica, A. Corma, I.A. Cody, W.J. Murphy, S.J. Linek, *W.O. Patent* 99/61558 (1999)
- [10] T. Blasco, A. Chica, A. Corma, W.J. Murphy, J. Agúndez-Rodríguez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 242 (2006) 153.
- [11] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *US Patent* 4 440 871 (1984).
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense collection of mesoporous silica particles. The particles exhibit various morphologies, including flat, plate-like structures and elongated, rod-like structures, all appearing as light gray, textured shapes against a dark background. The overall appearance is that of a porous, aggregated material.

**ADICIÓN DE AGENTES
MESOPORÓGENOS AL GEL
DE SÍNTESIS**

Capítulo 7

ADICIÓN DE AGENTES MESOPORÓGENOS AL GEL DE SÍNTESIS

7.1. INTRODUCCIÓN

7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

7.2.1.1. Preparación del carbón activo

7.2.1.2. SAPO-34

7.2.1.3. SAPO-18

7.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

7.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34

7.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18

7.2.2.3. Estudio de la mesoporosidad generada

7.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

7.2.3.1. Optimización de las condiciones de reacción

7.2.3.2. Experimentos con mayor velocidad espacial

7.2.3.2.1. SAPO-34

7.2.3.2.2. SAPO-18

7.2.3.2.3. Influencia de la estructura en el proceso MTO

7.3. BIBLIOGRAFÍA

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha podido comprobar, y se ha mencionado anteriormente, el principal inconveniente de este tipo de catalizadores en la reacción MTO es su rápida desactivación, atribuida principalmente a la deposición de productos carbonosos -coque- sobre su superficie, bloqueando el acceso del reactivo a los canales del catalizador y, por tanto, a los centros activos localizados en el interior de los mismos. Como se ha comentado en la introducción, se han desarrollado diversas estrategias para intentar mejorar la accesibilidad de los centros activos de los materiales zeolíticos sin alterar su naturaleza química. Una posibilidad que se ha estudiado en diferentes materiales es generar mesoporosidad de distintas formas en los cristales de estos materiales. De esta manera, aparte del sistema microporoso característico de las estructuras zeolíticas habría un sistema intracrystalino adicional de mesoporos que facilitaría la accesibilidad hacia los centros ácidos [1].

Una manera de introducir mesoporosidad intracrystalina en los cristales de los materiales zeolíticos es añadir un “*template*” adicional que genere mesoporosidad y que se elimine en el proceso de calcinación [2,3]. Lo más habitual es utilizar un carbón [3] aunque también se han empleado estructuras supramoleculares de compuestos orgánicos [4].

La adición de carbón para generar zeolitas mesoporosas fue investigado por primera vez por un grupo de Haldor Topsøe A/S en el año 2000 [3]. En la Figura 1 se ilustra esquemáticamente cómo las partículas de carbón quedan encapsuladas en el cristal de la zeolita, y posteriormente se eliminan por combustión dando lugar al nuevo material que contiene poros en el lugar donde se encontraban localizadas las partículas de carbón. Este método ha sido utilizado para preparar cristales mesoporosos de diferentes zeolitas como ZSM-5 [3], ZSM-11 [5], ZSM-12 [6, 7], zeolita Y [8] y zeolita beta [9] e incluso algunos zeotipos como el AIPO-5 [10].

En este capítulo se describen las estrategias utilizadas para aumentar el tiempo de vida de los catalizadores SAPO-34 y SAPO-18 modificando el procedimiento de síntesis usando agentes generadores de mesoporosidad para evitar la rápida desactivación que presentan los catalizadores convencionales. Se ha utilizado el método anteriormente comentado de adición de carbón al gel de síntesis. Además, debido a la mayor polaridad de los aluminofosfatos comparados con las zeolitas, se trató el carbón con ácido nítrico concentrado con el objetivo de crear grupos oxigenados en la superficie del carbón y así aumentar su afinidad con los cristales del SAPO. También se ha utilizado un polímero hidrofílico, quitosano [11-18] (un biopolímero comercial de bajo coste que se obtiene a partir de la quitina presente en los caparazones de los

crustáceos), como agente generador de mesoporosidad, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis.

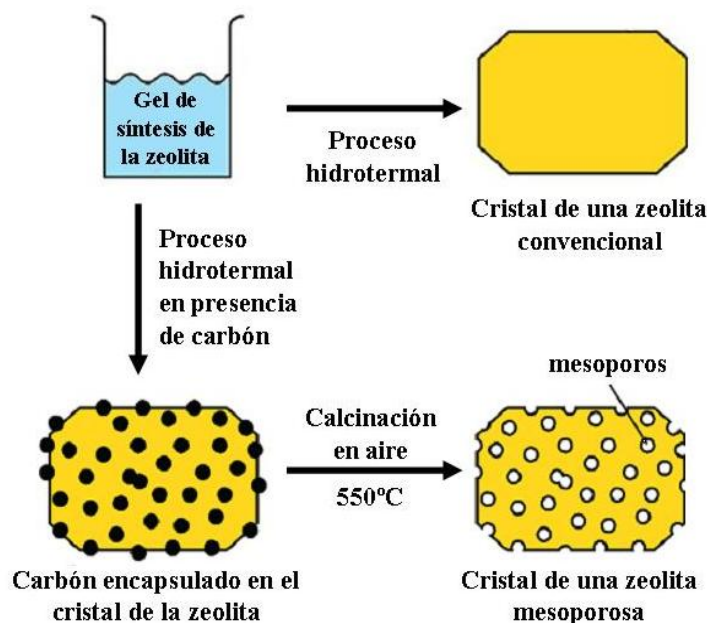


Figura 7.1. Procedimiento de síntesis de zeolitas convencionales y mesoporosas.

7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Para poder llevar a cabo los objetivos propuestos en este capítulo, se ha realizado una serie de experimentos en los que se varía la naturaleza y la cantidad del agente mesoporógeno empleado, manteniendo constante la relación Si/Al. Se han empleado microesferas de carbón (Cabot Corporation, BP2000, de 12 nm de tamaño de partícula promedio), tanto sin tratar como pretratado con ácido nítrico, nanofibras de carbono y el biopolímero quitosano. Se emplearon las mismas condiciones de síntesis (composición molar, temperatura y tiempo de síntesis) que en los catalizadores obtenidos en el capítulo 4. Se prepararon distintos geles de síntesis según el procedimiento descrito en el capítulo 3 (Sección 3.2.3.).

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

7.2.1.1. Preparación del carbón activo

El principal objetivo de llevar a cabo este tratamiento es crear grupos oxigenados en la superficie del carbón para aumentar la afinidad entre los cristales del SAPO y el carbón.

La manera más sencilla de introducir grupos oxigenados a estos materiales es realizar un tratamiento ácido, por ejemplo con ácido nítrico [19-21]. V. Dubois y col [19] realizaron un estudio de distintas condiciones de tratamiento oxidativo de carbón, variando temperatura y tiempo del tratamiento así como la concentración de agente oxidante (ácido nítrico). Los resultados mostraron que el número y tipo de grupos oxigenados generados depende de las condiciones del tratamiento. En el caso de utilizar concentraciones altas de agente oxidante, se forman muy rápidamente grupos ácidos (Tabla 1). Aumentando el tiempo de contacto entre el carbón y el ácido nítrico, aumenta mucho este número de grupos ácidos pero se destruye en gran medida la estructura del carbón disminuyendo drásticamente el área del mismo.

Por lo tanto, en este caso hay que llegar a una situación de compromiso en la cual se incorporen una cantidad importante de grupos oxigenados sin disminuir en gran medida las propiedades texturales del carbón.

Tabla 7.1. Propiedades acidas y texturales del carbón tratado con ácido nítrico [19].

Tratamiento		Acidez	Área BET		
Concentración HNO ₃ (M)	T (°C)	Tiempo (min.)	(meq/100g sólido)	(m ² /g)	
-	-	-	54	725	
0,25	25	1444	80	713	
0,25	65	1444	106	710	
0,25	105	1444	125	715	
14	105	1	163	645	
14	105	10	241	615	
14	105	25	330	540	
14	105	45	484	417	
14	105	52	519	287	
14	105	65	552	90	
14	105	90	583	49	
14	105	120	604	25	

Las microesferas de carbón fueron tratadas finalmente con una disolución de ácido nítrico 14M a la temperatura de ebullición del mismo (105°C). Para ello, se

calentaron 100 ml de ácido concentrado en un matraz. A continuación, se añadieron 10 gramos de carbón y se agitó la mezcla resultante durante 10 minutos. Pasado ese tiempo, el sólido obtenido se recogió por filtración y se lavó con agua hasta tener pH neutro en las aguas de lavado. El sólido se secó durante una noche a 100°C.

Una vez obtenido el sólido se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera de helio de las muestras de carbón antes y después del tratamiento. En la Figura 7.2 se puede observar que hay una gran diferencia en la pérdida de peso de ambas muestras. El carbón sin tratar tiene una pérdida de peso alrededor del 5%, mientras que la muestra oxidada presenta una pérdida del 15%, que puede atribuirse a la descomposición de grupos oxigenados que se han formado durante el tratamiento ácido, con la consiguiente pérdida de moléculas de CO y CO₂. La elevada pérdida de peso observada para el carbón tratado nos indica que durante la etapa de tratamiento se han creado una importante cantidad de grupos oxigenados en el carbón.

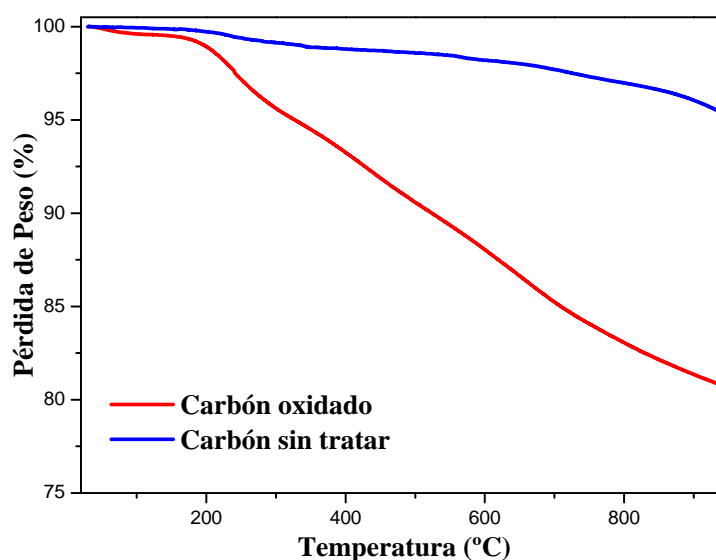


Figura 7.2. Análisis termogravimétricos de las muestras de carbón antes y después del tratamiento ácido.

7.2.1.2. Síntesis de SAPO-34

Los materiales SAPO-34 fueron sintetizados utilizando tres agentes directores de estructura diferentes (dietilamina, trietilamina e hidróxido de tetraetilamonio) y una combinación de dos (metilamina e hidróxido de tetraetilamonio). Como agentes generadores de mesoporosidad se han empleado distintas cantidades de esferas de

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

carbón, este mismo carbón pretratado con ácido nítrico, nanofibras de carbono y el biopolímero quitosano. En la Tabla 7.2 se detallan las composiciones de los geles, y la temperatura y tiempo de cristalización empleados en cada caso, para los distintos materiales. En casi todos los casos se obtiene la fase CHA pura. En el caso de emplear TEAOH es necesario aumentar la cantidad del mismo para obtener la fase pura, mientras que a menores contenidos de orgánico también aparece la fase AFI. Este fenómeno ocurre tanto al añadir carbón como quitosano.

Tabla 7.2. Condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de SAPO-34 mesoporoso.

Catalizador	Composición molar del gel	Aditivo	C/SiO ₂	T (°C)	t (días)	Producto	ρ sólido
C-TEAOH-0	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1TEAOH:40H ₂ O	BP2000	4,5	150	5	CHA+AFI	28,8
C-TEAOH-1	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	BP2000	4,5	150	5	CHA	26,9
C-TEAOH-2	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	BP2000	6,5	150	5	CHA	34,9
C-TEAOH-3	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	BP2000	7,6	150	5	CHA	24,4
		Nanofibras					
C-TEAOH-3N	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	de C	7,6	150	5	CHA	36,2
C-TEAOH-10X	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	BP2000 OX	4,5	150	5	CHA	22,5
C-TEAOH-30X	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	BP2000 OX	7,6	150	5	CHA	30,4
CHI-TEAOH-0	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,0TEAOH:40H ₂ O	Quitosano	1,2 *	150	5	CHA+AFI	16,8
CHI-TEAOH-1	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1,5TEAOH:40H ₂ O	Quitosano	1,2 *	150	5	CHA	10,7
C-TEA-1	1Al ₂ O ₃ :0,8P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :3TEA:50H ₂ O	BP2000	4,5	200	5	CHA	21
C-TEA-2	1Al ₂ O ₃ :0,8P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :3TEA:50H ₂ O	BP2000	6,5	200	5	CHA	24,4
C-DEA-1	1Al ₂ O ₃ :0,8P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :2DEA:50H ₂ O	BP2000	4,5	200	5	CHA	44,5
C-DEA-2	1Al ₂ O ₃ :0,8P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :2DEA:50H ₂ O	BP2000	6,5	200	5	CHA	45,1
C-TEAOH&MA-1	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1TEAOH:0,6MA:50H ₂ O	BP2000	4,5	170	2	CHA	47,9
C-TEAOH&MA-2	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0,6SiO ₂ :1TEAOH:0,6MA:50H ₂ O	BP2000	6,5	170	2	CHA	49,5

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

**Porcentaje en peso de quitosano en el gel.*

7.2.1.3. Síntesis de SAPO-18

El material SAPO-18 fue sintetizado utilizando N,N-diisopropiletilamina (DPREt) como agente director de estructura. La composición molar de los geles es 1Al₂O₃:0,8P₂O₅:0,6SiO₂:1,6DPREt:25H₂O en todos los casos. En estas síntesis se emplearon como agentes mesoporógenos esferas de carbón tanto pretratado como sin pretratar y quitosano. Las condiciones de síntesis empleadas se detallan en la Tabla 7.3. En este caso, se obtiene siempre la fase AEI menos cuando se introducen grandes cantidades de quitosano, que aparece también la fase AFI.

Tabla 7.3. Condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de SAPO-18 mesoporoso. Todas las síntesis se realizaron por tratamiento a 160°C durante 6 días de geles con composición molar $1\text{Al}_2\text{O}_3:0,8\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1,6\text{DPREt}:25\text{H}_2\text{O}$.

Catalizador	Aditivo	C/SiO₂	Producto	ρ sólido
C-18-1	BP2000	4,5	AEI	34,3
C-18-2	BP2000	7,6	AEI	58,8
C-18-10X	BP2000-OX	4,5	AEI	46,6
C-18-20X	BP2000-OX	7,6	AEI	39,7
CHI-18-1	Quitosano	1,5*	AEI	6,40
CHI-18-2	Quitosano	2,0*	AEI	34,3
CHI-18-3	Quitosano	4,9*	AEI + AFI	34,1

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

**Porcentaje en peso de quitosano en el gel.*

7.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

7.2.2.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SAPO-34

En casi todas las síntesis ensayadas se obtuvieron fases puras de SAPO-34 como se pudo verificar por difracción de rayos X (Figuras 7.3 y 7.4). Todas las muestras presentan los picos de difracción característicos de la estructura chabacita (CHA) propia del SAPO-34 [22]. Cuando se emplean los agentes mesoporógenos en la síntesis de los materiales no se observan diferencias notables en los espectros de difracción comparándolos con las muestras sin aditivos, lo cual indica que no debe haber grandes diferencias en los tamaños de partícula de los cristales entre las muestras con y sin aditivos para un mismo agente director de estructura. Cabe destacar que las muestras sintetizadas con TEAOH presentan picos más anchos y menos definidos, lo que se debe a su mucho menor tamaño de cristal (al igual que ocurría con las muestras descritas en el capítulo 4), como se determinará a partir de los análisis por SEM.

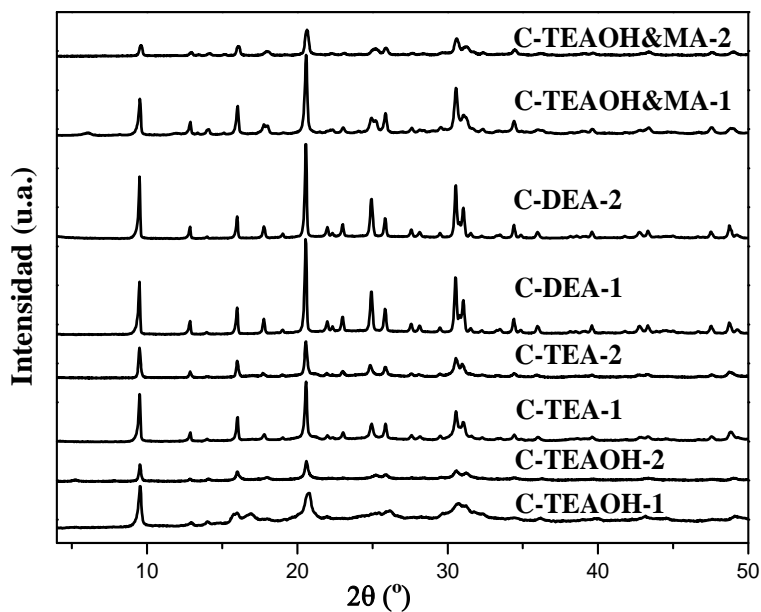


Figura 7.3. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas sintetizadas con diferentes agentes directores de estructura y utilizando carbón BP2000 como agente mesoporógeno.

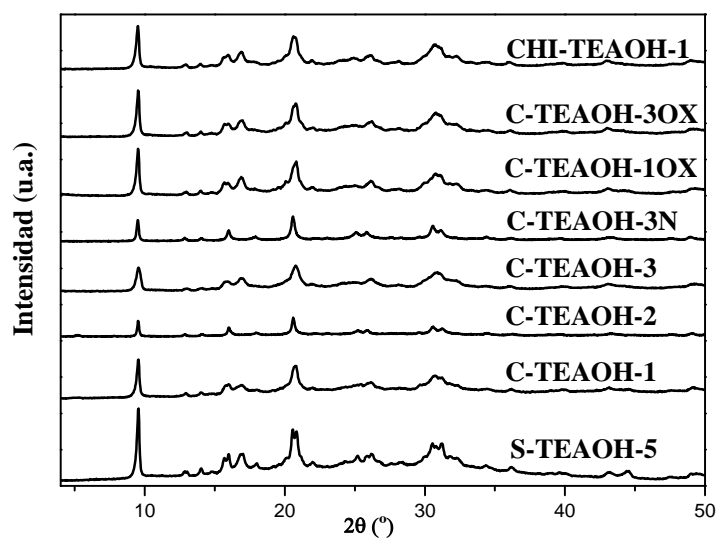


Figura 7.4. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas sintetizadas con TEAOH y diferentes agentes mesoporógenos. Como referencia, se ha incluido el difractograma de una muestra sintetizada sin aditivos mesoporógenos (S-TEAOH-5).

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 7.5). Se encontró una influencia notable en el tamaño de los cristales de SAPO-34 obtenidos en función de la molécula orgánica empleada como agente director de estructura al igual que ocurría en las muestras sintetizadas en el capítulo 4. En el caso de las muestras preparadas con TEA, DEA y TEAOH&MA se observa la morfología típica, cúbica-romboédrica, que es bastante similar a la de la chabacita natural. El tamaño medio de estos prismas es aproximadamente $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}$ (Figura 7.5). Las muestras sintetizadas con TEAOH presentan una forma y tamaño de los cristales bastante diferente.

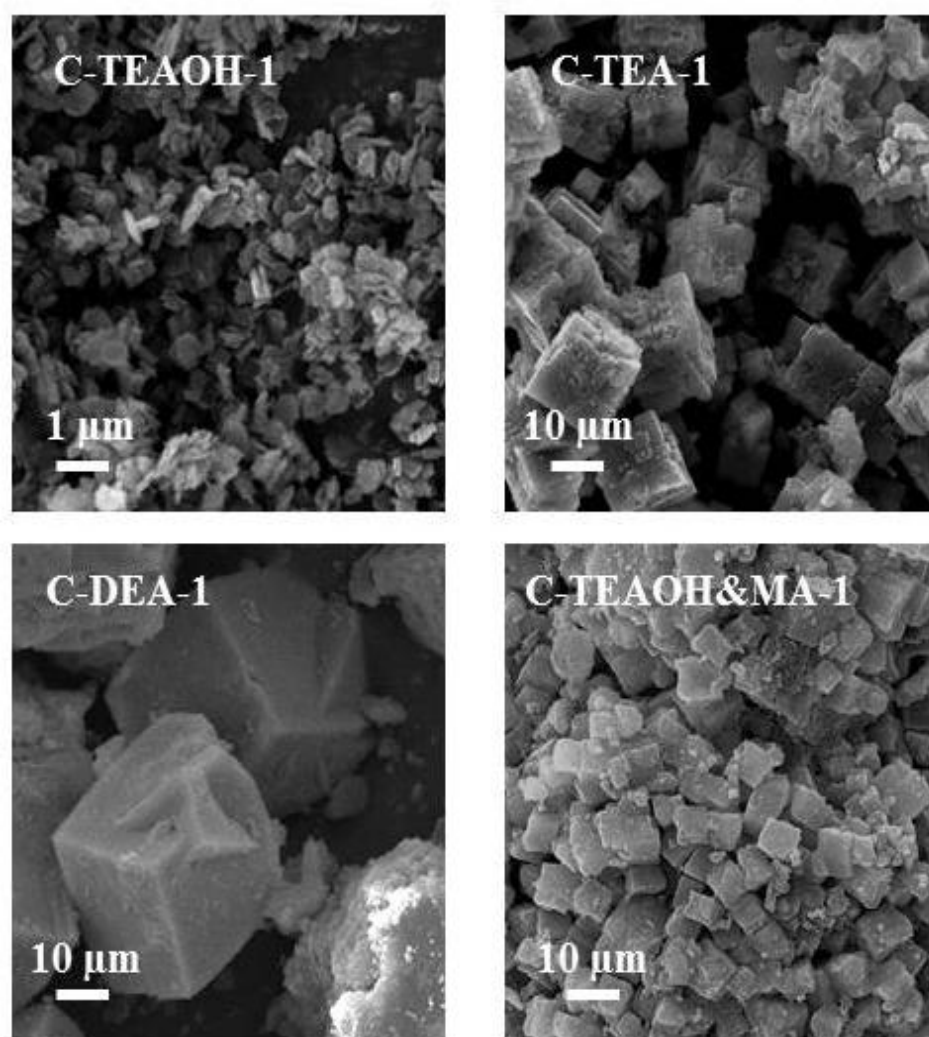


Figura 7.5. Micrografías de algunas muestras calcinadas.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

Como se puede observar en la Figura 7.6, la morfología y el tamaño cristalino se ve afectado por el agente mesoporógeno empleado. Las muestras preparadas con microesferas de carbón están formadas por placas pequeñas con tamaños alrededor de $0,5 \times 0,3 \mu\text{m}$. En el caso de emplear quitosano se forman prismas romboédricos de aproximadamente $0,4 \times 0,3 \times 0,3 \mu\text{m}$. Por último, en el caso de usar nanofibras de carbono el tamaño de los cristales se reduce bastante, obteniendo prismas romboédricos de $0,1 \times 0,1 \times 0,05 \mu\text{m}$. Estas diferencias están en concordancia con los datos de rayos X presentados previamente, confirmando de nuevo que las muestras sintetizadas con TEOH tienen un tamaño de cristal bastante menor que el resto.

La incorporación de los agentes mesoporógenos en los cristales de SAPO-34 se verificó mediante análisis termogravimétricos. Los perfiles de ATG de las distintas muestras estudiadas se presentan en la Figura 7.7. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico y el aditivo empleado en el interior de los canales de la estructura se realizan en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 150°C , es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 150 y 550°C . Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 550°C , está asociada principalmente a la eliminación del carbón (agente mesoporógeno), aunque puede haber también una pequeña contribución debida a restos del ADE, como ya se comentó en el capítulo 4. En cualquier caso, esta contribución es poco significativa en casi todos los casos, como se puede comprobar en cada gráfica al comparar estos análisis con los de las muestras sintetizadas sin aditivos mesoporógenos, que se han incluido de forma comparativa.

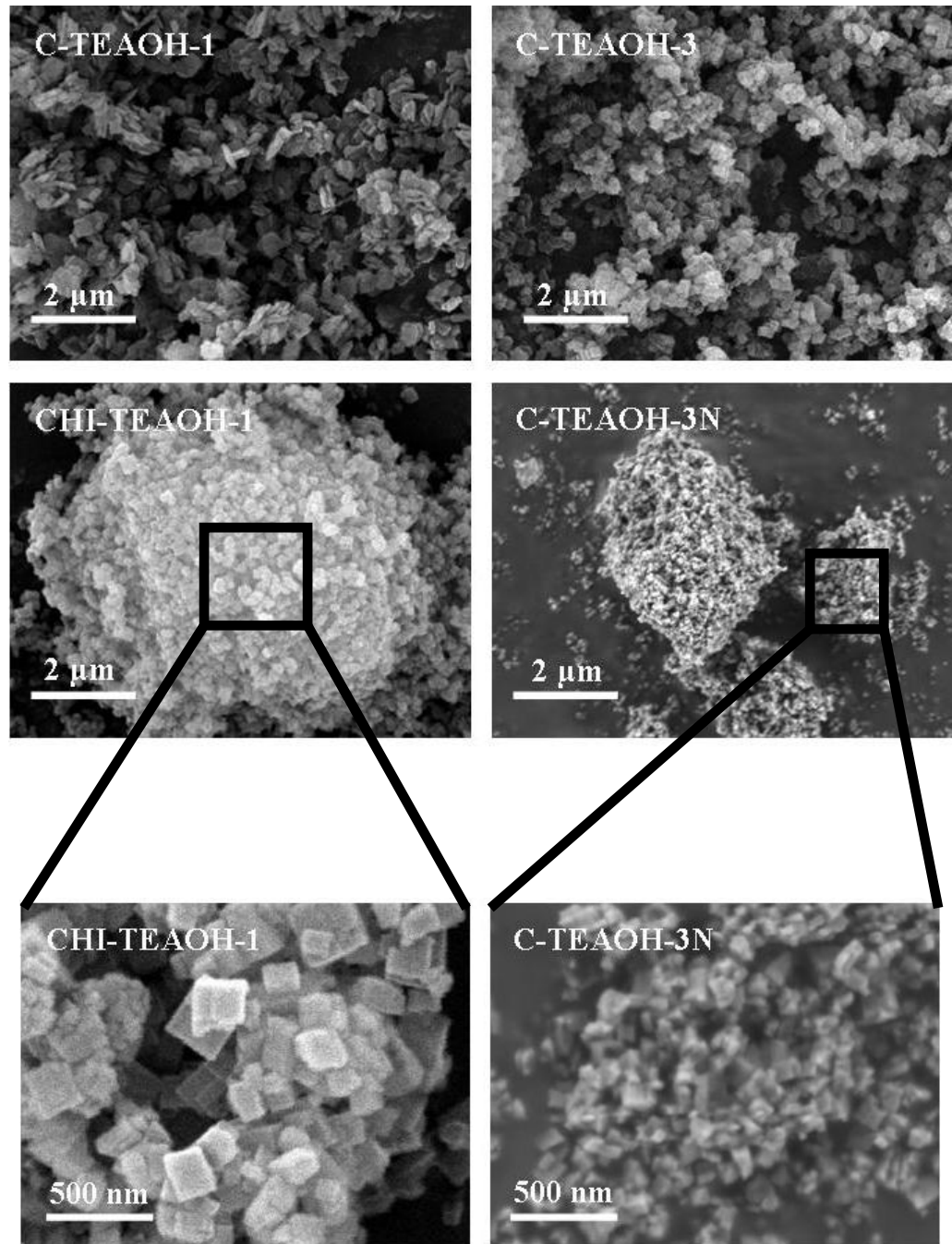


Figura 7.6. Micrografías de algunas muestras preparadas con TEOAH calcinadas.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

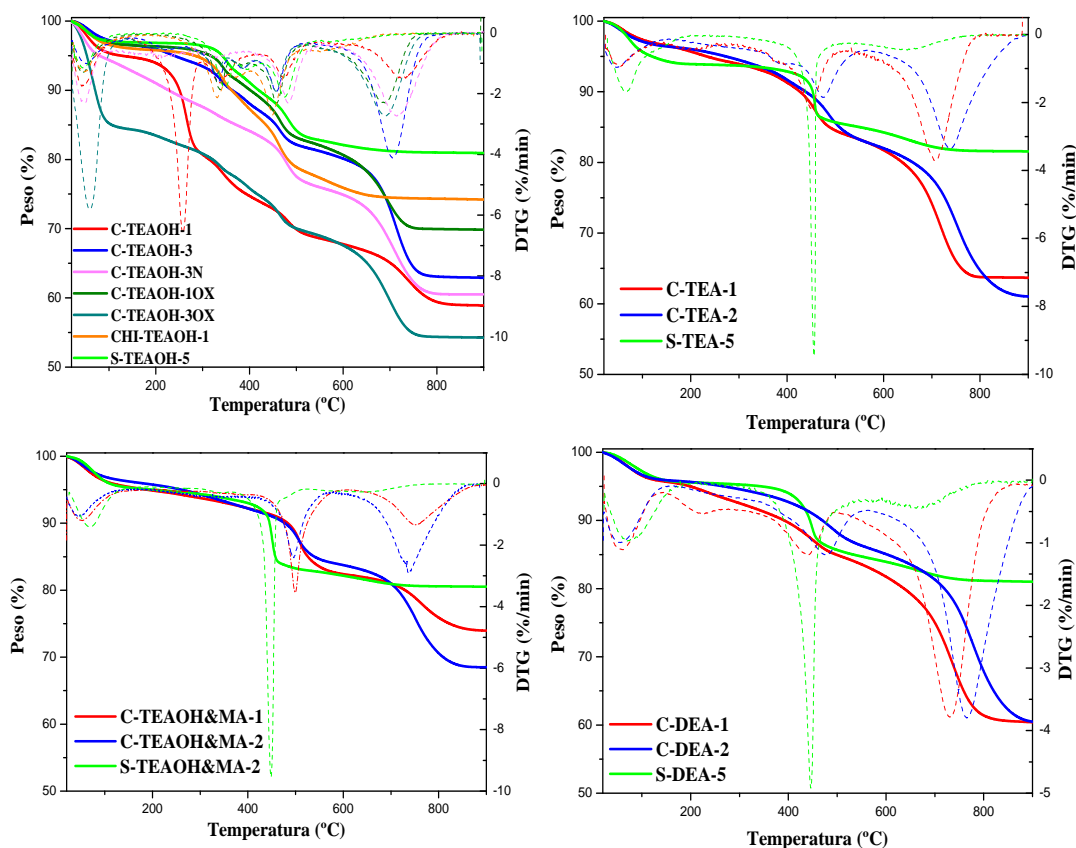


Figura 7.7. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sin calcinar. En línea continua se representa el ATG y en línea discontinua la DTG.

En la tabla 7.4 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Se puede observar que cuanto mayor es la cantidad de carbón añadida en el gel, mayor es el contenido de carbón en el sólido. Sin embargo, la cantidad incorporada de carbón no aumenta con el tratamiento ácido del carbón como se puede observar en las muestras preparadas con TEOAH. También cabe destacar que las muestras C-TEAOH-3 y C-TEAOH-3N preparadas con dos carbones diferentes pero con la misma cantidad del mismo, incorporan prácticamente la misma cantidad de agente mesoporógeno en el sólido. La muestra preparada con quitosano pierde bastante peso a temperaturas bajas, lo que sugiere que el quitosano se descompone y elimina a temperaturas inferiores que el carbón.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

Tabla 7.4. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			Contenido
	I (T < 150°C)	II (150 < T < 550°C)	III (T > 550°C)	Orgánico (%)
S-TEAOH-5	3,12	14,16	1,80	15,96
C-TEAOH-1	5,13	26,19	9,66	35,85
C-TEAOH-2	6,43	29,00	10,27	39,27
C-TEAOH-3	3,52	14,92	18,63	33,55
C-TEAOH-3N	5,43	18,73	15,27	34,00
C-TEAOH-10X	3,68	13,83	12,62	26,45
C-TEAOH-30X	15,59	14,79	15,27	30,06
CHI-TEAOH-1	4,25	24,31	8,87	33,18
S-TEA-5	6,19	8,66	3,57	12,23
C-TEA-1	3,48	12,88	19,92	32,80
C-TEA-2	3,69	13,58	21,71	35,29
S-DEA-5	4,71	11,02	3,52	14,54
C-DEA-1	4,51	10,66	24,65	35,31
C-DEA-2	4,02	10,87	25,98	36,85
S-TEAOH&MA-2	5,01	12,07	2,39	14,46
C-TEAOH&MA-1	4,62	13,10	8,31	21,41
C-TEAOH&MA-2	3,19	16,16	14,91	31,07

La relación carbón-sólido en las muestras preparadas con carbón como aditivo (Figura 7.8) es ligeramente inferior a esa relación en los gels de síntesis (línea discontinua). Relaciones similares carbón-sólido fueron obtenidas con el carbón pretratado, lo que indica que la oxidación del carbón tiene un efecto insignificante en la incorporación del carbón en la red inorgánica. Sin embargo, el quitosano se incorpora en mayor cantidad a la red debido a su mayor polaridad.

Para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Con estos materiales que contienen gran cantidad de carbón en su interior es necesario prolongar durante más tiempo la etapa de calcinación para asegurarnos de que no quede ningún residuo en el interior de los canales y cavidades de la estructura. Por ello, con esta serie de muestras el programa de calcinación fue diferente (Figura 7.9).

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

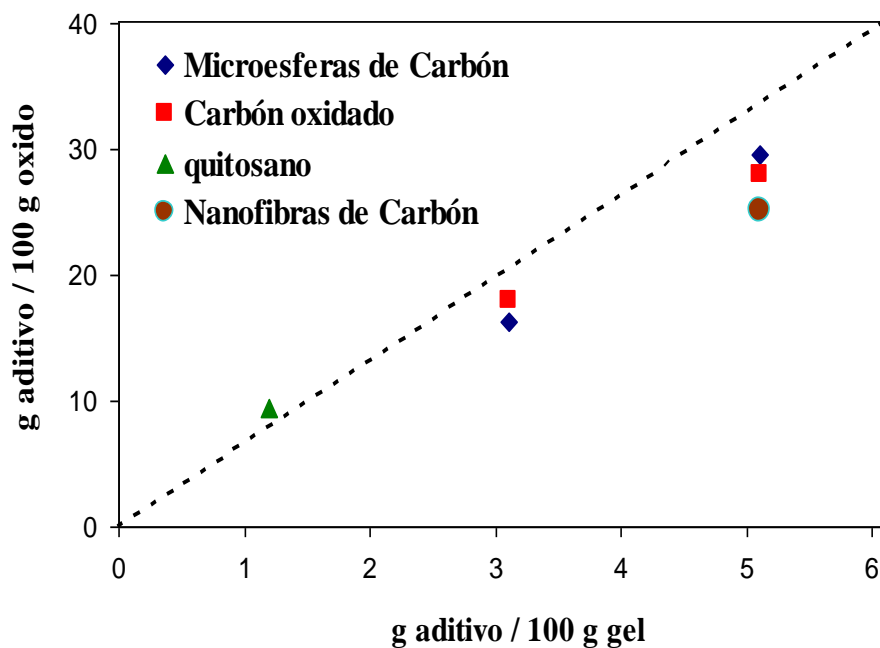


Figura 7.8. Correlación entre el mesoporógeno en el gel de síntesis y en la muestra original antes de calcinar de las muestras preparadas con TEAOH.

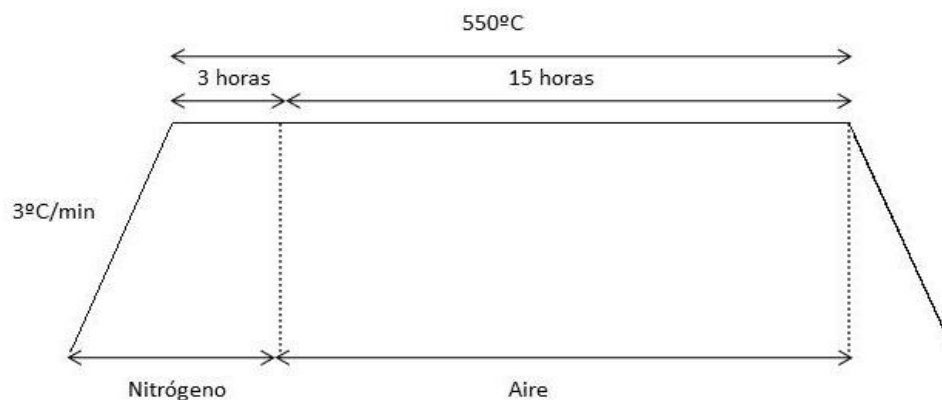


Figura 7.9. Esquema del proceso de calcinación.

En la Figura 7.10 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que se mantiene en todos los casos la estructura CHA.

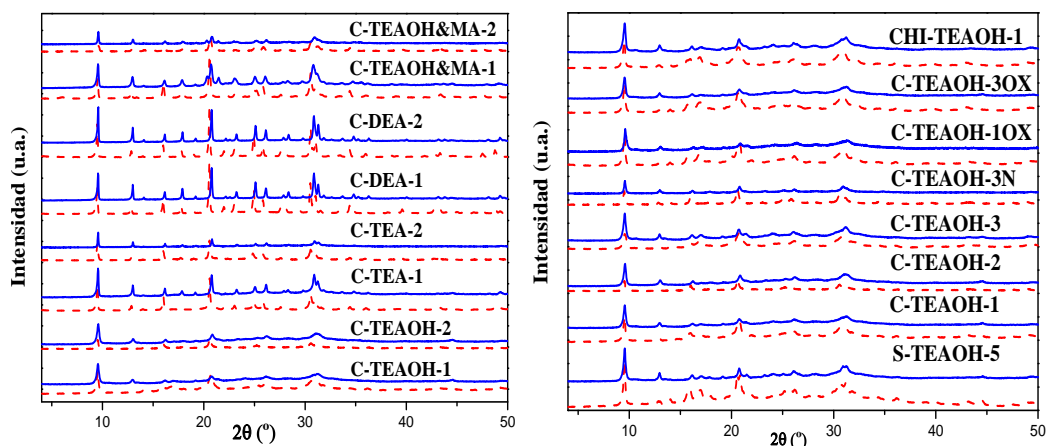


Figura 7.10. Difractogramas de rayos X antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

También se puede verificar mediante microscopía electrónica de barrido que se mantiene la morfología durante el proceso de calcinación. En la Figura 7.11 se presenta la muestra C-TEAOH&MA-1 antes y después de calcinar. En las imágenes se observa claramente como la morfología se mantiene durante la calcinación. Las muestras calcinadas parecen “más limpias” porque en las muestras originales, la rugosidad que se observa es debido al carbón depositado en la superficie.

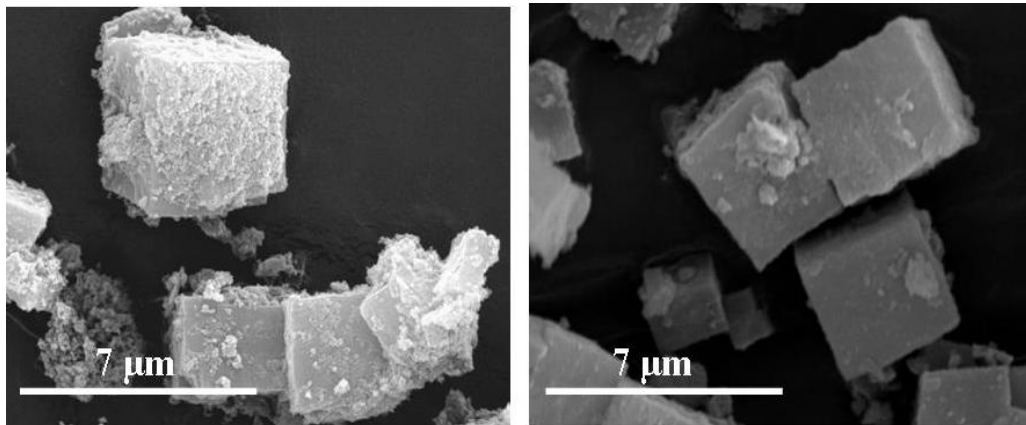


Figura 7.11. Micrográficas de la muestra C-TEAOH&MA-1 antes (izquierda) y después de calcinar (derecha).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

(Figura 7.12). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos -OH, típica de este tipo de materiales.

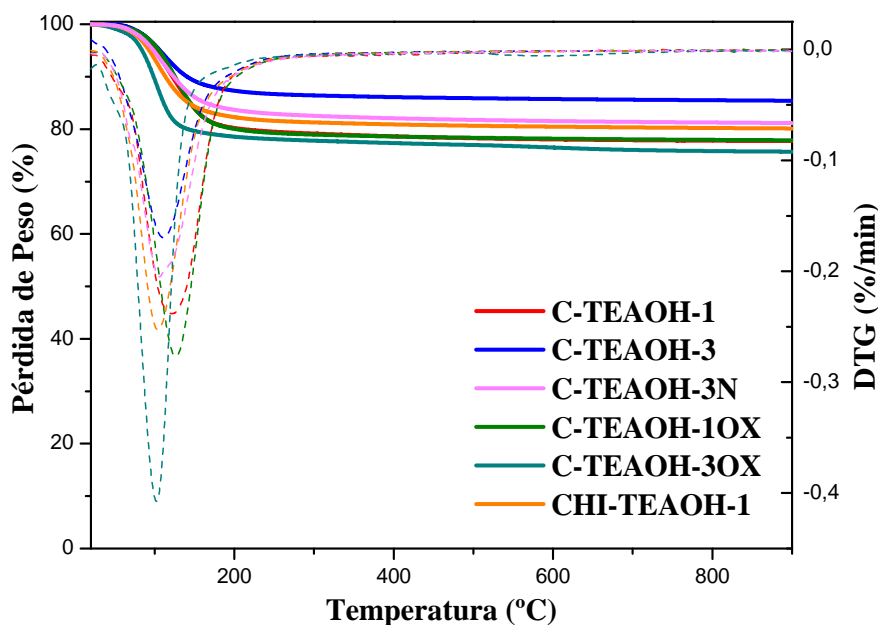


Figura 7.12. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa el ATG y en línea discontinua la DTG.

En cuanto a las propiedades texturales de las muestras sintetizadas con la adición del carbón o quitosano, a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, se comprueba cómo en todos los casos aumenta la mesoporosidad, aunque de diferente forma dependiendo del mesoporógeno empleado (Figura 7.13) y Tabla 7.5.

En el caso de las muestras tratadas con mayor cantidad de carbón, tanto original como modificado por tratamiento con ácido nítrico, se observa un aumento del volumen de poro superior al 10 %, aunque con una disminución apreciable en la superficie específica calculada según el método BET (Tabla 7.5), que como ya se ha comentado antes tiene ciertas limitaciones para la caracterización de sólidos microporosos. En cualquier caso, y de forma general para todas las muestras preparadas con aditivos mesoporógenos, se observa un aumento en el volumen de poro no microporoso, probablemente debido a la generación de meso y macroporos tras la calcinación de las

muestras así preparadas, tal y como se ha descrito previamente en la literatura [9, 23,24]. Si comparamos las muestras preparadas con la misma cantidad de carbón pretratado y sin pretratar no se obtienen grandes diferencias en la mesoporosidad generada. Por lo tanto, parece que este tratamiento no ha sido muy efectivo. Sin embargo, comparando las muestras C-TEAOH-3 y C-TEAOH-3N que están preparadas con la misma cantidad de carbón pero de diferente tipo (esferas y fibras, respectivamente), se observa que la muestra preparada con nanofibras de carbón presenta mayor área BET y en concreto mayor área microporosa. Este resultado parece indicar que utilizando nanoesferas de carbón se forma mayor cantidad de área no microporosa que al utilizar las fibras de carbono.

Tabla 7.5. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{no micro}	V _{tot}	V _{micro}	V _{no micro}	V _{micro} /V _{total}
S-TEAOH-5	652	608	44	0,45	0,26	0,19	0,58
C-TEAOH-1	522	470	52	0,49	0,20	0,29	0,41
C-TEAOH-2	384	327	57	0,38	0,14	0,24	0,37
C-TEAOH-3	501	449	52	0,50	0,19	0,31	0,38
C-TEAOH-3N	553	508	45	0,51	0,22	0,29	0,43
C-TEAOH-10X	458	402	56	0,37	0,17	0,20	0,46
C-TEAOH-30X	506	454	52	0,51	0,19	0,32	0,37
CHI-TEAOH-1	456	426	30	0,43	0,18	0,25	0,42
S-TEA-5	609	611	0	0,32	0,26	0,06	0,81
C-TEA1	442	429	13	0,30	0,17	0,13	0,57
C-TEA2	500	475	25	0,40	0,20	0,20	0,50
S-DEA-5	555	559	0	0,31	0,24	0,07	0,77
C-DEA-1	515	506	9	0,34	0,21	0,13	0,62
C-DEA2	515	471	44	0,37	0,20	0,17	0,54
S-TEAOH&MA-2	583	571	12	0,34	0,24	0,10	0,71
C-TEAOH&MA-1	513	500	13	0,38	0,21	0,07	0,55
C-TEAOH&MA-2	379	320	59	0,31	0,13	0,18	0,42

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

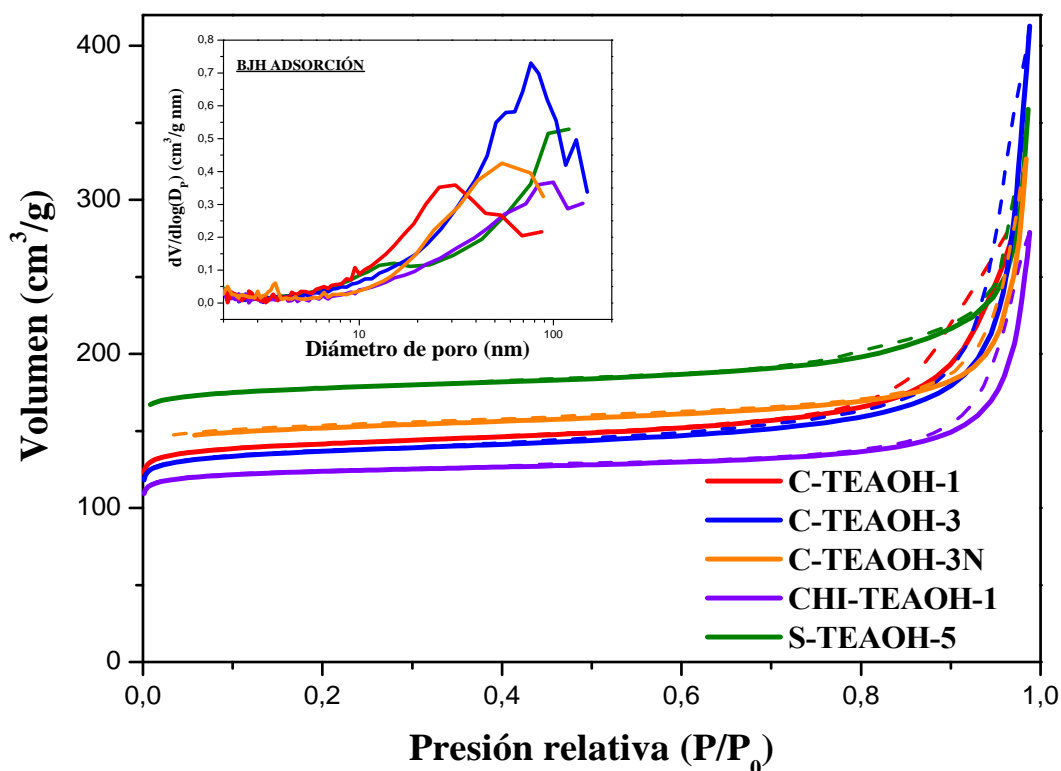


Figura 7.13. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de varias muestras seleccionadas calcinadas. En el recuadro se han representado las distribuciones de tamaño de poro.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 7.6. En todos los casos, la relación Si/(Al+P) es cercana a la del gel de partida, aunque generalmente un poco superior. La adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis parece que no afecta a la composición química de la red inorgánica, comparada con las muestras sintetizadas sin aditivos.

Tabla 7.6. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Catalizador	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-TEAOH-5	Si _{0,17} Al _{0,43} P _{0,40} O ₂	0,15	0,20	1,31
C-TEAOH-1	Si _{0,17} Al _{0,41} P _{0,42} O ₂	0,15	0,20	1,31
C-TEAOH-2	Si _{0,17} Al _{0,41} P _{0,42} O ₂	0,15	0,21	1,38
C-TEAOH-3	Si _{0,15} Al _{0,47} P _{0,39} O ₂	0,15	0,17	1,14
C-TEAOH-3N	Si _{0,14} Al _{0,46} P _{0,40} O ₂	0,15	0,16	1,07
C-TEAOH-10X	Si _{0,15} Al _{0,48} P _{0,38} O ₂	0,15	0,17	1,12
C-TEAOH-30X	Si _{0,15} Al _{0,46} P _{0,39} O ₂	0,15	0,18	1,15
CHI-TEAOH-1	Si _{0,16} Al _{0,45} P _{0,39} O ₂	0,15	0,18	1,23
S-TEA-5	Si _{0,14} Al _{0,48} P _{0,38} O ₂	0,17	0,16	0,98
C-TEA-1	Si _{0,16} Al _{0,51} P _{0,33} O ₂	0,17	0,18	1,14
C-TEA-2	Si _{0,17} Al _{0,48} P _{0,35} O ₂	0,17	0,21	1,21
S-DEA-5	Si _{0,16} Al _{0,56} P _{0,24} O ₂	0,17	0,20	1,21
C-DEA-1	Si _{0,24} Al _{0,42} P _{0,34} O ₂	0,17	0,33	1,71
C-DEA-2	Si _{0,20} Al _{0,48} P _{0,32} O ₂	0,17	0,25	1,42
S-TEAOH&MA-2	Si _{0,13} Al _{0,45} P _{0,41} O ₂	0,15	0,15	0,85
C-TEAOH&MA-1	Si _{0,18} Al _{0,44} P _{0,39} O ₂	0,15	0,21	1,38
C-TEAOH&MA-2	Si _{0,17} Al _{0,47} P _{0,37} O ₂	0,15	0,20	1,31

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

Mecanismos de sustitución estudiados mediante RMN de ²⁹Si

Se realizaron análisis de Resonancia Magnética Nuclear de silicio ²⁹Si-CP/MAS-RMN de algunas muestras calcinadas para conocer la distribución de los átomos de Si en la estructura de CHA. En la Figura 7.14 se han representado los espectros de ²⁹Si-CP/MAS-RMN de dichas muestras.

En todos los casos se observa una banda ancha en el intervalo de desplazamiento químico de -70 a -120 ppm. Esta banda está constituida por distintas señales a -89, -94, -99, -105 y -110 ppm, que corresponden a Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos, SM2 (sustitución de fósforo por silicio en la red del aluminofosfato) y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si), como ya se

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

ha mencionado antes. En la Figura se puede observar que todas las muestras preparadas con aditivos presentan un espectro bastante similar, con los mismos entornos de silicio. Por lo tanto cabría esperar que todas estas muestras posean centros ácidos de una fortaleza ácida bastante parecida. Sin embargo, la muestra sin aditivos (S-TEAOH-5) presenta un espectro diferente, con señales más intensas a -110 ppm, que corresponde a la presencia de entornos Si(0Al), indicando la formación de las denominadas “islas de silicio”. Como ya se comentó en capítulos anteriores, algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si(4Al)) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, Si(OAl)_n(OSi)_{4-n} [25]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 7.14, cabría esperar que la muestra S-TEAOH-5 presente centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que el resto de muestras, debido a la mayor presencia relativa de este tipo de entornos.

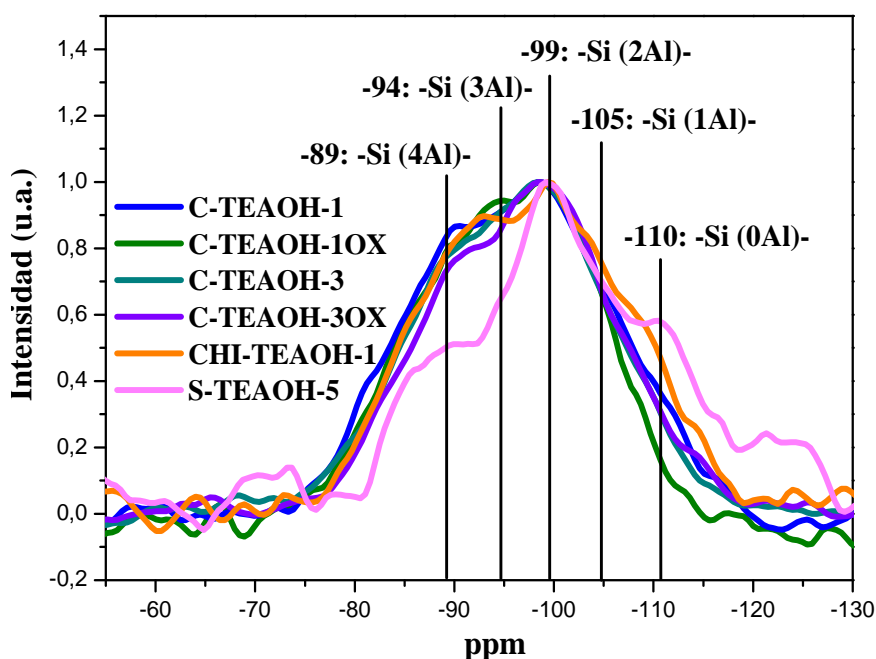


Figura 7.14. Espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN de las muestras calcinadas

7.2.2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SAPO-18

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos con los diferentes agentes mesoporógenos se presentan en la Figura 7.15. Todas las muestras presentan los picos de difracción característicos de la estructura AEI propia del SAPO-18 [26]. Cuando se emplean los agentes mesoporógenos en la síntesis de los materiales no se observan diferencias notables en los espectros de difracción comparándolos con la muestra sin aditivos, lo cual indica que no debe haber grandes diferencias en los tamaños de partícula de los cristales entre las muestras con y sin aditivos.

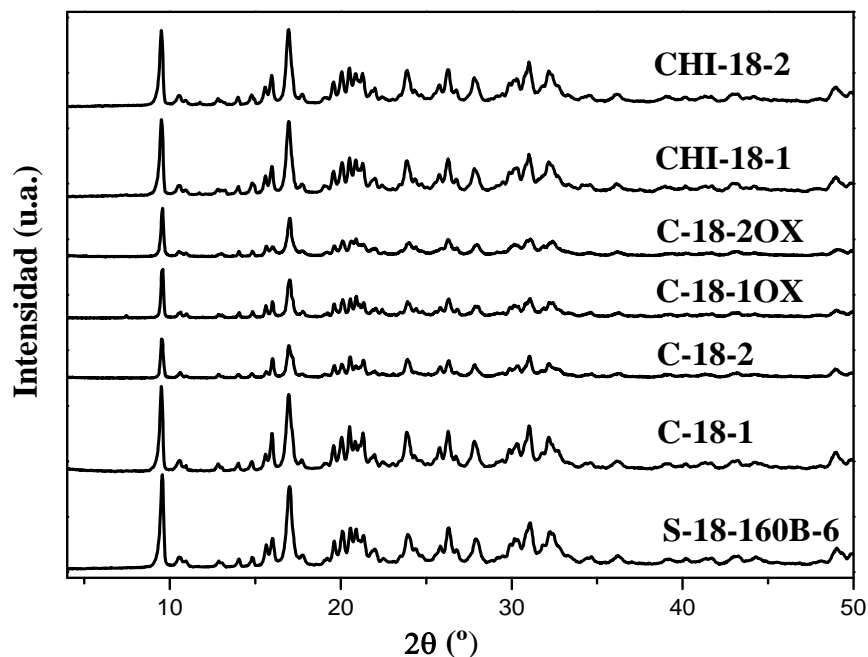


Figura 7.15. Difractogramas de rayos X de las distintas muestras no calcinadas de SAPO-18 sintetizadas con agentes mesoporógenos. Como referencia, se ha incluido el difractograma de una muestra sintetizada sin aditivos mesoporógenos.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figura 7.16). En general, las muestras están formadas por aglomerados de pequeñas placas, similares a los obtenidos con la muestra de SAPO-34 sintetizada con hidróxido de tetraetilamonio (S-TEAOH-5) con tamaño de cristal promedio alrededor de $0,4 \times 0,3 \mu\text{m}$. No se encontró una gran influencia de los diferentes agentes mesoporógenos en el tamaño de los cristales de SAPO-18, aunque se puede apreciar que las muestras preparadas con quitosano poseen un tamaño cristalino ligeramente inferior.

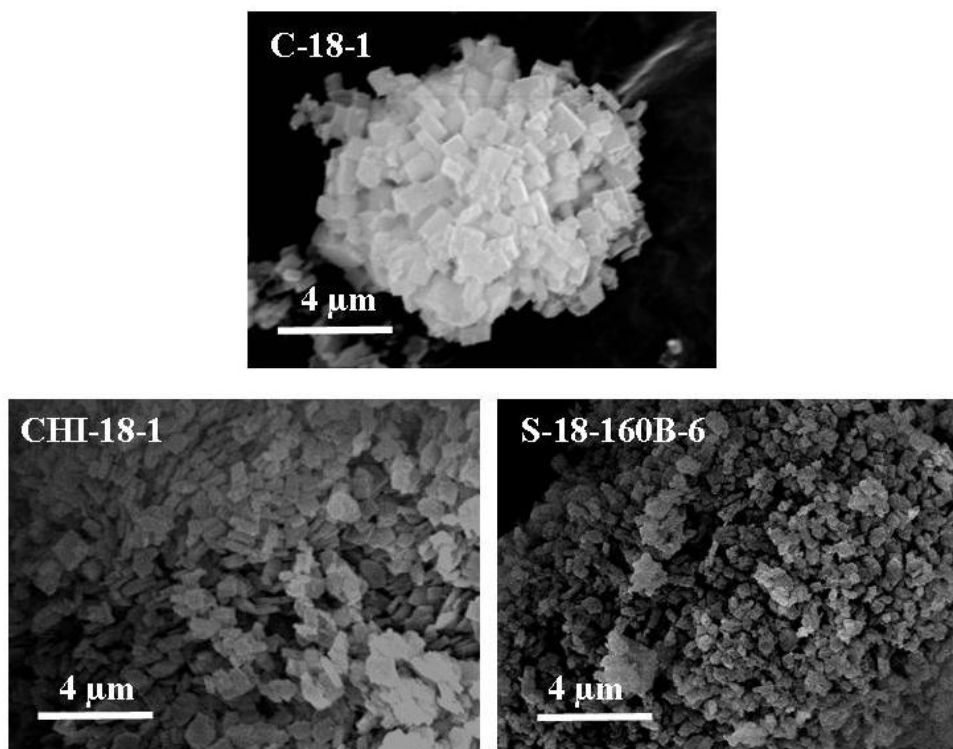


Figura 7.16. Micrografías de algunas muestras de SAPO-18 calcinadas.

La incorporación de los agentes mesoporógenos en los cristales de SAPO-18 se verificó mediante análisis termogravimétricos. Los perfiles de ATG de las distintas muestras estudiadas se presentan en la Figura 7.17. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico y el aditivo empleado en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 150°C, es debida a la desorción del agua. A continuación, entre 150 y 200°C (II) tiene lugar una pérdida característica de peso en este tipo de materiales atribuida a que parte del aluminio de la red se encuentra coordinado octaédricamente a cuatro átomos de oxígeno, unidos a cuatro átomos de fósforo, y a dos grupos hidroxilo, que se pierden en forma de agua a temperatura superior a la del agua fisisorbida en los canales del material. Este hecho ya ha sido descrito para otros silicoaluminofosfatos [27]. Después tiene lugar la tercera pérdida de peso (III) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 250 y 550°C. Finalmente, la cuarta pérdida de peso (IV), a temperaturas superiores a 550°C, está asociada principalmente a la eliminación del carbón. En las muestras preparadas con quitosano la pérdida de peso a temperatura mayor de 550°C es insignificante comparada con las muestras de carbón. Esto puede ser debido a que se incorpora menor cantidad de

orgánico y a que el quitosano se debe perder principalmente a temperaturas más bajas. En la tabla 7.7 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Se puede observar que cuanto mayor es la cantidad de carbón añadida en el gel mayor es el contenido de carbón en el sólido. Sin embargo, la cantidad incorporada de carbón no aumenta con el tratamiento ácido del carbón.

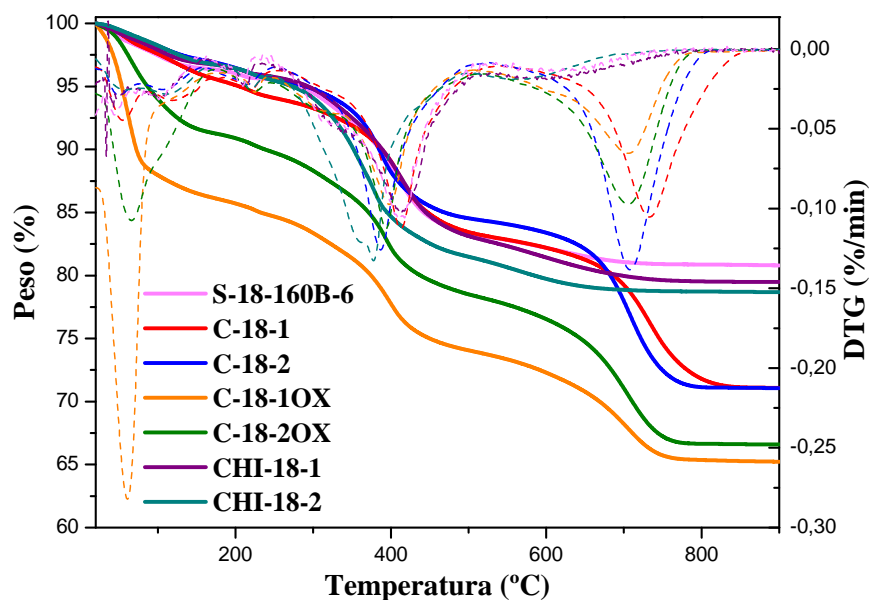


Figura 7.17. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sin calcinar. En línea continua se representa el ATG y en línea discontinua la DTG.

Tabla 7.7. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-18 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido Orgánico (%)
	I (T < 150°C)	II (150 < T > 250°C)	II (250 < T > 550°C)	IV (T > 550°C)	
S-18-160B-6	3,59	0,79	12,61	2,28	14,89
C-18-1	4,58	1,46	11,02	11,84	22,86
C-18-2	2,89	1,52	11,22	13,28	24,50
C-18-10X	13,69	1,62	10,70	8,63	19,33
C-18-20X	8,51	1,42	11,52	11,68	23,20
CHI-18-1	3,19	0,88	13,20	3,20	16,40
CHI-18-2	3,27	1,20	14,03	2,78	16,81

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que con los materiales SAPO-34 preparados con carbón, es necesario llevar a cabo la calcinación durante un período largo (Figura 7.9).

En la Figura 7.18 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. Se puede apreciar que los picos característicos de esta estructura se mantienen pero alguno de ellos sufre alguna pequeña modificación. Como se comentó en el capítulo 4, esto puede atribuirse a que la estructura SAPO-18 es muy flexible y las dimensiones de la celda unidad sufren cambios considerables al pasar de la forma recién preparada a la calcinada y estos cambios se ven reflejados en los patrones de difracción [28, 29].

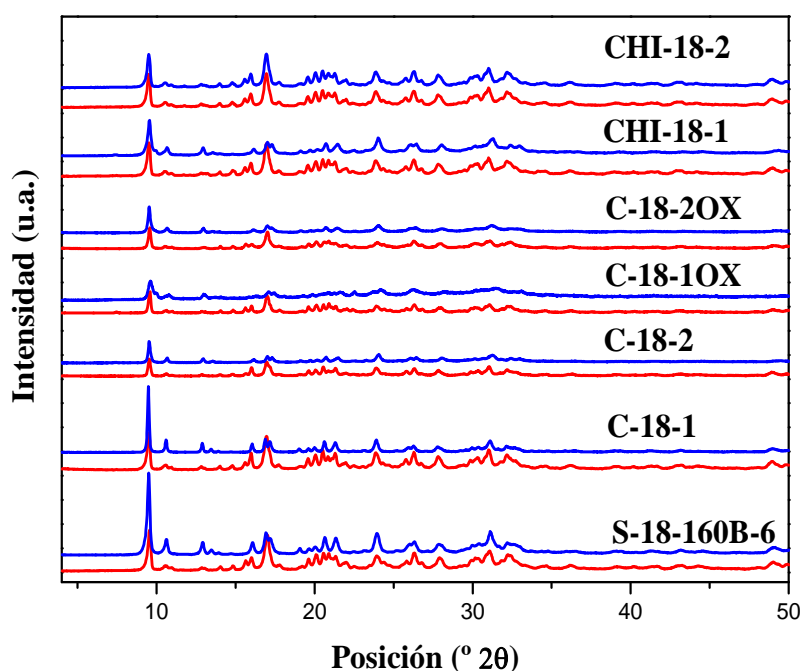


Figura 7.18. Difractogramas de rayos X de las distintas muestras calcinadas.

Al igual que para los materiales SAPO-34, se realizó análisis termogravimétrico para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura (Figura 7.19). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras.

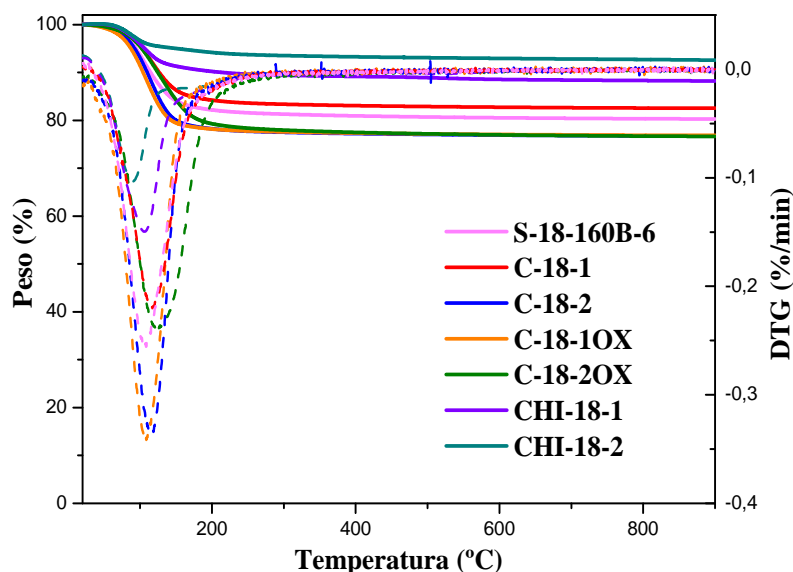


Figura 7.19. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa el ATG y en línea discontinua la DTG.

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. En cuanto a las propiedades texturales de las muestras sintetizadas con la adición del carbón nanométrico o quitosano, a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (Figura 7.20), se comprueba cómo en todos los casos aumenta en gran medida el área específica, tanto área BET como área microporosa, con respecto a la muestra preparada sin aditivos (Tabla 7.8). Sin embargo, y a diferencia de los materiales SAPO-34 comentados anteriormente, esto no se traduce en un aumento de superficie externa o mesoporosa ya que la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ para todas las muestras preparadas con aditivos es más cercana a la unidad que la de la muestra de referencia S-18-160B-6 preparada sin aditivos mesoporógenos. Comparando los datos de las distintas muestras con aditivos, cabe destacar que las preparadas con quitosano presentan menor cantidad de superficie microporosa y una mayor proporción de superficie externa o mesoporosa. Esto se traduce en una relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ menor que para las otras muestras, aunque mayor que la de la muestra S-18-160B-6.

En cualquier caso, y de forma general para todas las muestras preparadas con aditivos mesoporógenos, se observa un aumento del área específica y del volumen microporoso probablemente debido a la generación de microporos tras la calcinación de las muestras así preparadas.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

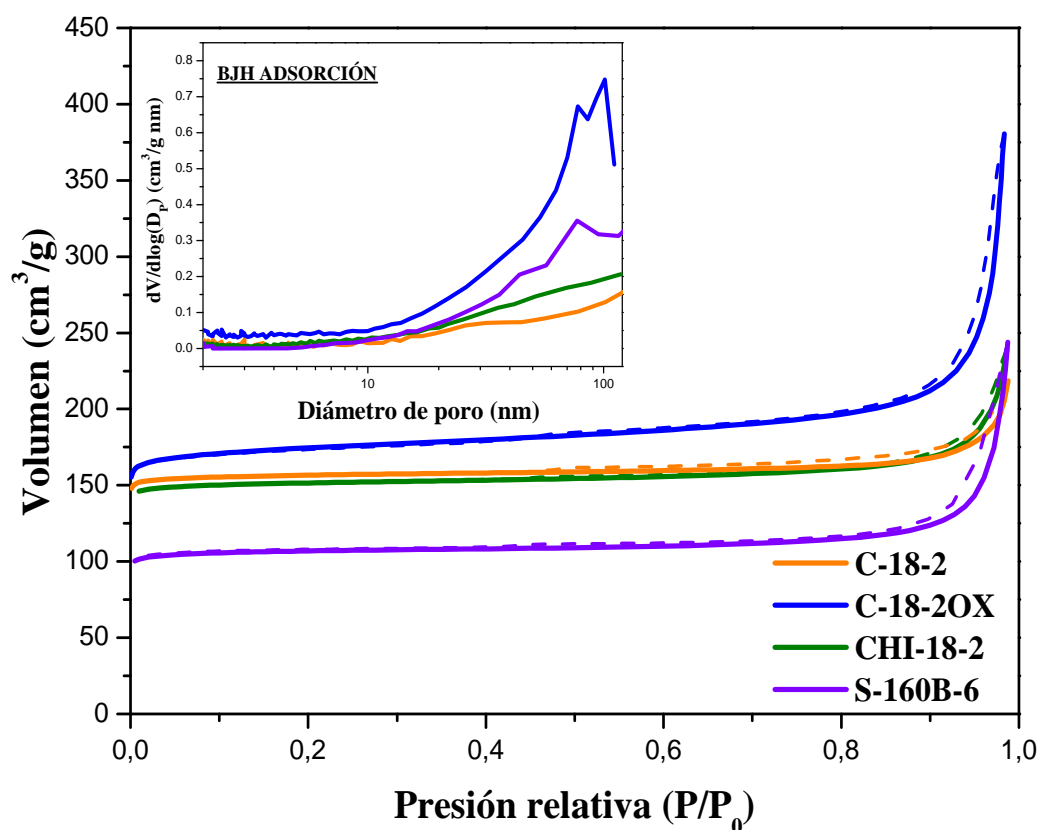


Figura 7.20. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de varias muestras seleccionadas calcinadas. En el recuadro se han representado las distribuciones de tamaño de poro.

Tabla 7.8. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
S-18-160B-6	393	378	15	0,38	0,16	0,22	0,42
C-18-1	583	570	13	0,32	0,24	0,08	0,75
C-18-2	579	564	15	0,34	0,24	0,10	0,71
C-18-10X	619	600	19	0,37	0,24	0,13	0,65
C-18-20X	642	585	57	0,38	0,25	0,13	0,66
CHI-18-1	458	429	29	0,30	0,19	0,11	0,63
CHI-18-2	557	537	20	0,37	0,23	0,14	0,62

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 7.9. En todos los casos, la relación Si/(Al+P) es cercana a la del gel de partida. La adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis parece que no afecta a la composición química de la red inorgánica, siendo la incorporación de silicio a la red en torno a 1 para todas las muestras.

Tabla 7.9. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Catalizador	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-18-160B-6	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,16	0,19	1,11
C-18-1	Si _{0,14} Al _{0,44} P _{0,42} O ₂	0,16	0,16	1,03
C-18-2	Si _{0,14} Al _{0,49} P _{0,37} O ₂	0,16	0,16	1,03
C-18-10X	Si _{0,12} Al _{0,47} P _{0,41} O ₂	0,16	0,14	0,88
C-18-20X	Si _{0,16} Al _{0,48} P _{0,36} O ₂	0,16	0,19	1,17
CHI-18-1	Si _{0,15} Al _{0,45} P _{0,40} O ₂	0,16	0,18	1,08
CHI-18-2	Si _{0,13} Al _{0,46} P _{0,41} O ₂	0,16	0,15	0,95

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

Mecanismos de sustitución estudiados mediante RMN de ²⁹Si

Se realizaron análisis de resonancia Magnética Nuclear de silicio ²⁹Si-CP/MAS-RMN de algunas muestras calcinadas para conocer la distribución de los átomos de Si en la estructura de AEI. En la Figura 7.21 se han representado los espectros de ²⁹Si-CP/MAS-RMN de dichas muestras.

En todos los casos se observa una banda ancha en el intervalo de desplazamiento químico de -70 a -120 ppm. Esta banda está constituida por distintas señales a -89, -94, -100, -106 y -110 ppm, que corresponden a Si (4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos SM2 (sustitución de fósforo por silicio en la red del aluminofosfato) y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si). En la Figura se puede observar que en todas las muestras los entornos predominantes son el Si(4Al) y el Si(2Al). Sin embargo la proporción entre los mismos es diferente para los distintos catalizadores. En concreto, la muestra preparada con quitosano como aditivo (CHI-18-2) presenta una mayor proporción de entornos Si (2Al) que el resto de las muestras. Como ya se comentó en capítulos anteriores, algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si(4Al)) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ [25]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 7.21, cabría esperar que la muestra CHI-18-2 presente centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que las muestras C-18-2 y S-18-160B-2, debido a la importante presencia relativa de este tipo de entornos.

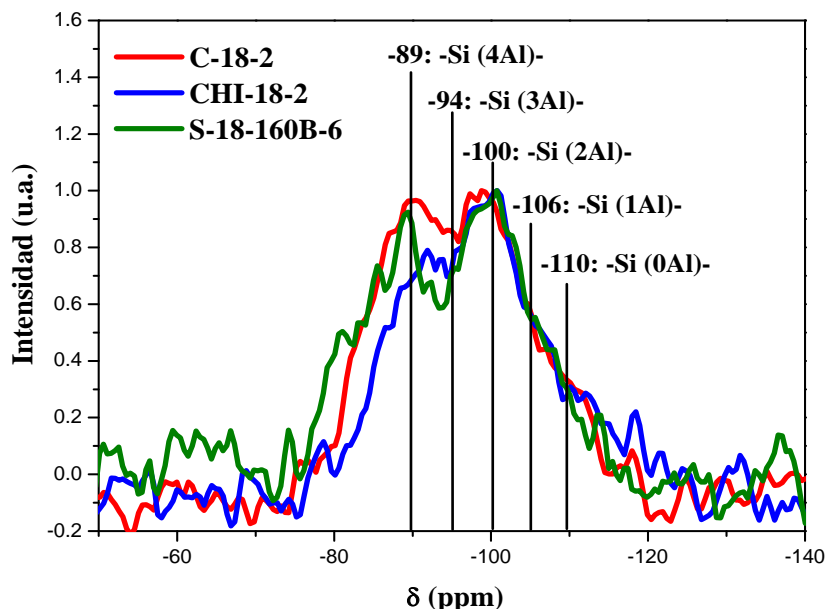


Figura 7.21. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de algunas muestras calcinadas.

7.2.2.3. ESTUDIO DE LA MESOPOROSIDAD GENERADA

Algunas muestras seleccionadas se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para tratar de determinar la distribución intra y extracristalina de la mesoporosidad generada en los sólidos.

En la Figura 7.22 se presentan micrografías de TEM de la muestra CHI-18-2 (SAPO-18 con el mayor contenido de quitosano). En ellas se observa cómo se genera una cantidad apreciable de mesoporos internos en los cristales de aproximadamente 10 nm de diámetro. Los mesoporos creados parece que no están conectados con la parte externa del cristal, por lo tanto, en un principio es posible que se esté facilitando la accesibilidad a los centros activos pero de una manera intracristalina. En la Figura 7.23 se presentan micrografías de STEM del mismo cristal. En ellas también se observan cavidades mesoporosas irregulares en el interior de los cristales.

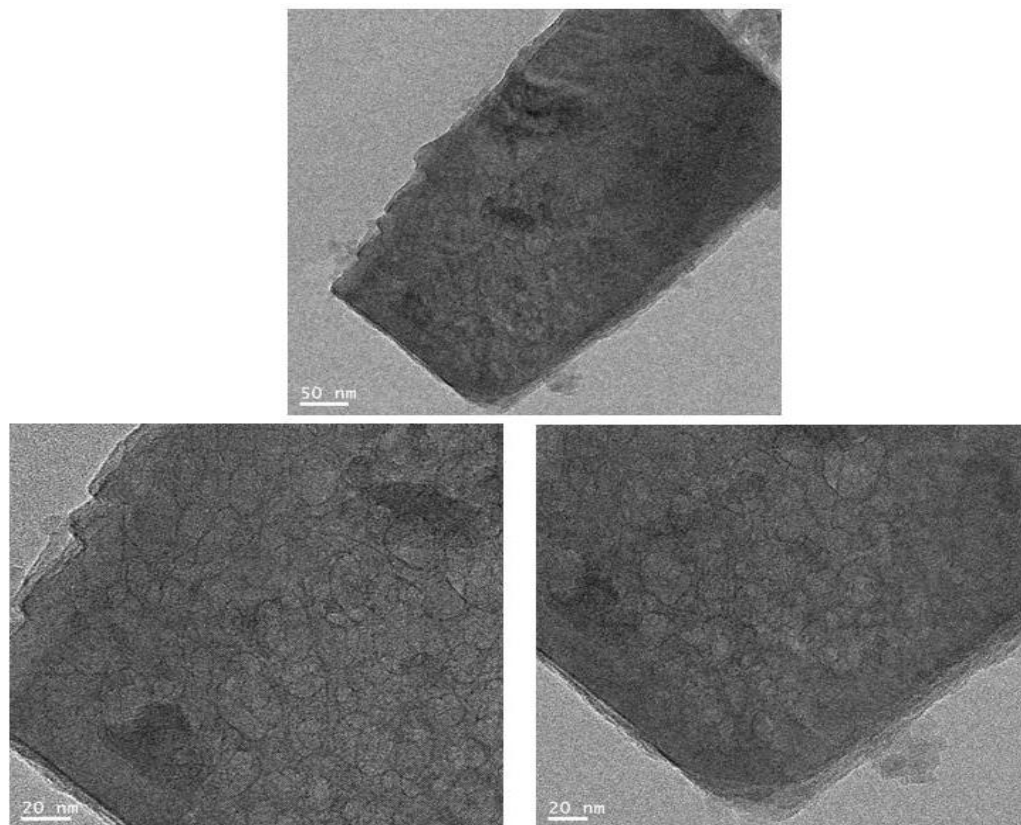


Figura 7.22. Micrografías de TEM de la muestra CHI-18-2 calcinada.

En la Figura 7.24 se presentan micrografías de TEM de la muestra C-TEAOH-3N, que es la muestra de SAPO-34 preparada con nanofibras de carbono. Con este tipo de carbón se esperaba que al calcinar la muestra y eliminar el carbón se creasen mesoporos conectados entre sí en el lugar que antes estaba ocupando las fibras de carbón. En las fotografías se observa que se forman menos poros que en el caso anterior, y al igual que ocurría con la muestra CHI-18-2 los mesoporos formados son internos y no están conectados con la parte externa de los cristales. En ambos casos se está creando mesoporosidad interna. El quitosano parece que es más efectivo ya que se obtiene mayor cantidad de poros.

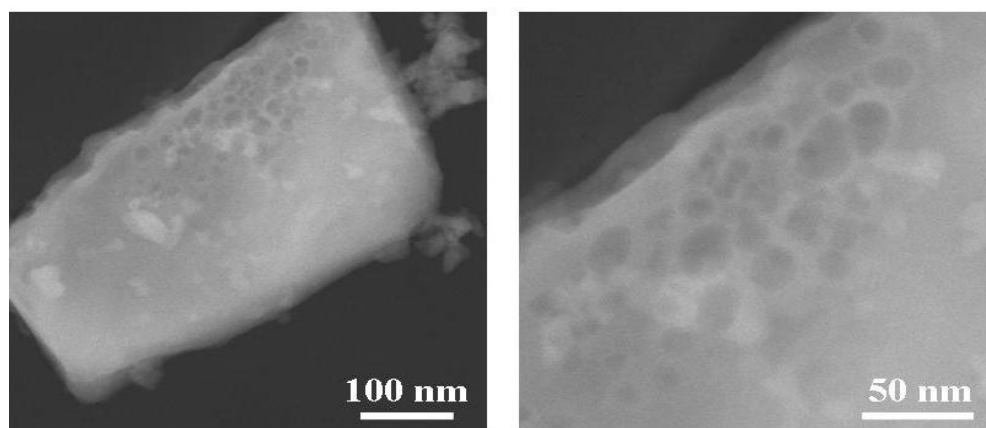


Figura 7.23. Micrografías de STEM de la muestra CHI-18-2 calcinada.

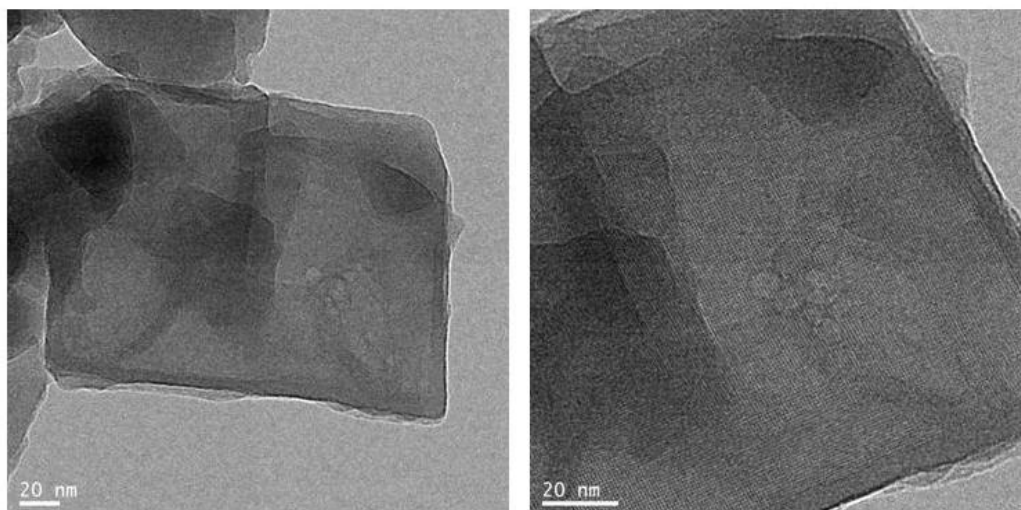


Figura 7.24. Micrografías de TEM de la muestra C-TEAOH-3N calcinada.

7.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Para intentar confirmar la influencia de la accesibilidad sobre la actividad y selectividad de la reacción, se ha tratado de mejorar este parámetro introduciendo los aditivos generadores de mesoporosidad de la forma que se ha discutido anteriormente. En este apartado se estudia el efecto de estas modificaciones en la reacción de MTO.

7.2.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Inicialmente se realizó un estudio de las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en la reacción MTO empleando un reactor de vidrio de 10 mm de diámetro interno que, con el montaje experimental disponible, permitía conseguir una velocidad espacial mínima de $14,22 \text{ h}^{-1}$. Los test catalíticos se llevaron a cabo, según el procedimiento descrito en el apartado experimental, a 450°C , obteniéndose selectividades entre 85-90% de olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-) para conversiones de metanol cercanas al 100%. La Figura 7.25 muestra la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados empleando TEAOH como ADE y distintas cantidades de carbón nanométrico, tanto original como tratado con ácido nítrico, o quitosano.

A tiempos cortos de reacción casi todas las muestras –excepto las dos preparadas con la menor cantidad de carbón sin modificar– son activas y convierten prácticamente el 100 % del metanol, con una muy elevada selectividad a olefinas C_2^- - C_4^- . Tras 1 hora de reacción, las muestras sintetizadas con la mayor cantidad de carbón, tanto modificado como original, y la muestra con quitosano mantienen conversiones y selectividades cercanas a las de la muestra original obtenida únicamente con TEAOH, aunque ligeramente inferiores en todos los casos. Una posible explicación, sería que la muestra preparada sin aditivos (S-TEAOH-5) es más activa que el resto debido a que presenta centros ácidos con una mayor fortaleza ácida (presencia de entornos Si(OAl) en el espectro de ^{29}Si -CP/MAS RMN), como se comentó anteriormente.

Los resultados con los catalizadores preparados con el resto de agentes directores de estructura se presentan en la Figura 7.26. Todos los catalizadores mostraron una buena actividad y selectividad en la etapa inicial de la reacción, pero siempre fueron inferiores a los resultados obtenidos con el material convencional. Después de una hora de reacción, se obtuvieron los mismos resultados con las muestras convencionales y con los materiales preparados con carbón, aunque, en todos los casos se desactivan muy rápidamente, obteniéndose DME con todos los catalizadores en estas condiciones.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

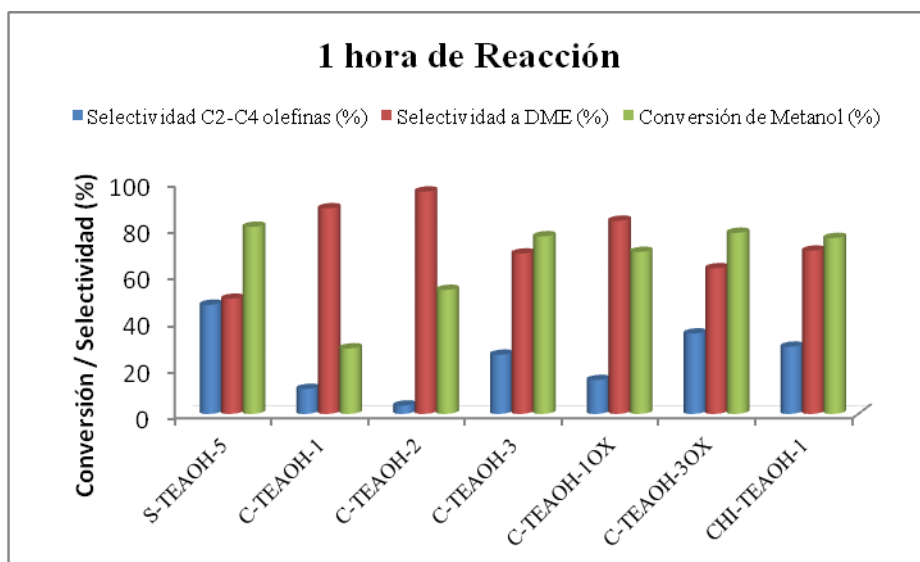
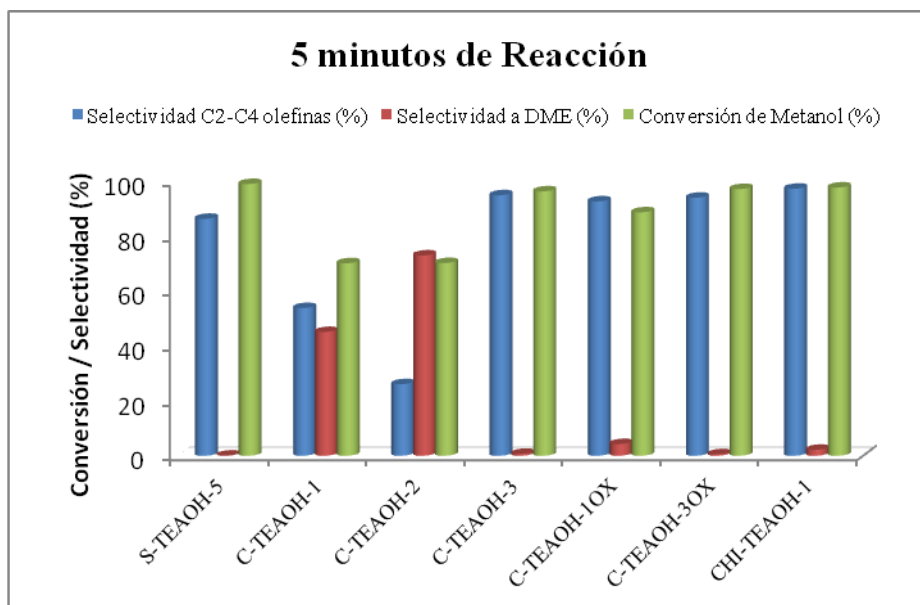


Figura 7.25. Actividad y selectividad a olefinas ligeras y a dimetiléter de los catalizadores preparados con TEOAH y con distintos agentes inductores de mesoporosidad a distintos tiempos de reacción. Condiciones de reacción: T= 450°C; 0,5 g de cat; WHSV = 14,22 h⁻¹.

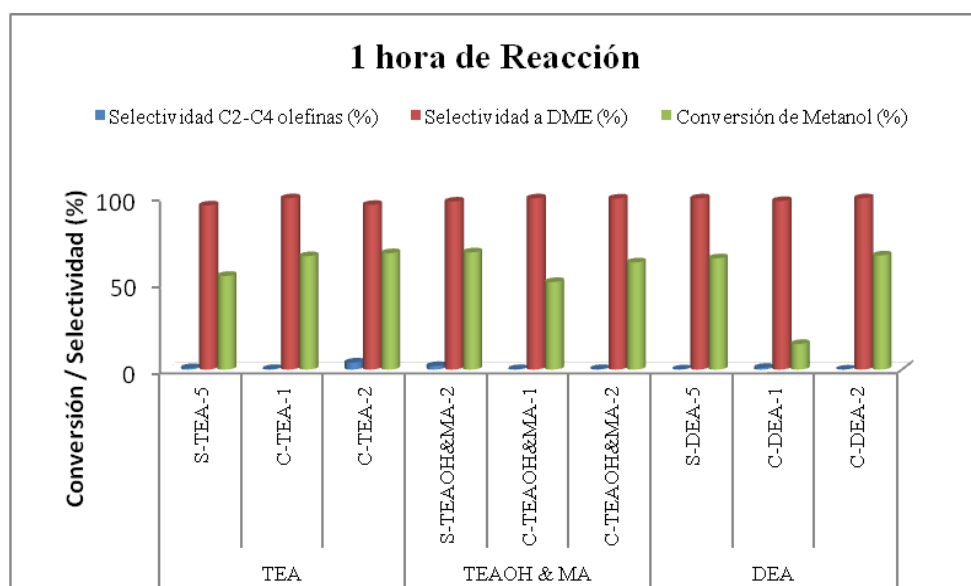
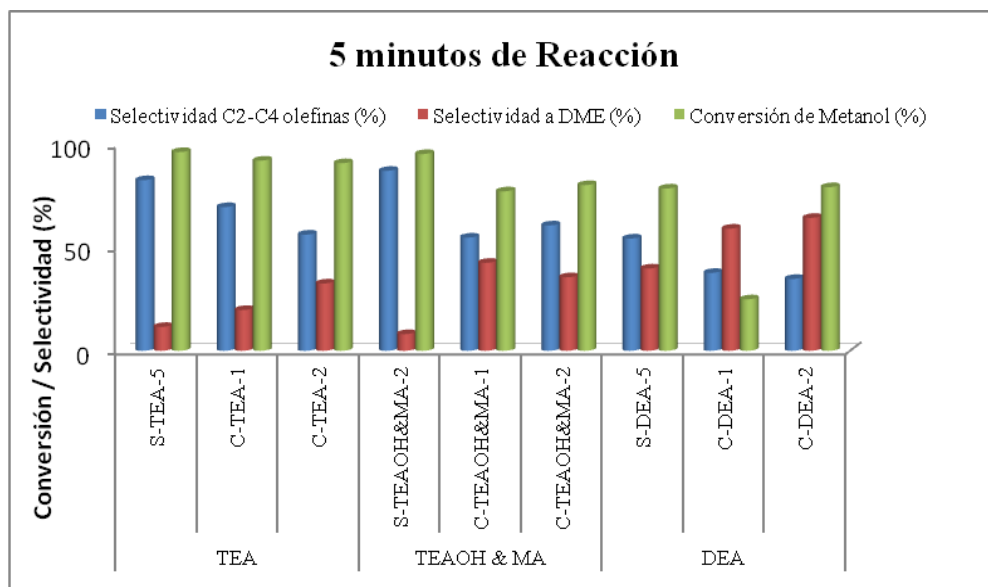


Figura 7.26. Actividad y selectividad a olefinas ligeras de los catalizadores preparados con diferentes ADE y con agentes inductores de mesoporosidad. Condiciones de reacción: T= 450°C; 0,5 g de cat; WHSV = 14,22 h⁻¹.

7.2.3.2. EXPERIMENTOS CON MAYOR VELOCIDAD ESPACIAL

Siguiendo la tendencia que lo descrito en los capítulos anteriores y con el fin de hacer más notorias las diferencias de estabilidad entre los diferentes catalizadores, se llevaron a cabo los test catalíticos a menores velocidades espaciales ($1,2 \text{ h}^{-1}$).

7.2.3.2.1. SAPO-34

Con esta configuración, se llevaron a cabo tests catalíticos con menor velocidad espacial ($1,2 \text{ h}^{-1}$) y a la misma temperatura de reacción (450°C) que en el estudio anterior. Los resultados de la conversión y la selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con TEOAH se presentan en la Figura 7.27.

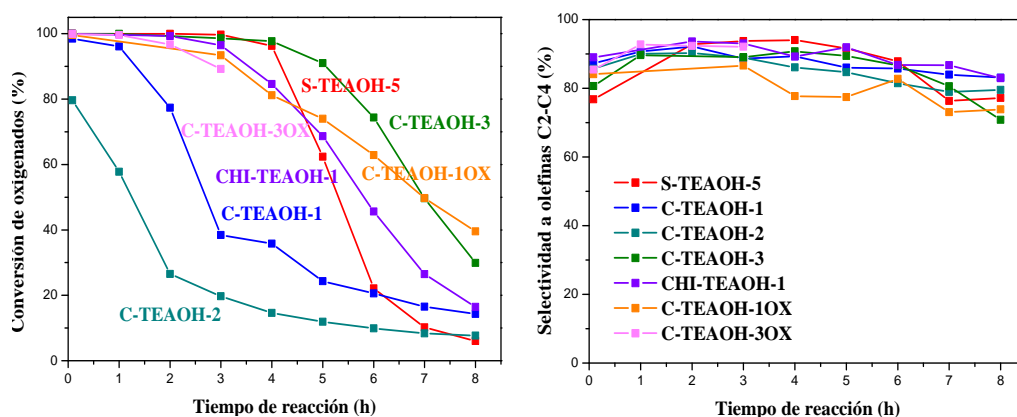


Figura 7.27. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) vs tiempo de reacción (izquierda) y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción (derecha) para las diferentes muestras.

Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, $T = 450^\circ\text{C}$ y peso del catalizador = 1,0 g.

En estas condiciones de reacción el comportamiento catalítico de los catalizadores es bastante diferente al observado cuando se empleó velocidad espacial más alta ($14,2 \text{ h}^{-1}$). En la Figura 7.27 se puede observar como la muestra C-TEAOH-3 es la que presenta mejores resultados en términos de estabilidad. Mientras que la muestra C-TEAOH-2 no es capaz de superar el 80% de conversión durante toda la reacción, la muestra C-TEAOH-1 sólo mantiene altos valores de conversión durante 2 horas y las muestras C-TEAOH-30X, C-TEAOH-10X y CHI-TEAOH-1 presentan valores similares a la muestra sin aditivos (S-TEAOH-5), la muestra C-TEAOH-3 es capaz de mantener una alta conversión de oxigenados durante 6 horas de reacción. Una posible explicación de estos resultados es que en las muestras tratadas con mayor cantidad de carbón, tanto original como modificado por tratamiento con ácido nítrico se observa un aumento del volumen de poro superior al 10% (Tabla 7.5) correspondiente a

los meso y macroporos generados tras la eliminación del agente mesoporógeno. Este aumento en la mesoporosidad en dichas muestras mejora la accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos, y por consiguiente retarda su desactivación. Esto se puede observar en la Figura 7.27, ya que las muestras preparadas con aditivos presentan una pendiente de desactivación menos pronunciada que la muestra preparada sin aditivos.

A continuación, los materiales SAPO-34 preparados con TEOAH se probaron a una temperatura más baja (400°C) y a la misma velocidad espacial para estudiar la influencia de este parámetro de reacción. Los resultados de conversión y selectividad de los catalizadores se muestran en la Figura 7.28.

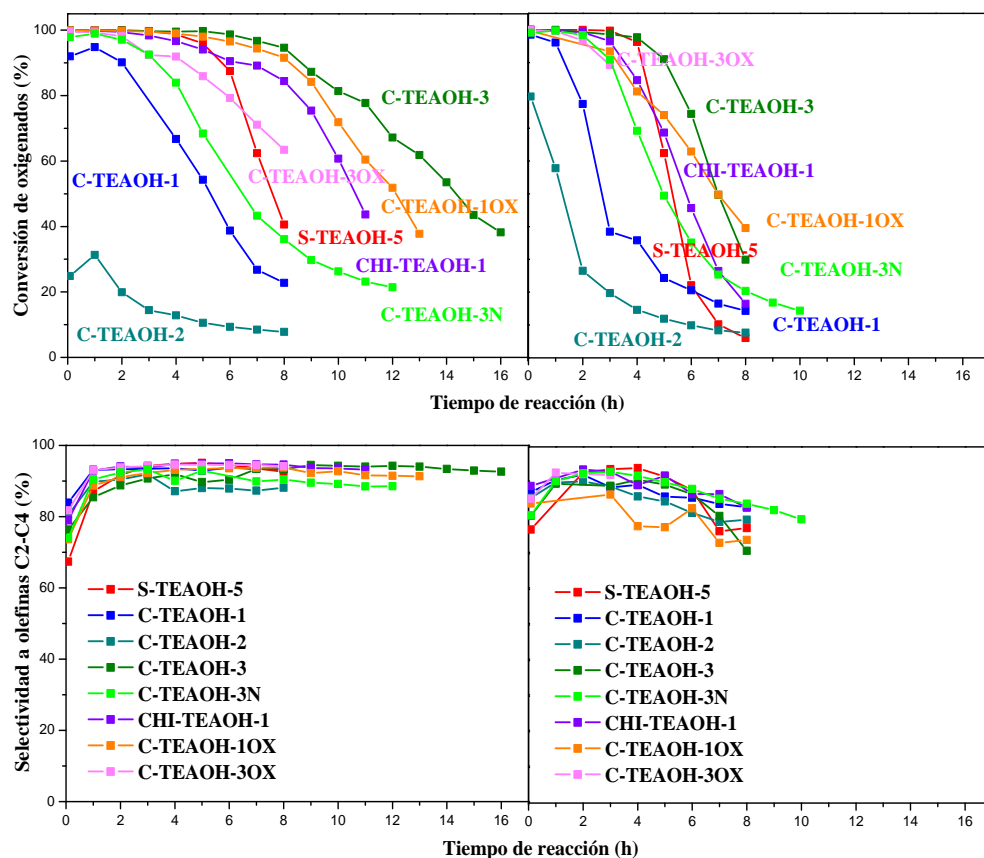


Figura 7.28. En la parte superior, conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). En la parte inferior, selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

Al igual que ocurre con el resto de los catalizadores probados hasta ahora, el tiempo de vida del catalizador disminuye cuando la temperatura aumenta de 400 a 450°C. Esto es debido a que la formación de coque es mayor a las altas temperaturas porque se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados. Estas moléculas son demasiado grandes como para difundir a través de la estructura porosa y es en el interior de estas cajas donde se forman depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del reactivo a los centros ácidos.

En principio, las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores con aditivos son prácticamente las mismas (similar tamaño de partícula, acidez y contenido de silicio) salvo el volumen de mesoporos adicionales generados. Por lo tanto cabe esperar que cuanto mayor sea la cantidad de carbón introducida en el catalizador (muestra C-TEAOH-3), mayor es la cantidad de volumen mesoporoso generado y por lo tanto se facilita la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos haciendo que el catalizador se desactive más lentamente. Y esto es lo que realmente ocurre comparando estas muestras con el catalizador sin aditivos. Aunque la muestra S-TEAOH-5 posea centros más ácidos y por lo tanto sea un catalizador más activo (como se ha comprobado al emplear una alta velocidad espacial) posee poca cantidad de volumen mesoporoso y por lo tanto facilita menos la accesibilidad del metanol a los centros ácidos presentando una velocidad de desactivación mucho mayor que la muestra C-TEAOH-5. Este fenómeno se observa claramente en la Figura 7.29 en la cual la pendiente de la curva de conversión de oxigenados de la muestra S-TEAOH-5 es mucho más pronunciada (más negativa) que la de la muestra C-TEAOH-3, indicando que la desactivación ocurre de forma más rápida.

Si comparamos las muestras C-TEAOH-3 y C-TEAOH-3N que están preparadas con la máxima cantidad de carbón pero distinto tipo, se observa que tienen un comportamiento catalítico muy diferente. Mientras que la muestra C-TEAOH-3 (preparada con esferas de carbón) mantiene conversiones de oxigenados a 400°C mayores del 80% durante 11 horas, la muestra C-TEAOH-3N (preparada con nanofibras de carbón) solo mantiene altas conversiones durante 4 horas. Este resultado se debe a que dichas muestras presentan unas propiedades texturales ligeramente diferentes. Como se observa en la Tabla 7.5, la muestra preparada con nanofibras de carbón presenta mayor área BET, en concreto mayor área microporosa, y la poca mesoporosidad generada es intercrystalina (como se determinó por TEM). Este resultado parece indicar que utilizando nanoesferas de carbón se forma mayor cantidad de área mesoporosa que al utilizar las fibras de carbono y por lo tanto se facilita la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos haciendo que el catalizador se desactive más lentamente.

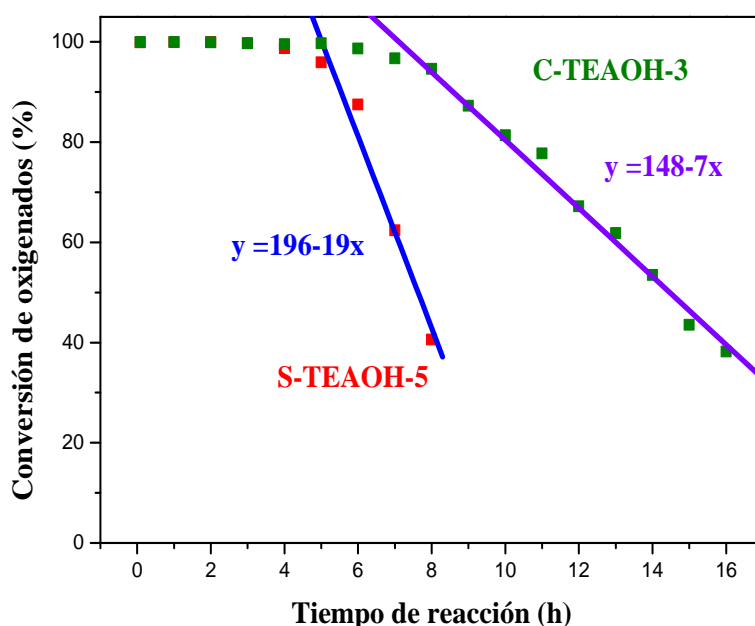


Figura 7.29. Pendientes de las curvas de conversión de oxigenados de las muestras S-TEAOH-5 y C-TEAOH-3. Condiciones experimentales: $T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas las muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 7.28). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100% a las dos temperaturas, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción, ya que a partir de las 6 horas empieza a disminuir ligeramente. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a altas temperaturas, como se comentó anteriormente.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en las Figuras 7.31 y 7.32. La relación $\text{C}_2^{\text{=}}/\text{C}_3^{\text{=}}$ (Figura 7.30) aumenta significativamente al pasar de 400 a 450 (de 1,0 a 1,5). Este incremento de la relación $\text{C}_2^{\text{=}}/\text{C}_3^{\text{=}}$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a 450°C estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [30, 31]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

En general, la selectividad a los diferentes productos de reacción es bastante parecida para todas las muestras preparadas con distintos agentes mesoporógenos. Sin embargo se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción de estos catalizadores comparándolos con la muestra sin aditivos. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 7.30) es ligeramente superior para la muestra sin aditivos (S-TEAOH-5). Esto se debe a que esta muestra presenta centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones de craqueo de compuestos pesados a olefinas más ligeras, produciéndose entonces mayores cantidades de etileno que propileno. En esta línea, también es destacable que con las muestras con aditivos se obtienen mayores cantidades de propileno, olefinas C_4^- , compuestos C_5-C_7 e hidrocarburos pesados y aromáticos que con la muestra S-TEAOH-5. Por contra, la cantidad de etileno es menor. Este hecho también puede deberse a que las muestras preparadas con aditivos presentan mayor volumen de poro no microporoso que facilita la difusión de estos compuestos más pesados hacia el exterior, disminuyendo el tiempo de residencia de los productos en el catalizador y produciéndose entonces menor craqueo catalítico, que es en gran medida el responsable de la formación de cantidades importantes de metano.

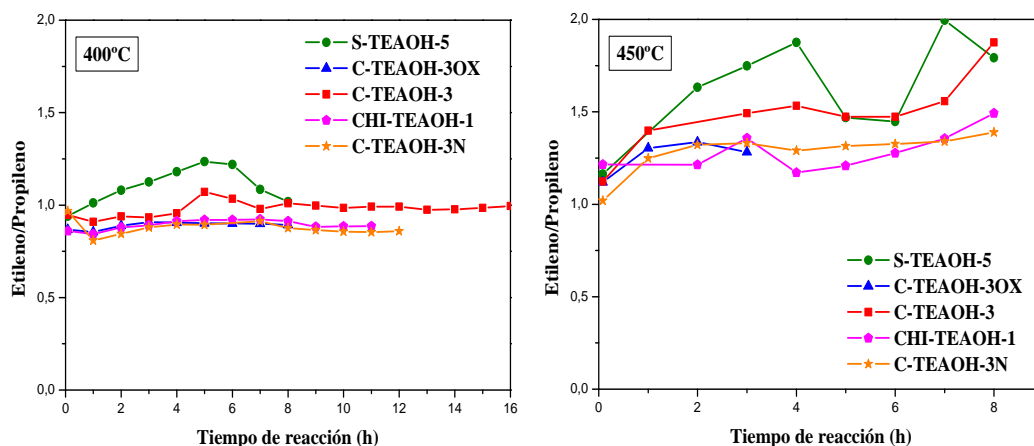


Figura 7.30. Relación Etileno/Propileno de las muestras SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 400 y 450°C.

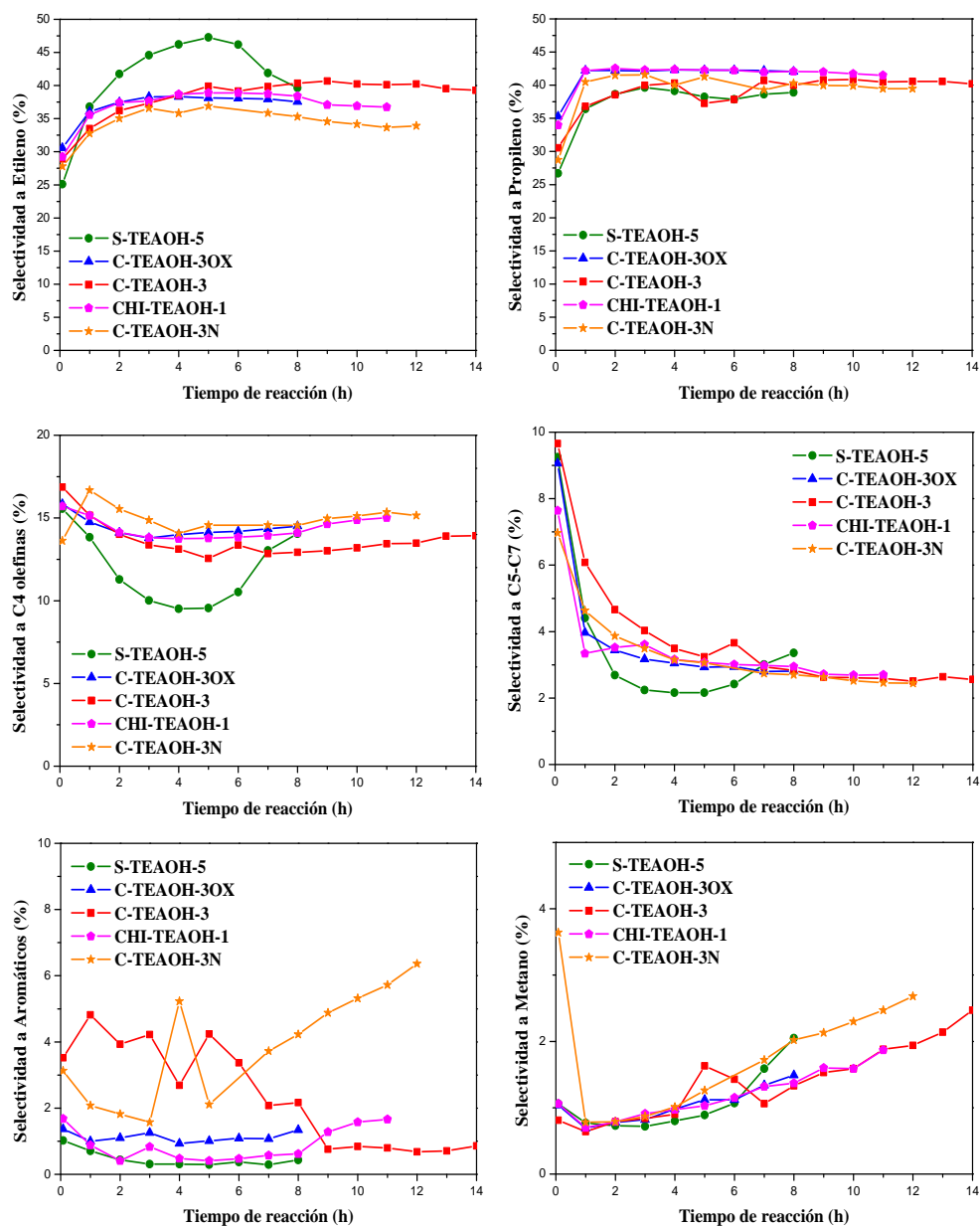


Figura 7.31. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

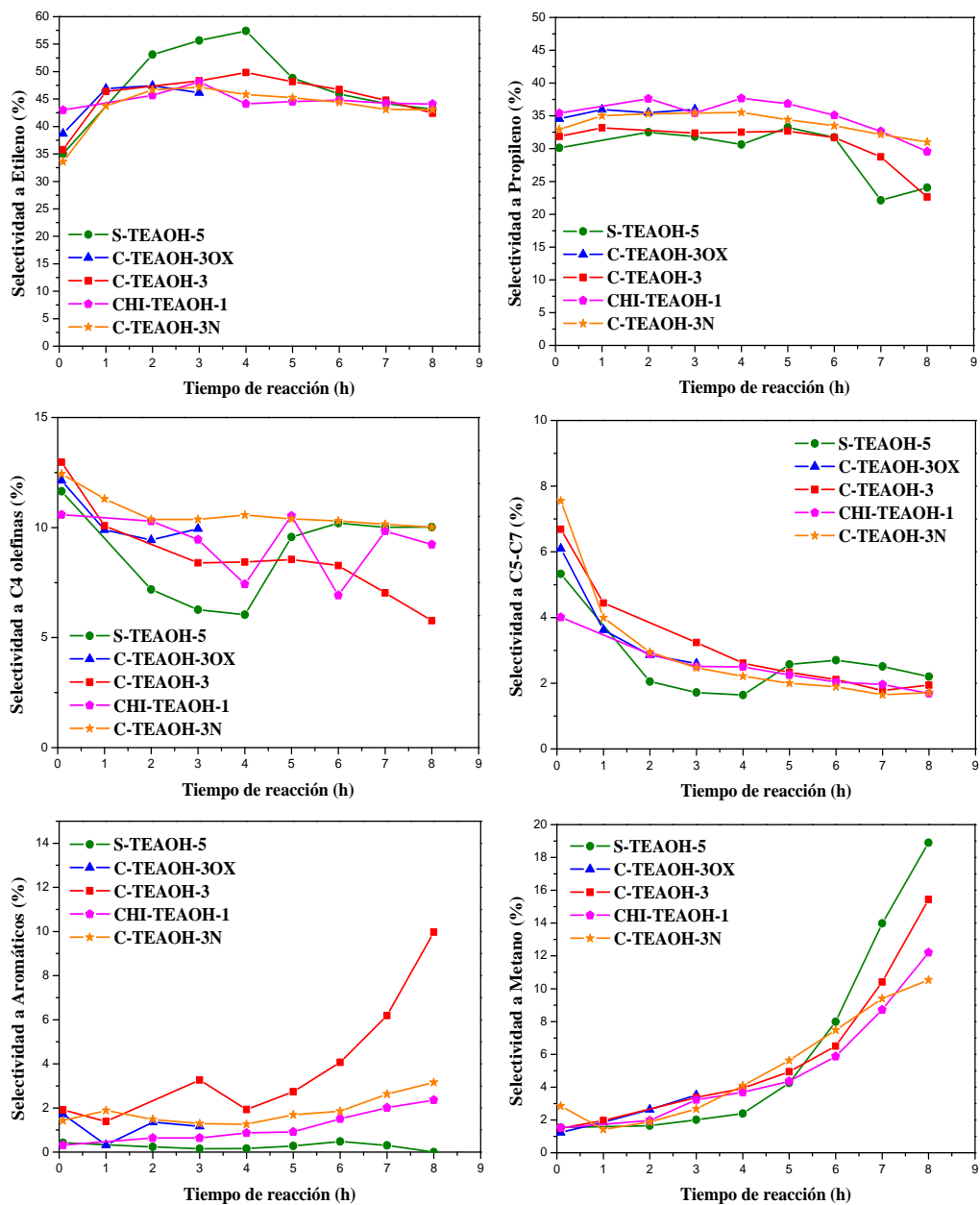


Figura 7.32. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, y T= 450°C.

7.2.3.2.2. SAPO-18

En este caso, los test catalíticos se llevaron a cabo a velocidad espacial baja ($1,2 \text{ h}^{-1}$) y las temperaturas empleadas en la reacción fueron 350, 400 y 450°C. Los resultados de conversión y selectividad de los catalizadores se muestran en la Figura 7.33. Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante dos horas en el mejor de los casos. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C. Durante las 5 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 6 horas para algún catalizador, y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 12 horas de reacción para todas las muestras probadas. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos. La tendencia observada a estas temperaturas es similar a lo que ocurre en el caso del SAPO-34, en el que al aumentar la temperatura de reacción de 400 a 450°C se acorta la vida útil del catalizador.

Se pueden observar algunas diferencias en el comportamiento catalítico entre las distintas muestras sintetizadas. A 350°C todas las muestras preparadas con aditivos presentan una conversión ligeramente mayor que la muestra preparada por el método convencional (S-160B-6). Entre todas las muestras destacan las dos preparadas con quitosano que mantienen la conversión total de oxigenados durante dos horas de reacción mientras que con el resto a ese tiempo se obtienen conversiones entre el 25 y el 70%. A 400°C sucede algo similar. La muestra sin aditivos y las preparadas con carbón presentan conversiones superiores al 80% hasta las 12 horas de reacción. Mientras que en las muestras preparadas usando quitosano como aditivo ese tiempo se alarga hasta las 16 horas.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

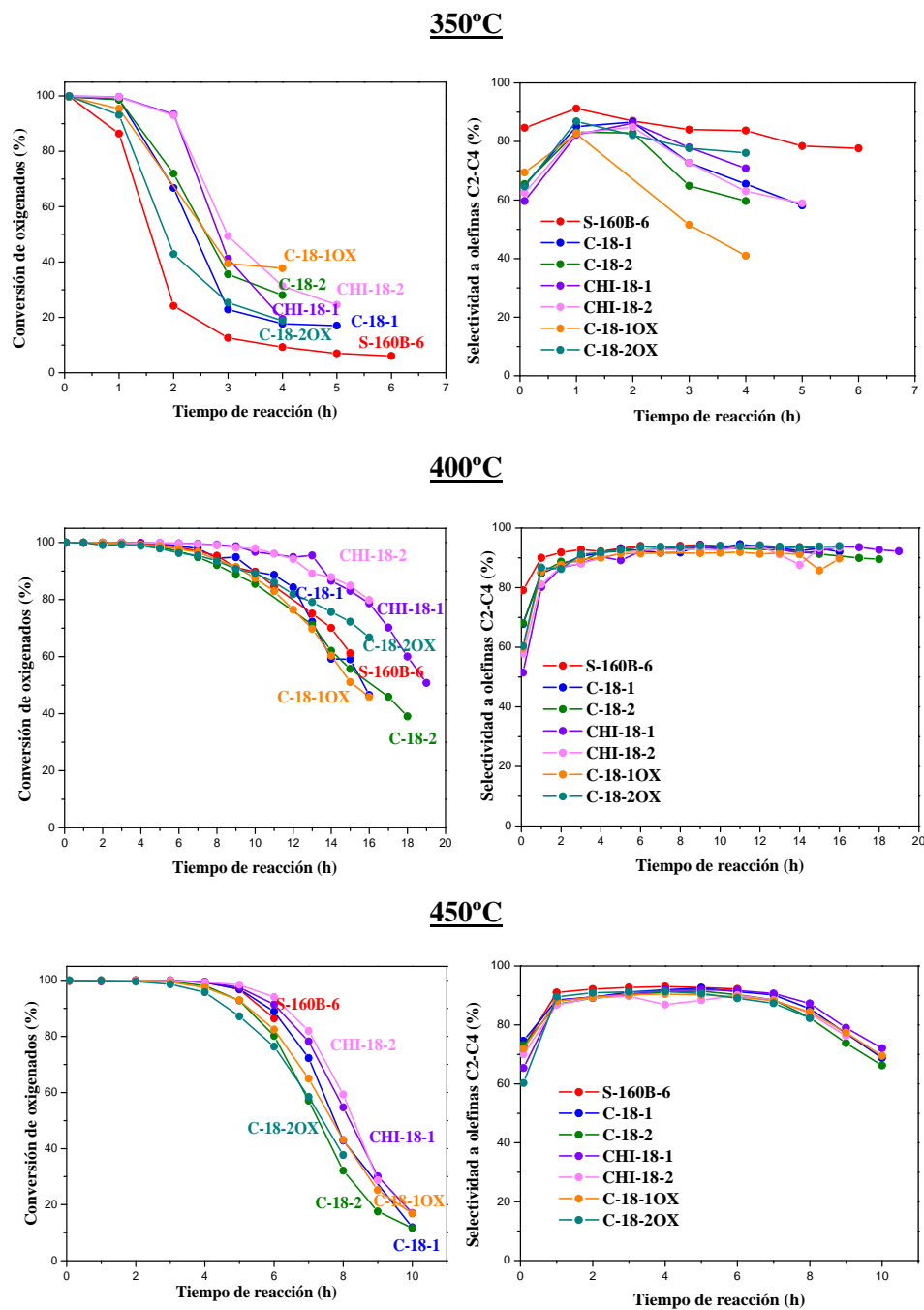


Figura 7.33. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) (izquierda) y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción (derecha) a distintas temperaturas. Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

A 450°C las diferencias no son tan notables pero también se obtiene siempre conversiones algo mayores con las muestras preparadas con este aditivo. Esto es debido a que estas muestras poseen un tamaño cristalino ligeramente menor y presentan menor cantidad de superficie microporosa y una mayor proporción de superficie externa o mesoporosa. Esto se traduce en una relación V_{total}/V_{micro} menor que para las muestras preparadas con carbón. Ambas propiedades, menor tamaño de cristal y menor relación V_{total}/V_{micro} facilitan la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos haciendo que los catalizadores preparados con quitosano se desactiven más lentamente.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 7.33). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100% a las distintas temperaturas, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 350 y 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a estas temperaturas, como se comentó anteriormente.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en las Figuras 7.35, 7.36 y 7.37. La relación $C_2^=/C_3^=$ (Figura 7.34) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C (de 0,5 a 0,8) y de 400 a 450°C (de 0,8 a 1,2). Este incremento de la relación $C_2^=/C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [30, 31]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior. También es significativa la cantidad elevada de compuestos aromáticos que se forman a 350°C a tiempos largos de reacción que son los responsables de la desactivación del catalizador a esa temperatura.

En general, la selectividad a los diferentes productos de reacción a 400 y 450°C es bastante parecida para todas las muestras preparadas con distintos agentes mesoporógenos. Sin embargo se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción de estos catalizadores comparándolos con la muestra sin aditivos a 350°C. Es destacable que con las muestras con aditivos se obtienen mayores cantidades de olefinas $C_4^=$, compuestos C_5-C_7 e hidrocarburos pesados y aromáticos que con la muestra S-18-160B-6. Por el contrario, la cantidad de etileno, propileno y metano es menor. Este hecho también puede deberse a que las muestras preparadas con

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

aditivos presentan mayor volumen de poro no microporoso que facilita la difusión de estos compuestos más pesados hacia el exterior, disminuyendo el tiempo de residencia de los productos en el catalizador y produciéndose entonces menor craqueo catalítico, que es en gran medida el responsable de la formación de cantidades importantes de metano.

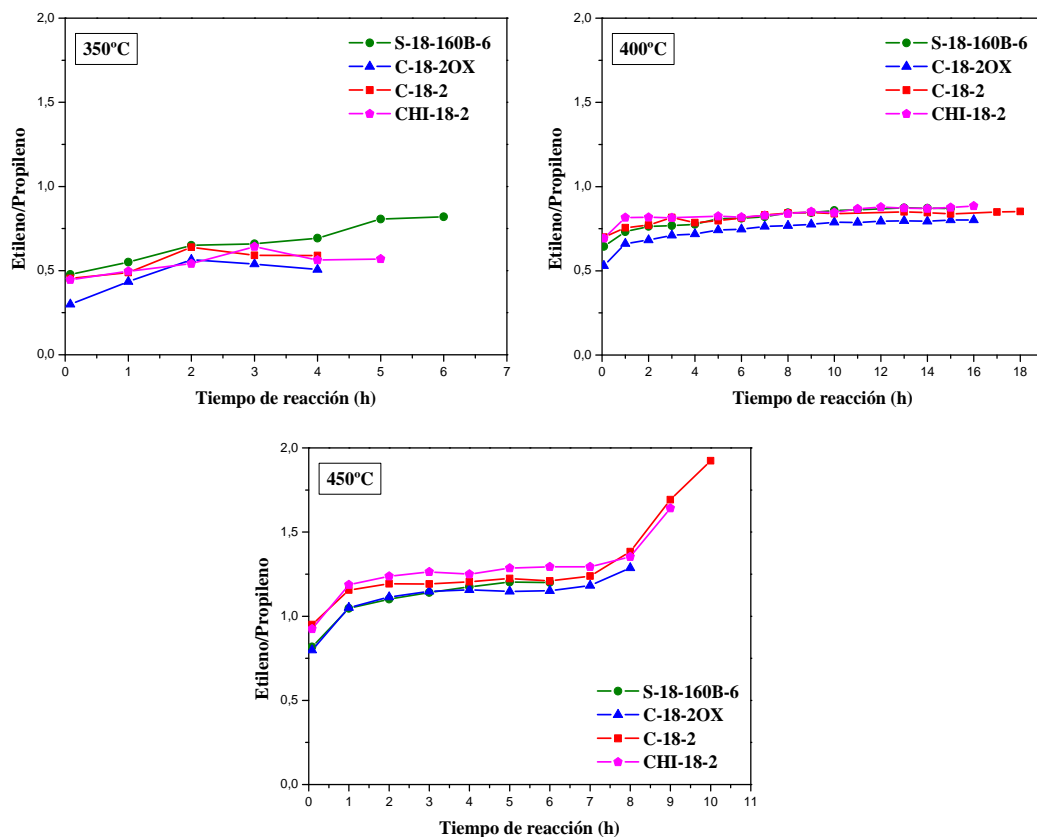


Figura 7.34. Relación Etileno/Propileno de las muestras SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y T= 350, 400 y 450°C.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

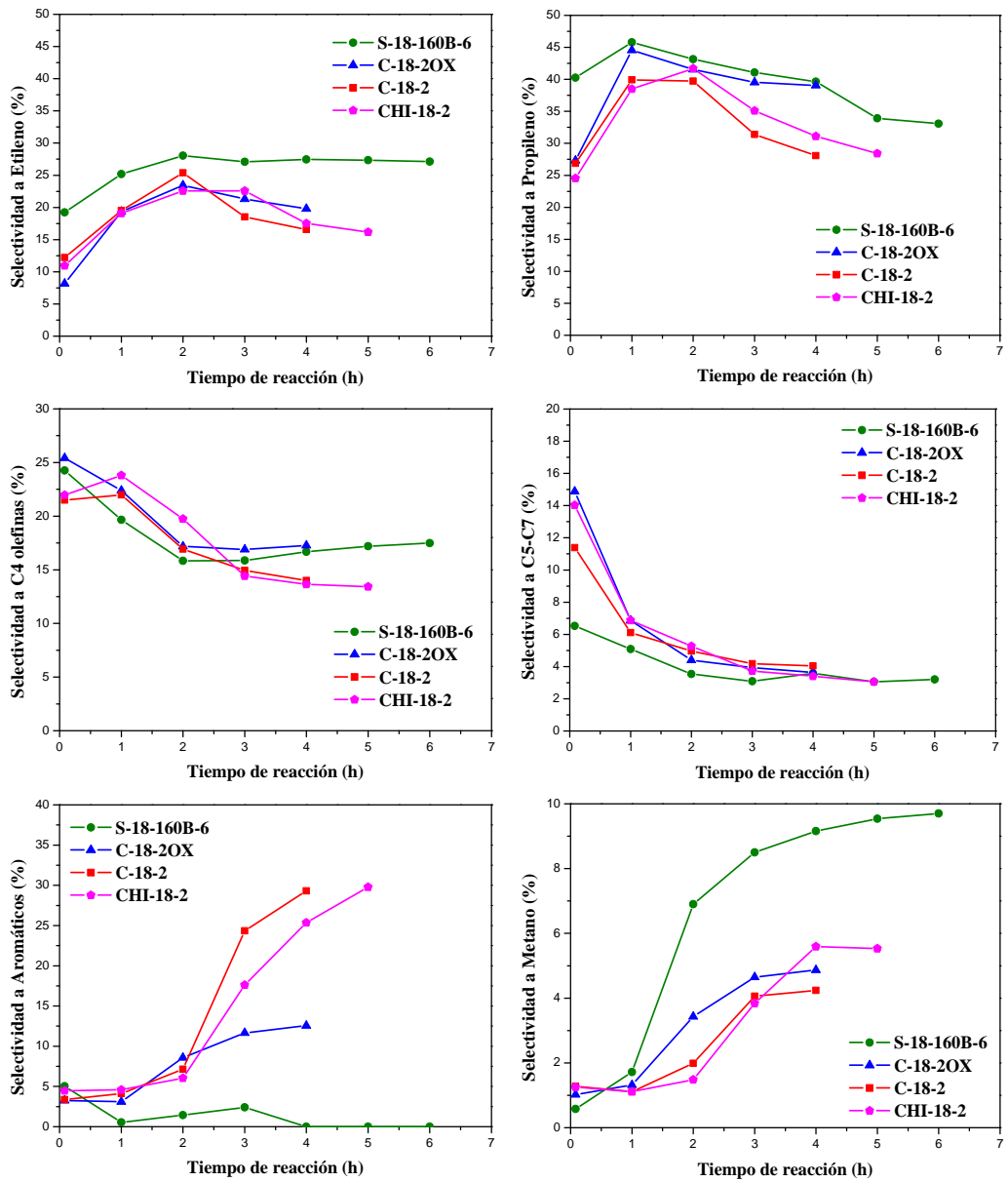


Figura 7.35. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, y T= 350°C

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

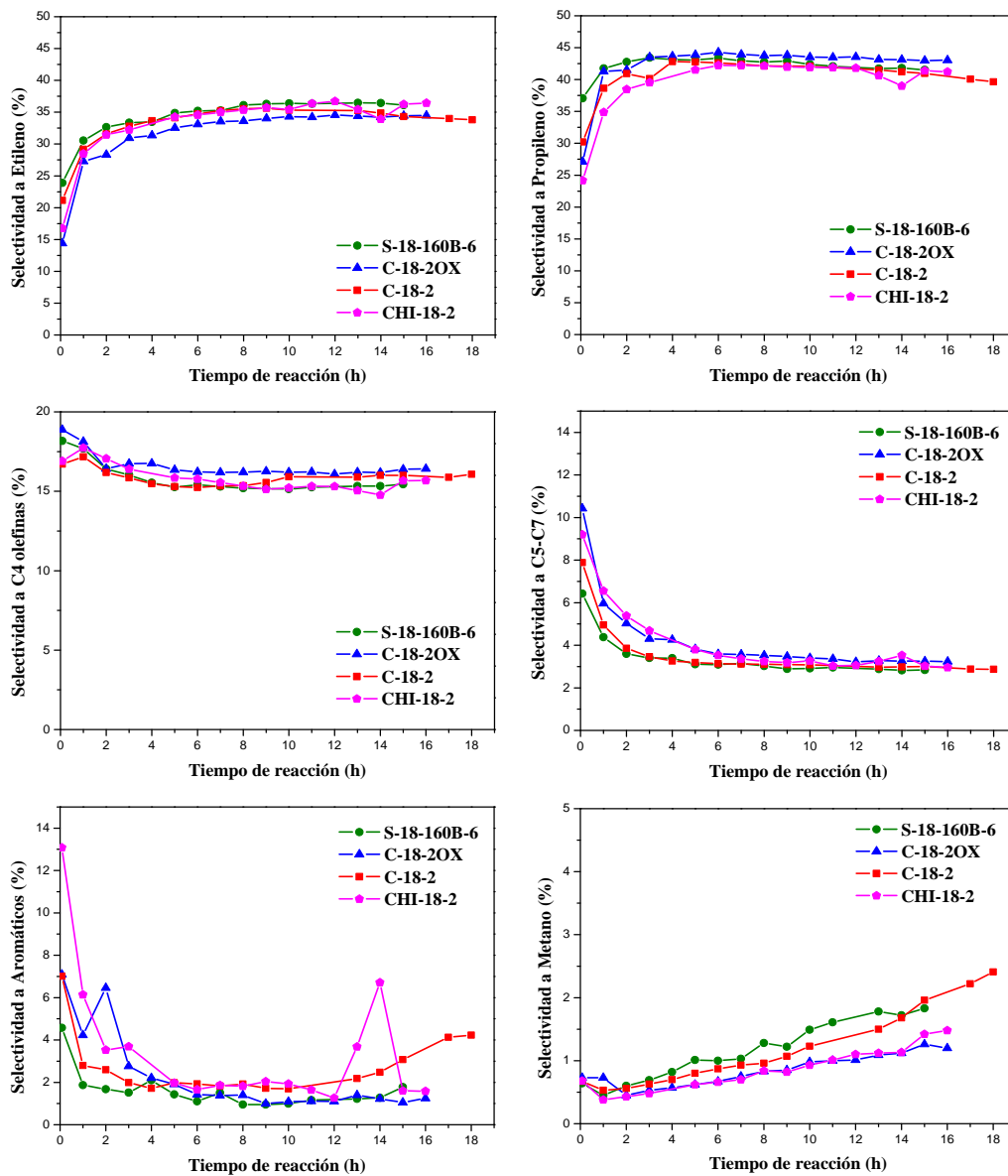


Figura 7.36. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, y $T = 400^\circ\text{C}$.

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

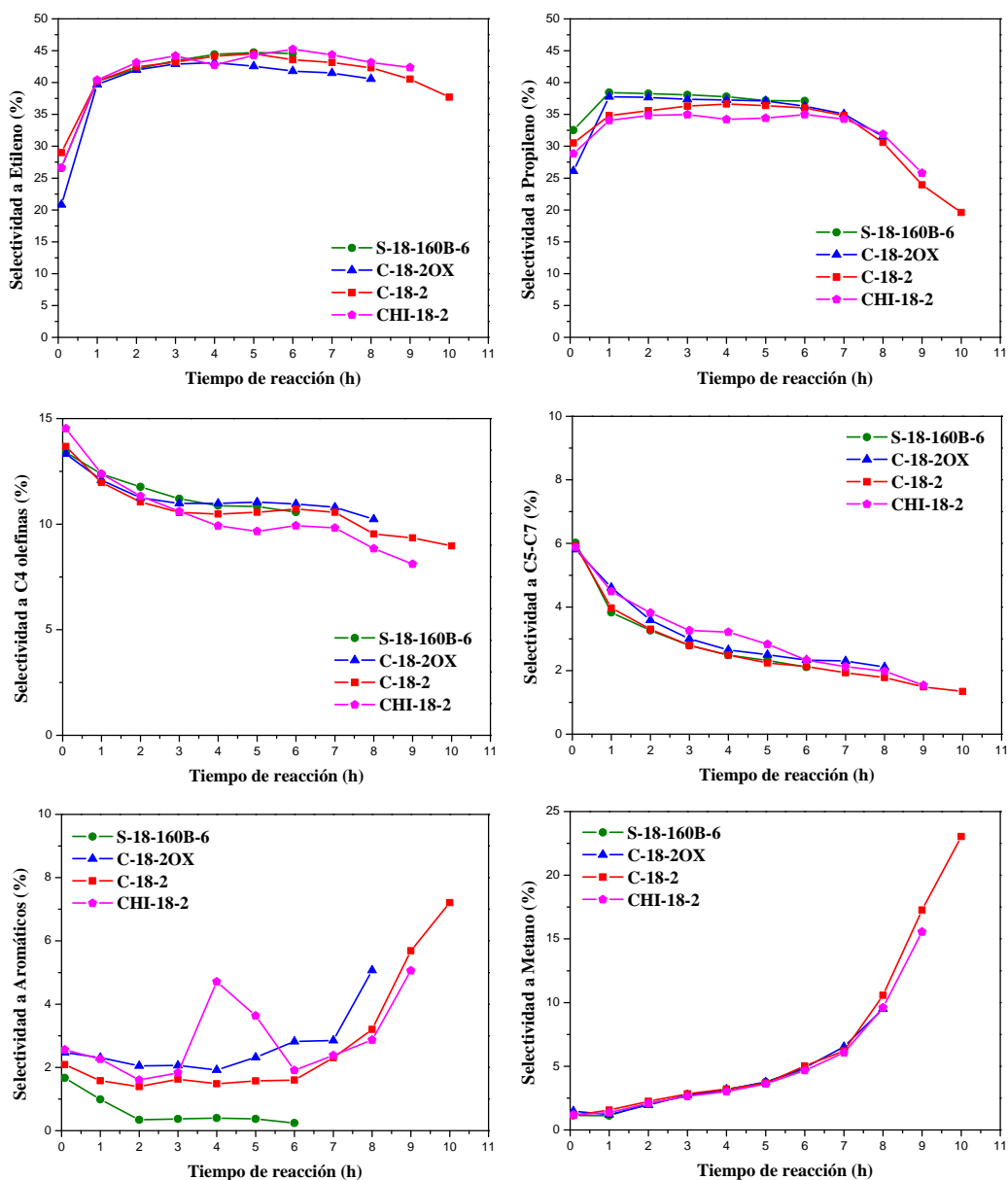


Figura 7.37. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 450°C.

7.2.3.2.3. Influencia de la estructura en el proceso MTO

A la vista de los resultados presentados en las dos secciones anteriores, se pueden establecer comparaciones entre los dos tipos de materiales estudiados en cuanto a su actividad y selectividad.

Como se comentó previamente en la introducción y en el capítulo 4, las dos estructuras estudiadas en este trabajo son de poro pequeño y presentan ventanas con las mismas dimensiones (3,8 x 3,8 Å). La principal diferencia estructural entre ambos es la orientación de los anillos de seis miembros a partir de los cuales se desarrolla toda la estructura. Debido a esta diferencia, la disponibilidad de las cajas en estas estructuras es diferente una de otra y por lo tanto la actividad catalítica de ambos materiales no tiene por qué ser la misma.

Al igual que ocurría con los materiales sintetizados sin aditivos (S-TEAOH y S-18-160B-6) ya comentados en el capítulo 4, los materiales SAPO-18 preparados con aditivos presentados en este capítulo muestran mejores resultados de actividad catalítica que los materiales SAPO-34 preparados de la misma manera. Así, a modo de ejemplo, en la Figura 7.38 se presentan los resultados de las dos muestras de ambos materiales preparados con la misma cantidad de quitosano (CHI-TEAOH-1 y CHI-18-1). En ella se muestra la conversión y la selectividad a olefinas ligeras para estos dos materiales. Ambos catalizadores convierten metanol en olefinas $C_2=C_4$ a las dos temperaturas estudiadas (400 y 450°C), pero el tiempo de vida del catalizador varía significativamente. Durante las 7 primeras horas a 400°C y 3 horas a 450°C los dos materiales muestran conversiones y selectividades a $C_2=C_4$ muy parecidas. Pero pasados estos tiempos, la conversión en el SAPO-34 disminuye más rápidamente que en el caso del SAPO-18.

Teniendo en cuenta sólo la geometría de los poros, la estructura SAPO-34 tiene una caja un poco más pequeña, por lo tanto sus poros se pueden bloquear por productos secundarios (coque) con mayor facilidad que los poros de la estructura SAPO-18, y esto podría explicar, en parte, por qué el SAPO-34 se desactiva con mucha más rapidez.

Como ya se comentó en el capítulo 4, el hecho de que se forme menor cantidad de coque sobre el SAPO-18 que sobre el SAPO-34 durante la reacción de MTO ha sido comprobado previamente. D.S. Wragg y col. [32] han estudiado los cambios que tienen lugar en la celda unidad de estos materiales durante el proceso de la reacción MTO. Concluyen que el comportamiento de ambas estructuras en este proceso es muy diferente. Aunque también se forman residuos carbonosos durante el proceso de la reacción, la celda unidad del SAPO-18 se expande en menor medida que en el SAPO-34 (0,9% de volumen de expansión comparado con el casi 3% en el SAPO-34). Esta menor expansión en comparación con el SAPO-34 lo atribuyen a que las cajas del

SAPO-18, formadas en la intersección de los canales tridireccionales, son más grandes y rígidas, por lo tanto, no están completamente llenas por moléculas de coque y entonces no es necesario que tenga lugar la expansión. Estos resultados fueron corroborados asimismo por Marcus y col. [33].

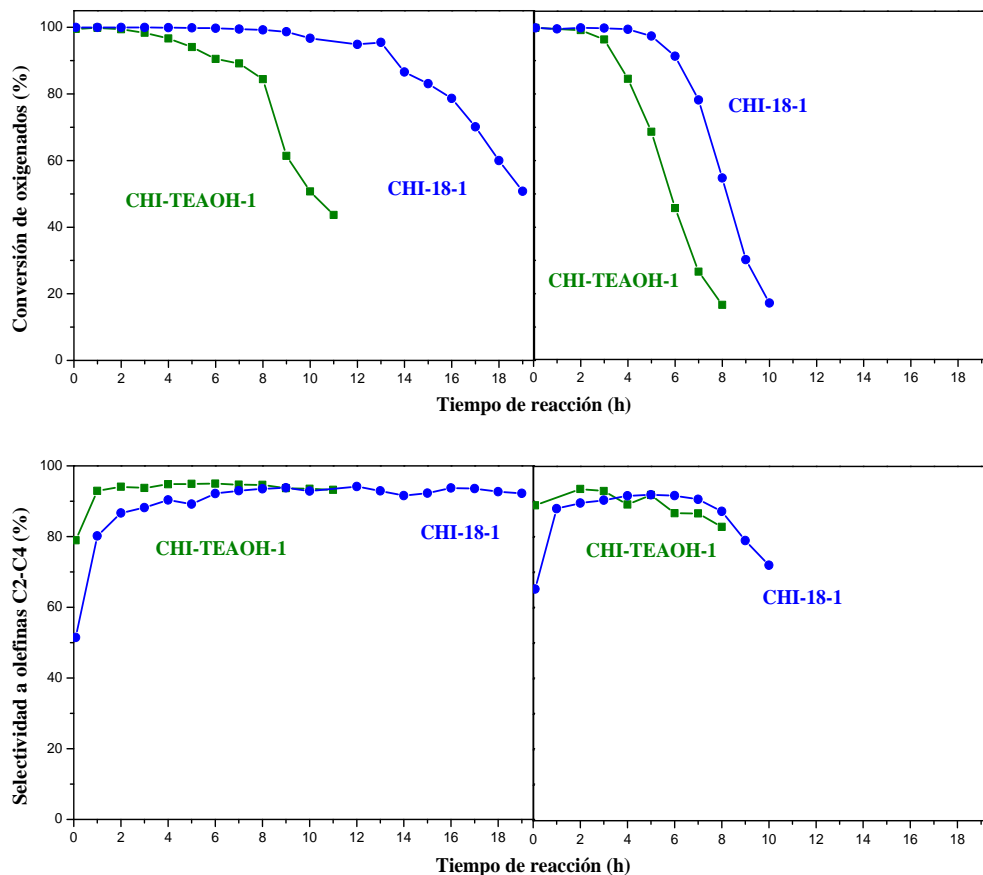


Figura 7.38. En la parte superior, conversión de oxigenados (MeOH + DME) vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). En la parte inferior, selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400°C (izquierda) y a 450°C (derecha). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

Mientras que el catalizador no se desactiva, la selectividad total a olefinas ligeras es prácticamente la misma para ambos materiales; sin embargo, se observan importantes diferencias en la proporción de los distintos productos obtenidos. En la Figura 7.39 se muestran las selectividades a los distintos productos de reacción de una forma más detallada. Se observa que para las dos temperaturas estudiadas, con el SAPO-18 se obtienen mayores cantidades de propileno y olefinas C₄ y menores de etileno en comparación con el SAPO-34. Este fenómeno también se observa en la

7. Adición de agentes mesoporógenos al gel de síntesis

Figura 7.40, en la cual, la relación $C_2^= / C_3^=$ es mayor para el material SAPO-34. Como ya se comentó en el capítulo 4, este resultado indica que el SAPO-18, dentro de lo que llamamos olefinas de cadena corta, favorece la formación de los productos más pesados. Esto es debido a la geometría de los poros de este material que presenta cajas de un tamaño algo mayores que el SAPO-34.

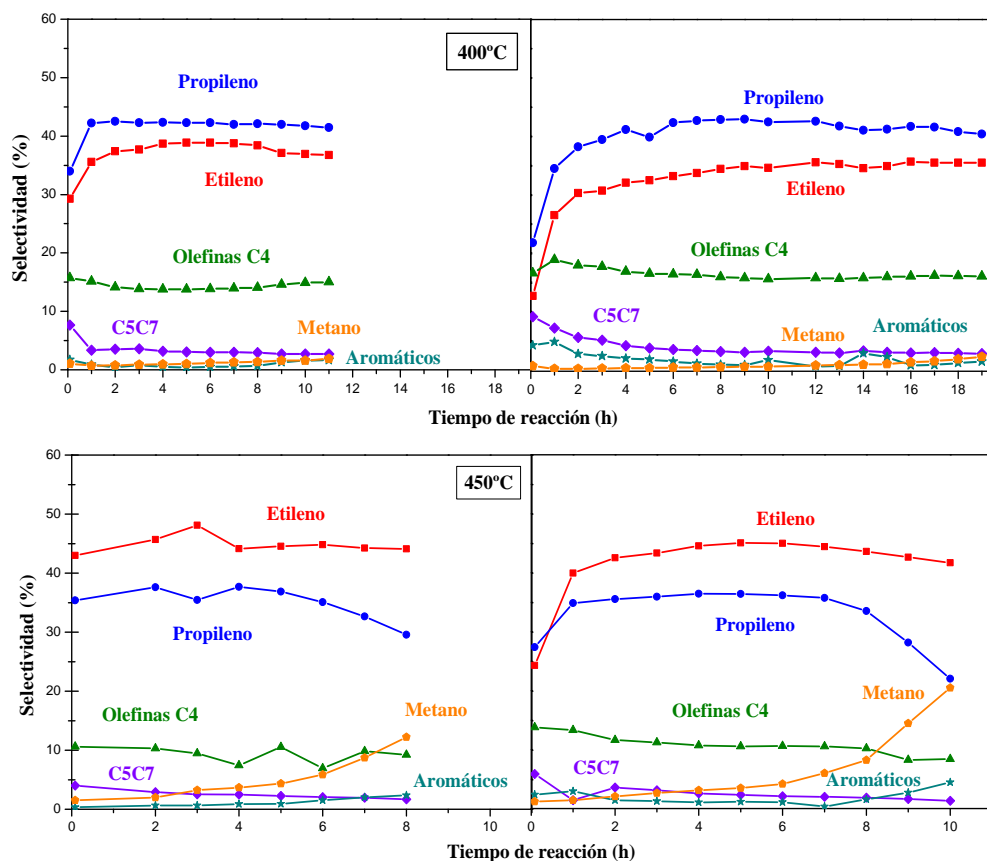


Figura 7.39. Selectividad de los productos de reacción. Gráficas de la parte superior reacciones a 400°C e inferior 450°C. Izquierda: muestras CHI-TEAOH-1, derecha muestras CHI-18-1. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0g.

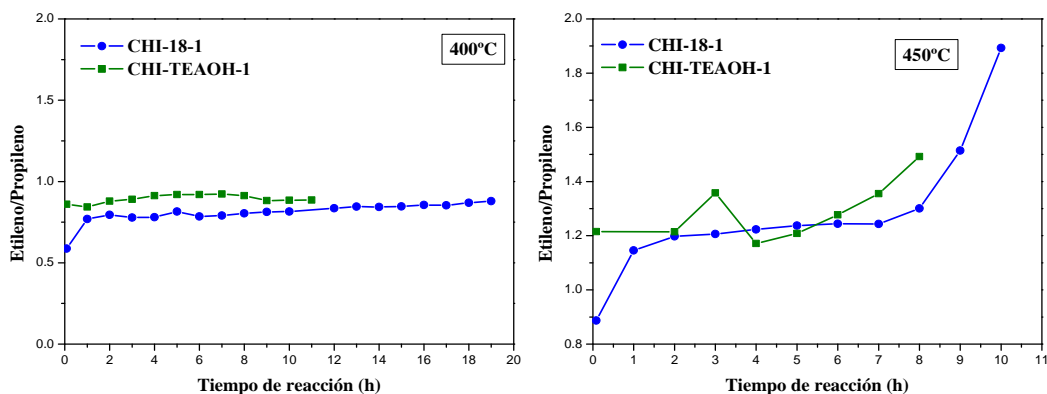


Figura 7.40. Relación Etileno/Propileno a las distintas temperaturas estudiadas.

7.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Egeblad, M. Kustova, C.H. Christensen en *Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalyst* (J. Cejka; J. Pérez Pariente y W.J. Roth, Editores). Editorial Transworld Research Network. **2008**. pag 391-422.
- [2] B.T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (**1999**) 4308.
- [3] C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (**2000**) 7116.
- [4] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 42 (**2006**) 4380.
- [5] M. Kustova, P. Hasselriis, C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, 96 (**2004**) 205.
- [6] X. Wei, P.G. Smmirniotis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 89 (**2005**) 170.
- [7] M. Kustova, K. Egeblad, C.H. Christensen, A.L. Kustov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170A (**2007**) 267.
- [8] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, 107 (**2003**) 10974.
- [9] K. Egeblad, M. Kustova, S.K. Klitgaard, K. Zhu, C.H. Christensen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (**2007**) 214.
- [10] M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen, *Chem. Mater.*, 19 (**2007**) 2915.
- [11] H.V. Fajardo, A.O. Martins, R. M. de Almeida, L.K. Noda, A. Valentini, *Mat. Let.* 59 (**2005**) 3963.
- [12] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Mat. Let.* 62 (**2008**) 1476.
- [13] A. Hidrobo, J. Retuert, P. Araya, E. Wolf, *Journal of Porous Materials* 10 (**2003**) 231.
- [14] T.P. Braga, E.C.C. Gomes, A.F. de Sousa, N.L.V. Carreño, E. Longhinotti, A. Valentini, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (**2009**) 860.
- [15] V. Pedroni, P.C. Schulz, M.E. Gschaidner de Ferreira, *Colloid Polym Sci* 278 (**2000**) 964.

- [16] V. Puchol, J. Latorre, C. Guillem, A. Beltrán, D. Beltrán, P. Amorós, *Chem. Commun.* (2009) 2694.
- [17] M.C. Gutiérrez, M. Jobbagy, M.L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Mater.* 20 (2008) 11.
- [18] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1324.
- [19] V. Dubois, Y. Dal, G. Jannes, *Stud. Surf. Sci. Catal* 143 (2000) 993.
- [20] M. Belhachemi, R.V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009) 168.
- [21] B. Erable, N. Duteanu, S.M. Senthil Kumar, Y. Feng, M.M. Ghangrekar, K. Scott, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1547.
- [22] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [23] C.H. Christensen, I. Schmidt, A. Carlsson, K. Johansen, K. Herbst, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8098.
- [24] X. Wei, P.G. Smirniotis, *Microp. Mesop. Mater.* 89 (2006) 170.
- [25] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731.
- [26] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3, 1993.
- [27] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 157.
- [28] H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10385.
- [29] A. Simmen, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites* 11 (1991) 654.
- [30] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1998) 227.
- [31] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 63.
- [32] D.S. Wragg, D. Akporiaye, H. Fjellvag, *J. Catal.*, 279 (2011) 397.
- [33] D.M. Marcus, W. Song, L.L. Ng, J.F. Haw, *Langmuir* 18 (2002) 8386.

Scanning electron micrograph (SEM) showing a large, complex, and highly textured aggregate of particles. The structure is composed of numerous small, interconnected, and somewhat plate-like or fibrous units, creating a dense, porous-looking mass. The overall appearance is that of a highly branched, hierarchical structure. The background is dark and shows some smaller, less defined particles.

**OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO
DE PARTÍCULA I. SÍNTESIS CON
TRICLORURO DE ALUMINIO**

Capítulo 8

OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA I. SÍNTESIS CON TRICLORURO DE ALUMINIO

8.1. INTRODUCCIÓN

8.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

8.2.1.1. SAPO-34

8.2.1.2. SAPO-18

8.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

8.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-34

8.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de SAPO-18

8.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

8.2.3.1. SAPO-34

8.2.3.2. SAPO-18

8.3. BIBLIOGRAFÍA

8.1. INTRODUCCIÓN

La reducción del tamaño de cristal de las zeolitas es una de las principales líneas de investigación desde los últimos 10 años, ya que con la disminución de las dimensiones de estos materiales se conduce a cambios sustanciales en sus propiedades [1]. Principalmente, tienen un gran impacto en el rendimiento de las zeolitas en aplicaciones para catálisis y separación [2, 3]. Un camino prometedor para la preparación de zeolitas nanocristalinas es el uso de disoluciones muy diluidas o suspensiones coloidales. Tosheva y Valtchev publicaron una revisión [1] que resume todos los sistemas estudiados. Tratan principalmente la síntesis de zeolitas, pero también discuten sobre algunos aluminofosfatos como el AIPO-5 (AFI), AIPO-11 (AEL) y AIPO-18 (AEI).

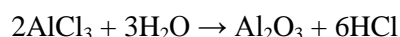
El objetivo de los capítulos 8 y 9 es tratar de obtener silicoaluminofosfatos nanocristalinos partiendo de geles muy diluidos. En este capítulo se sintetizan materiales SAPO-34 y SAPO-18 empleando como fuente de aluminio tricloruro de aluminio en lugar de hidróxido de aluminio, que es la fuente utilizada anteriormente.

8.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para poder llevar a cabo los objetivos propuestos en esta parte del trabajo, se ha realizado una serie de síntesis en las que se ha variado la naturaleza de la fuente de aluminio manteniendo constante la relación Si/Al pero variando la cantidad de ácido fosfórico o agente director de estructura para mantener el intervalo pH de trabajo entre 7 y 8,5. De esta manera se puede analizar de forma sistemática, e independiente del contenido de silicio, cómo influyen estos parámetros en la distribución del silicio en la misma estructura, tamaño de cristal o en su actividad catalítica. Este estudio se ha dividido en dos capítulos dependiendo de la fuente de aluminio utilizada en cada caso. En ambos casos, se prepararon distintos geles de síntesis según los procedimientos descritos en el capítulo III (Secciones 3.2.4.)

8.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

En este caso hay que tener en cuenta cuál es la naturaleza del compuesto empleado como fuente de aluminio. Al utilizar tricloruro de aluminio se está incorporando al medio de reacción una importante acidez que proviene del cloruro de hidrógeno generado en el medio acuoso del sistema, debido a que tiene lugar la siguiente reacción:



Por lo tanto, es necesario introducir en el gel de síntesis una mayor cantidad de agente director de estructura, que en nuestro caso es básico, para que ese exceso de ADE neutralice la acidez generada y el pH de trabajo se mantenga entre los valores adecuados para obtener la fase deseada (7,0 - 8,5).

8.2.1.1. SAPO-34

Los materiales SAPO-34 fueron sintetizados utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como ADE. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 8.1, en la que se ha incluido como referencia una muestra preparada con hidróxido de aluminio (S-TEAOH-5). Inicialmente se varió la cantidad de ADE empleado pasando de una relación TEAOH/Al de 1 a 3. Aunque la cantidad de TEAOH utilizada fue alta, el pH del gel de síntesis (1,4) es demasiado ácido para que cristalice el material SAPO-34, obteniéndose en cambio una fase densa. Por eso aumentamos esa cantidad al doble, pasando a una relación TEAOH/Al₂O₃ de 6. En este caso sí que se obtiene un pH adecuado para que tenga lugar la cristalización de la fase deseada. Con esta mayor relación TEAOH/Al₂O₃ se prepararon dos geles distintos utilizando dos fuentes de silicio, sílice coloidal y TEOS, para estudiar cual es su influencia en el material resultante. Con los sistemas más diluidos, se obtiene menor cantidad de sólido, y entre los dos casos más diluidos, al emplear TEOS, el rendimiento aún es menor.

Tabla 8.1. Síntesis de SAPO-34. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: 1Al₂O₃:1P₂O₅:0,6SiO₂: xTEAOH: yH₂O. Las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotermal durante 5 días a 150°C.

Catalizador	x	y	Fuente de silicio	pH gel	pH crist	Producto	ρ sólido
S-TEAOH-5 (Al(OH) ₃)	1	40	LUDOX	6,8	7,3	CHA	19,8
S-TEAOH-AlCl ₃ -L0	3	65	LUDOX	1,4	0,2	Cristobalita	6,3
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	6	110	LUDOX	8,5	9,3	CHA	8,2
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	6	110	TEOS	8,5	8,4	CHA	2,8

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{crist} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

8.2.1.2. SAPO-18

La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 8.2. Como referencia, se ha incluido en la tabla una muestra sintetizada usando hidróxido de aluminio (S-18-160B-6). Inicialmente se varió la cantidad de ADE empleado en un gel utilizando TEOS como fuente de silicio. Se añadió la cantidad de ADE necesario para obtener un pH alrededor de 7 en el gel. De esta manera se pasó de una relación ADE/ Al_2O_3 de 1,6 a 8,1. A continuación, con esa misma composición se preparó otro gel pero cambiando la fuente de silicio, utilizando en este caso aerosil. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 8.2. Se observa claramente que al utilizar sistemas más diluidos, el rendimiento obtenido es mucho más bajo.

Tabla 8.2. Síntesis de SAPO-18. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3:0,8\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2: x\text{DPREt}: y\text{H}_2\text{O}$. Las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotermal durante 6 días a 160°C .

Catalizador	x	y	Fuente de silicio	pH gel	pH crist	Producto	ρ sólido
S-18-160B-6	1,6	25	Aerosil	8,6	9,3	AEI	49,7
S-18- AlCl_3 -A	8,1	46	Aerosil	4,8	2,5	AFI	5,6
S-18- AlCl_3 -T	8,1	46	TEOS	7,7	7,6	AEI	5,5

El pH_{gel} se refiere al del gel antes de la cristalización, mientras que pH_{crist} es el de las aguas madres tras la cristalización. El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

8.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

8.2.2.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SAPO-34

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos se presentan en la Figura 8.1. En el caso de utilizar una relación de TEAOH/Al baja se obtiene un pH en gel de síntesis muy bajo en el cual es imposible que cristalice el material deseado. En estas condiciones se obtiene una fase densa que al calcinar se transforma en cristobalita [4]. En el caso de emplear una cantidad mayor de ADE, aumenta considerablemente el pH del gel de síntesis y se obtiene la estructura de la chabacita (CHA) pura con las dos fuentes de silicio utilizadas, como se confirma por la posición e intensidades relativas de cada uno de los picos del difractograma que son las mismas que en la referencia publicada para este tipo de material [5]. Comparando los difractogramas de rayos X de

las dos muestras en las que se obtiene la estructura chabacita (S-TEAOH- AlCl_3 -L y S-TEAOH- AlCl_3 -T), se observa que no existen diferencias en la anchura e intensidad de los picos. Este hecho sugiere que ambas muestras presentan un tamaño de partícula similar.

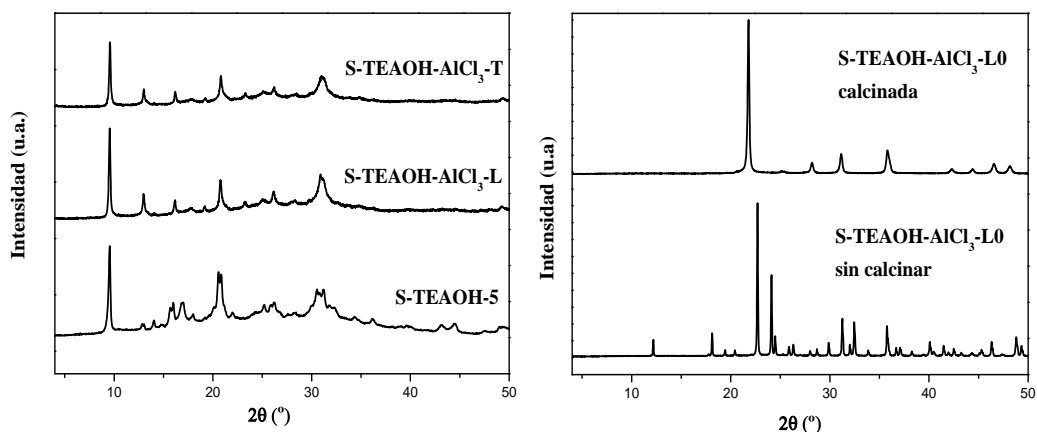


Figura 8.1. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-34.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 8.2 se aprecia que ambas muestras presentan una morfología bastante parecida aunque la muestra preparada con TEOS tiene un tamaño de cristal ligeramente menor. En las micrografías se observa la morfología típica, cúbica-romboédrica de este tipo de material, de aproximadamente 200 x 300 nm. Esta morfología es algo diferente a la obtenida con este mismo ADE empleando hidróxido de aluminio en lugar de tricloruro de aluminio (S-TEAOH-5) en la cual se obtenían pequeñas placas con tamaños alrededor de 500 x 300 nm.

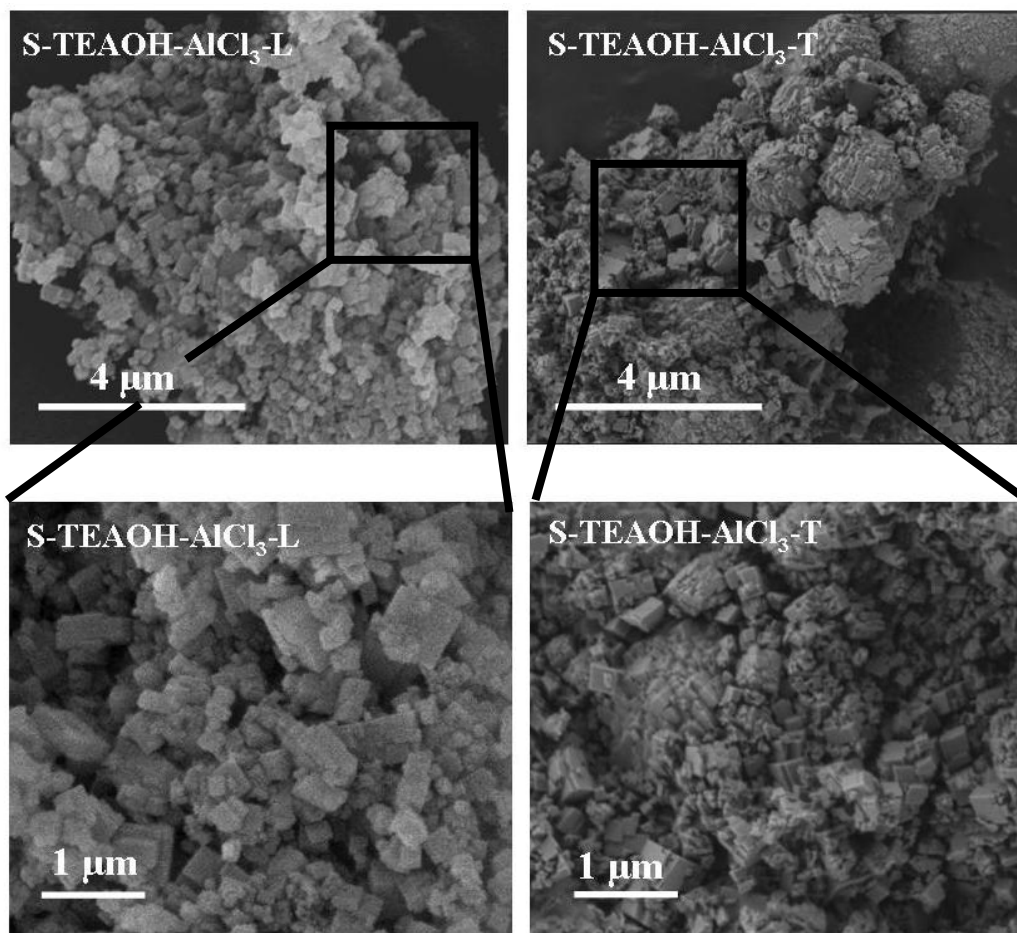


Figura 8.2. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 8.3. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 200°C, es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 200 y 520°C. Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 520°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34. En la tabla 8.3 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso.

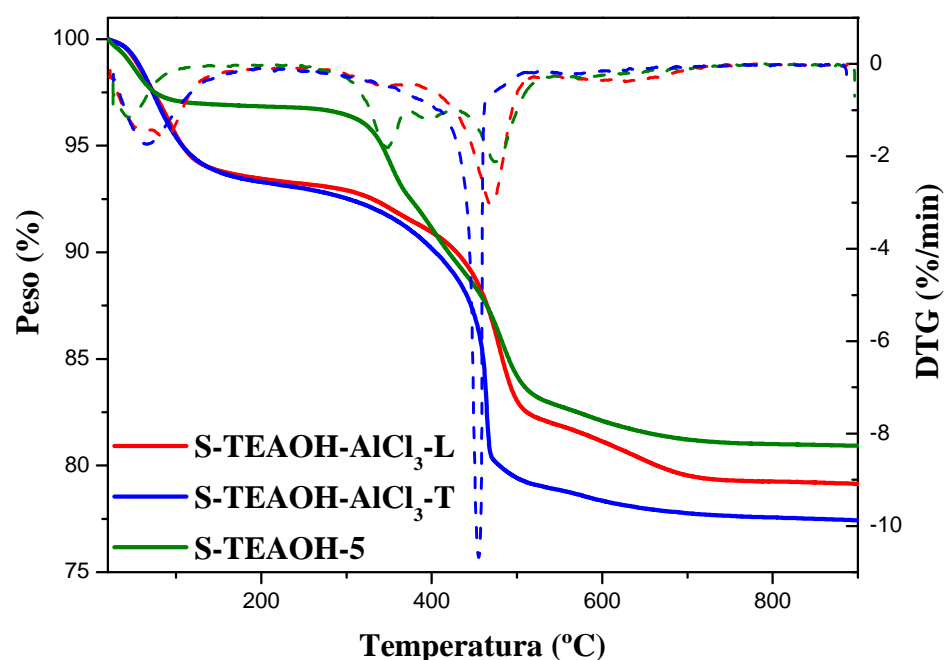


Figura 8.3. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras SAPO-34 sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

A partir de las derivadas de los análisis termogravimétricos (DTG) presentadas en la Figura 8.3, se puede observar que la descomposición del orgánico ocluido ocurre de un modo diferente para la muestra S-TEAOH-5. Mientras para las dos muestras preparadas con tricloruro de aluminio el proceso de descomposición está asociado a un solo pico centrado en 450°C, para la muestra S-TEAOH-5 la descomposición ocurre en al menos, tres pasos diferentes, que comienzan en 350°C y terminan en 500°C aproximadamente. El hecho de que la descomposición del orgánico (TEAOH) comience a una temperatura inferior en esta muestra, es debido a que parte del TEAOH está unido a la red inorgánica mediante enlaces más débiles y entonces es necesario una menor temperatura para su descomposición. Se observa que la pérdida de peso a temperaturas menores de 200°C es mayor para las muestras preparadas con tricloruro de aluminio. Por lo tanto, estas muestras presentan un comportamiento más hidrofílico que la muestra S-TEAOH-5.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

Tabla 8.3. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			Contenido Orgánico (%)
	I (T < 200°C)	II (200 < T < 520°C)	III (T > 520°C)	
S-TEAOH-5	3,12	14,16	1,80	15,96
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	6,41	11,46	2,82	14,28
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	6,74	14,36	1,45	15,82

Por otra parte, si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 8.4), se observa una buena correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los sólidos SAPO-34 sintetizados confirma que el ADE utilizado (TEAOH) es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorporan íntegramente en el interior de los canales del SAPO-34, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a la de la molécula en estado libre. Como se puede observar a través de las dos técnicas empleadas, la cantidad de orgánico incorporado en la estructura es prácticamente la misma en todas las muestras.

Tabla 8.4. Análisis químico elemental de las distintas muestras SAPO-34.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
S-TEAOH-5	9,77	2,60	1,55	7,34	8	13,92	1,00
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	9,89	2,84	1,59	7,26	8	14,32	1,07
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	10,1	2,93	1,61	7,31	8	14,63	1,06

A partir de los resultados del análisis elemental, presentados en la Tabla 8.4, es posible calcular el empaquetamiento de la molécula de ADE en el interior de la estructura CHA. Para todas las muestras preparadas se observa la incorporación de una molécula de ADE por celda unidad.

Para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los demás materiales descritos anteriormente, las muestras S-TEAOH-AlCl₃-L y S-TEAOH-AlCl₃-T se calcinaron a 550°C. En la Figura 8.4 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de

difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, la estructura del SAPO-34 resiste el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

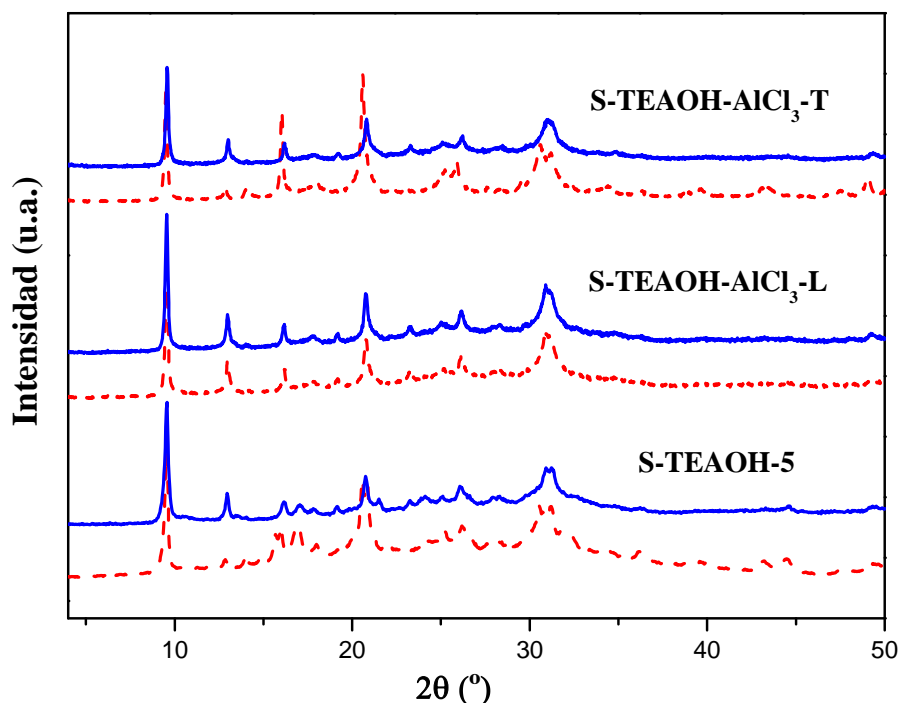


Figura 8.4. Difractogramas de rayos X de muestras SAPO-34 antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 8.5). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos -OH, típica de este tipo de materiales.

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Las dos muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 8.6) [6]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 8.5. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se observa que las muestras tienen valores de áreas superficiales, en el intervalo de 620-650 m²/g. También se puede

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

apreciar que todas las muestras poseen similares valores de superficie microporosa. Sin embargo, cabe destacar la que la componente no microporosa, tanto en superficie como en volumen de poro, es significativamente más alta para la muestra preparada con TEOS (S-TEAOH-AlCl₃-T). Esta diferencia puede atribuirse a que la utilización de TEOS como fuente de silicio genere mayor porosidad intercrystalina ya que presenta tamaño de cristales ligeramente más pequeños.

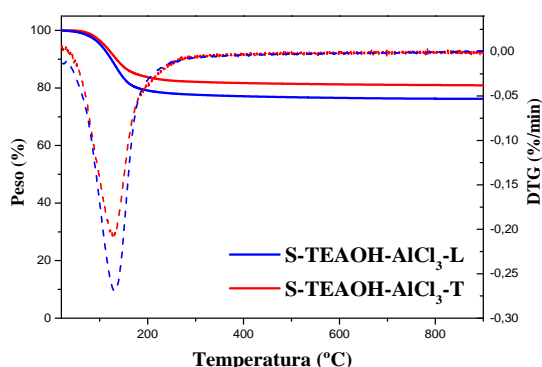


Figura 8.5. Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-34 calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

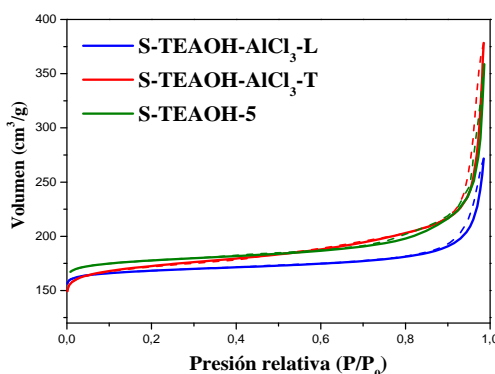


Figura 8.6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Tabla 8.5. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	S _{BET}	S _{micro}	S _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
S-TEAOH-5	652	608	44	0,55	0,26	0,29	0,47
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	619	588	31	0,42	0,25	0,17	0,60
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	633	558	76	0,59	0,23	0,36	0,39

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 8.6. En las dos muestras preparadas con tricloruro de aluminio (S-TEAOH-AlCl₃-L y S-TEAOH-AlCl₃-T) se obtiene una relación Si/(Al+P) igual que la del gel de partida, y este valor es ligeramente superior para la muestra preparada con hidróxido de aluminio (S-TEAOH-5). Aunque la cantidad de silicio incorporada a la red parece ser la misma en las muestras S-TEAOH-AlCl₃-L y S-TEAOH-AlCl₃-T, éste no se incorpora de la misma manera en la red ya que la cantidad de fósforo y aluminio en el sólido es muy

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

diferente en las dos muestras. Esto se analizará a continuación a través de los análisis de ^{29}Si -RMN.

Tabla 8.6. Análisis elemental de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-TEAOH-5	$\text{Si}_{0,17}\text{Al}_{0,43}\text{P}_{0,40}\text{O}_2$	0,15	0,20	1,31
S-TEAOH- AlCl_3 -L	$\text{Si}_{0,13}\text{Al}_{0,48}\text{P}_{0,39}\text{O}_2$	0,15	0,15	1,00
S-TEAOH- AlCl_3 -T	$\text{Si}_{0,13}\text{Al}_{0,40}\text{P}_{0,47}\text{O}_2$	0,15	0,15	1,00

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{productos}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{gel}}$.

Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ^{29}Si

Se realizaron análisis de resonancia Magnética Nuclear de silicio ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las muestras calcinadas para conocer la distribución de los átomos de Si en la estructura de CHA. En la Figura 8.7 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de dichas muestras.

En la muestra S-TEAOH- AlCl_3 -L se observa una sola banda ancha centrada en -87 ppm, atribuida a entornos Si (4Al), lo que indica que los átomos de Si están en posiciones de fósforo, aunque la banda presenta cierta asimetría, mostrando una pequeña contribución a valores de campo más altos, que sugiere la presencia de algunos entornos Si (nAl) con n inferior a 4. Por lo tanto, en esta muestra se produce la sustitución de silicio mayoritariamente a través del mecanismo SM2. Este tipo de mecanismo da lugar a Si rodeado por cuatro átomos de Al en la segunda esfera de coordinación, creando una carga negativa por cada átomo de Si en la red, que en este caso va a ser compensada por la carga positiva de las moléculas orgánicas ocluidas dentro de la estructura microporosa original y por protones tras la calcinación de la muestra. Sin embargo, en el caso de la muestra S-TEAOH- AlCl_3 -T, además de esta banda centrada a -89 ppm, se pueden observar otras señales a -94 y -99, y otras de menor intensidad a -105 y -110 ppm, que corresponden a Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que, en este caso, la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos SM2, ya mencionado, y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si). La muestra S-TEAOH-5 presenta un espectro bastante diferente, con señales más intensas a -110 ppm, que corresponde a la presencia de entornos Si (0Al), indicando la formación de las denominadas “islas de silicio”. Como ya se comentó en el capítulo 4, algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si (4Al)) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, Si (OAl) $_n$ (OSi) $_{4-n}$ [7]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 8.7, cabría esperar que la muestra S-TEAOH-AlCl $_3$ -T presente centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que la muestra S-TEAOH-AlCl $_3$ -L, debido a la importante presencia relativa de este tipo de entornos.

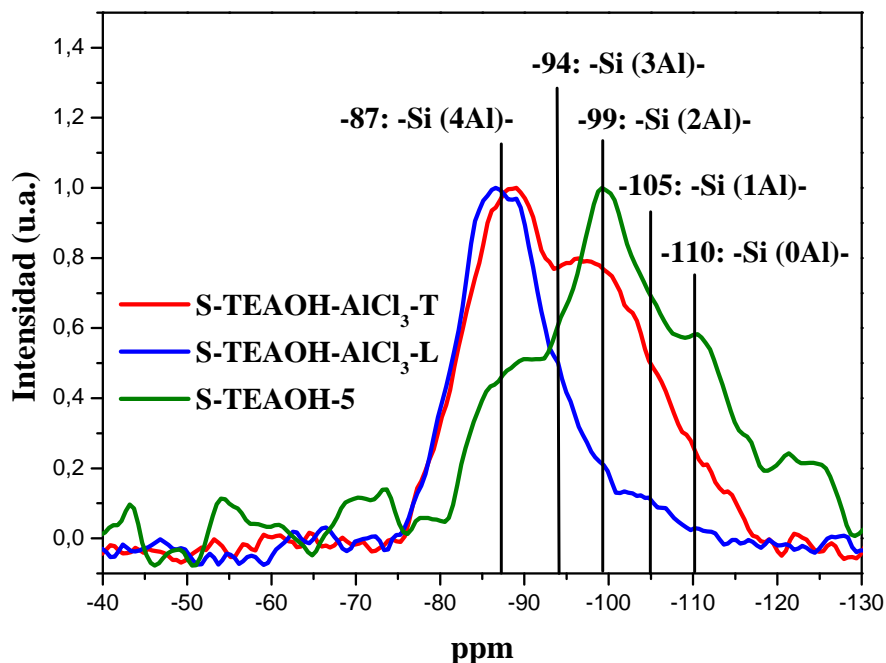


Figura 8.7. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-34 calcinadas.

8.2.2.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SAPO-18

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos se presentan en la Figura 8.8. En el caso de utilizar aerosil como fuente de silicio se obtiene un pH en gel de síntesis bastante bajo (4,8) para que cristalice el material deseado. En estas condiciones se obtiene una fase pura que corresponde con la estructura AFI [8], el material SAPO-5. En el caso de emplear TEOS, aumenta considerablemente el pH del gel de síntesis (7,7) y se obtiene la estructura AEI [9], correspondiente al SAPO-18. Comparando los difractogramas de rayos X de las dos muestras en las que se obtiene la estructura AEI (S-18-160B-6 y S-18-AlCl $_3$ -T), se observa que existen bastantes diferencias en la anchura, intensidad y forma de los picos. Este hecho sugiere que ambas muestras pueden tener distinta morfología o tamaño de partícula.

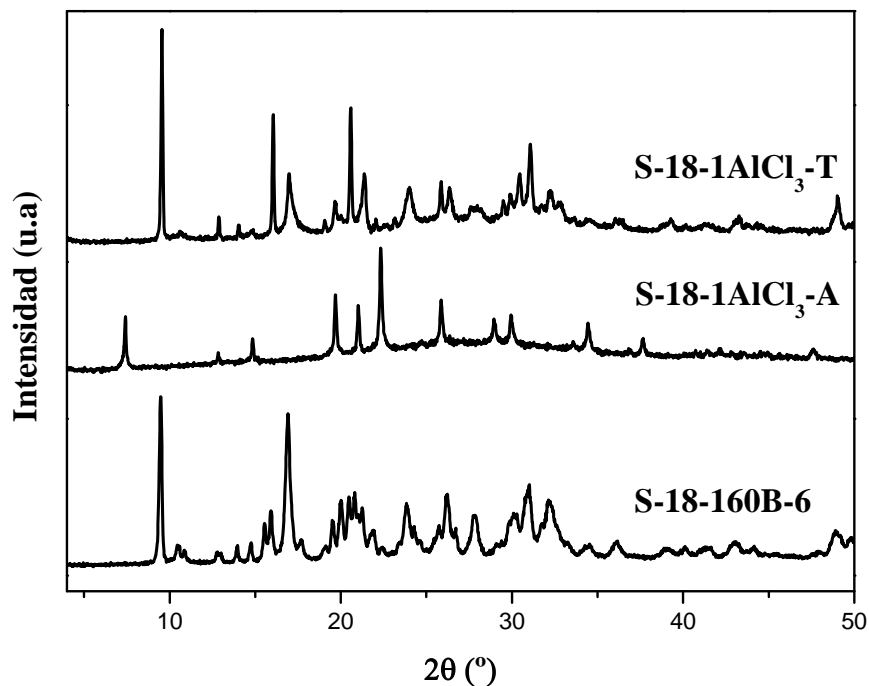


Figura 8.8. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-18.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 8.9 se aprecia que las dos muestras que poseen estructura AEI (S-18-160B-6 y S-18-AlCl₃-T) presentan un tamaño de cristal y una morfología bastante diferente. En las micrografías se observa que la muestra S-18-AlCl₃-T está formada por cubos de unas 10-15 μm , mientras que la muestra S-18-160B está formada por aglomerados de pequeñas placas con tamaño de cristal promedio alrededor de 0,4 x 0,3 μm . La muestra S-18-AlCl₃-A presenta una morfología totalmente diferente ya que se trata de otro material, el SAPO-5. Esta muestra está formada por prismas hexagonales con tamaños de cristal alrededor de 15-20 x 2 μm y contiene bastante material amorfo. Por lo tanto, las variaciones en la síntesis de estos materiales han influido mucho en la morfología y tamaño de los cristales.

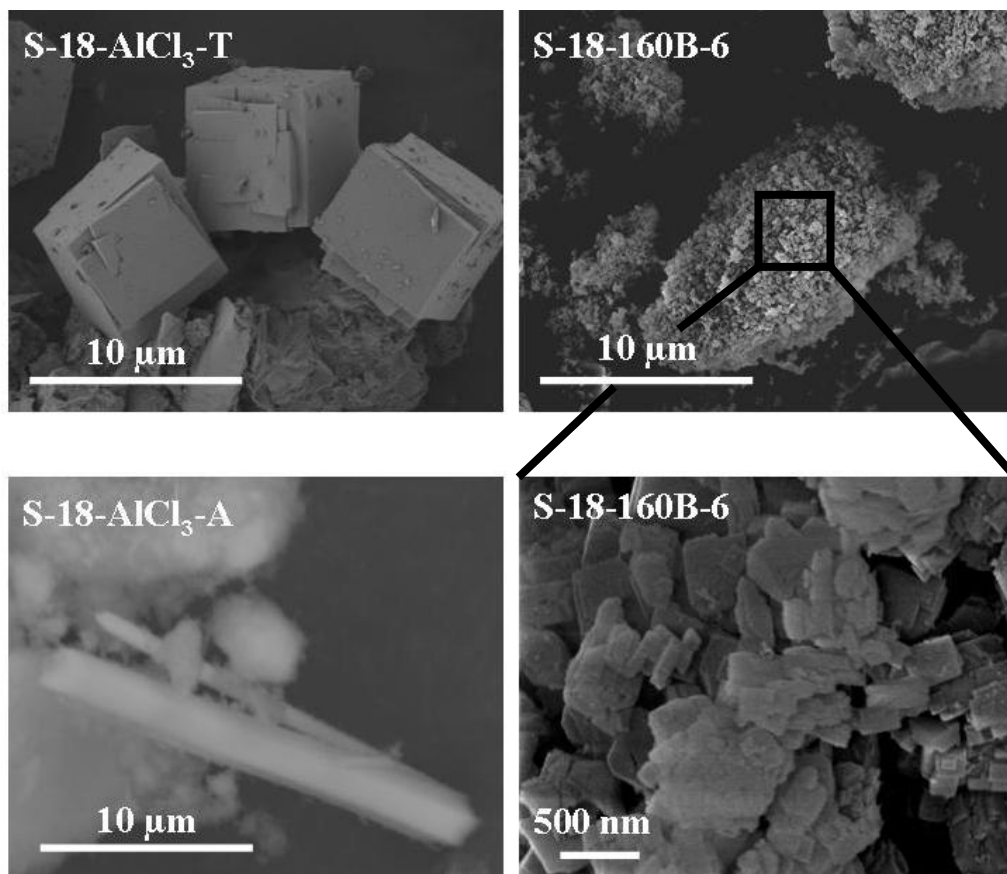


Figura 8.9. Micrografías SEM de las distintas muestras sintetizadas.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 8.10. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de las estructuras es diferente en las distintas muestras. Como cabía esperar, la muestra S-18-AlCl₃-A que posee otra estructura, presenta un perfil diferente, perdiendo prácticamente todo el orgánico a temperaturas más bajas (en torno a 350-400°C), posiblemente debido a que la estructura AFI es más abierta y con cavidades más grandes lo que hace que existan menos problemas de difusión y se facilite la desorción de los productos de descomposición del orgánico a menor temperatura. Cabe destacar que las muestras S-18-AlCl₃-T y S-18-AlCl₃-A presentan una gran pérdida de agua a temperaturas menores de 250°C. Esta pérdida corresponde al agua fisisorbida en los canales del material (que se suele perder en torno a 100°C) y a que parte del aluminio de la red se encuentra coordinado octaédricamente a cuatro átomos de oxígeno, unidos a cuatro átomos de fósforo y a dos grupos hidroxilo, que se

pierden en forma de agua a temperatura superior a la del agua fisisorbida. Este hecho ya ha sido descrito para otros silicoaluminofosfatos [10]. El material SAPO-5 (S-18-AlCl₃-A) presenta una gran pérdida de peso a temperatura menor de 225°C. Esta pérdida corresponde a agua tanto fisisorbida en los canales como a agua que se encuentra coordinada al aluminio y por parte de la amina que interacciona débilmente con la red inorgánica del material. La pérdida de la amina que se encuentra ocluida dentro de la red se pierde a temperaturas más altas.

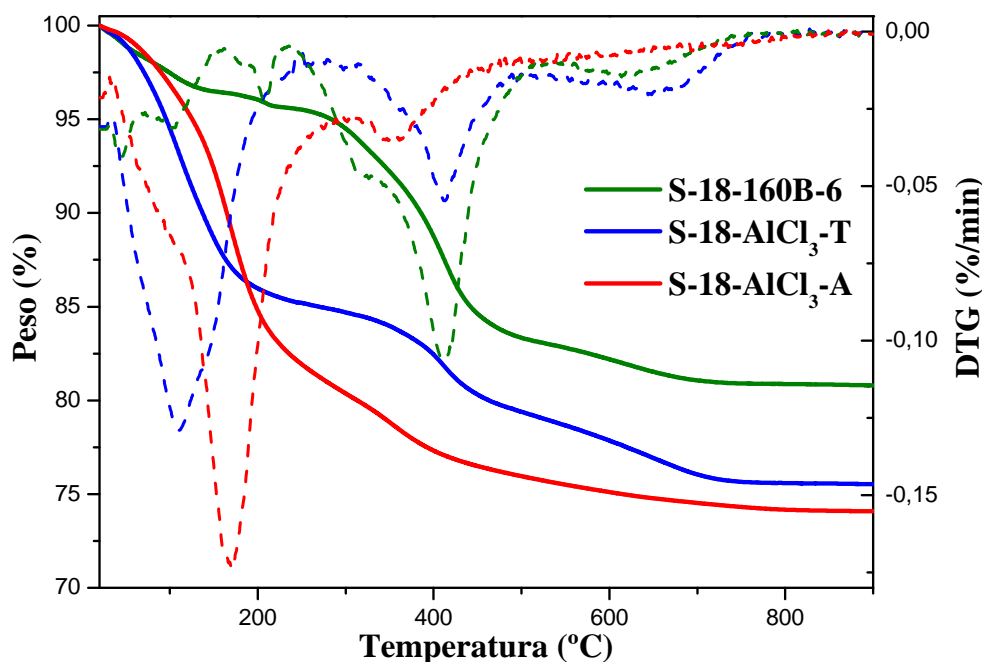


Figura 8.10. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sintetizadas sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

En la tabla 8.7 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Se puede observar que los dos materiales con estructura AEI presentan diferente contenido de materia orgánica. Como se verá posteriormente (Tabla 8.10), la muestra S-18-AlCl₃-T incorpora menos silicio que lo esperado a la red. Por lo tanto, la cantidad de ADE necesario para compensar la carga va a ser menor y se incorpora menor cantidad de materia orgánica.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

Tabla 8.7. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido Orgánico (%)
	I (T < 150°C)	II (150 < T < 225°C)	III (225 < T < 520°C)	IV (T > 520°C)	
S-18-160B-6	3,59	0,79	12,61	2,28	14,89
S-18-AlCl ₃ -T		16,18	5,63	3,31	8,94
S-18-AlCl ₃ -A		19,54		6,37	6,37

Por otra parte, si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 8.8), se observa una razonable correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los sólidos sintetizados confirma que la amina utilizada es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorpora íntegramente en el interior de los canales del SAPO-18 y SAPO-5, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre, confirmándose que la muestra preparada con TEOS incorpora una cantidad de orgánico apreciablemente menor (aproximadamente 0,5 mol de ADE por celda unidad).

Tabla 8.8. Análisis químico elemental de las distintas muestras.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
S-18-160B-6	9,82	2,63	1,61	7,1	8	14,06	1,00
S-18-AlCl ₃ -T	5,29	2,81	0,89	6,9	8	8,99	0,48
S-18-AlCl ₃ -A	5,44	3,03	0,85	7,5	8	9,31	0,97

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los demás materiales descritos anteriormente, las muestras se calcinaron a 550°C. En la Figura 8.11 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de las dos estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, las estructuras del SAPO-18 y SAPO-5 resisten el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

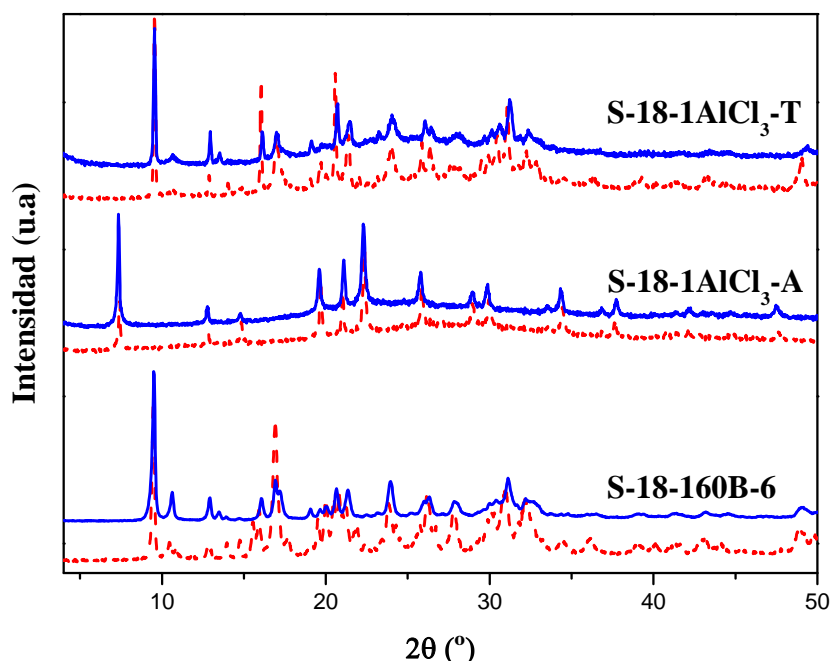


Figura 8.11. Difractogramas de rayos X de las muestras antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 8.12). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos -OH, típica de este tipo de materiales.

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales (Figura 8.13). Las muestras presentan isotermas muy diferentes unas de otras. La isoterma de la muestra S-18-160B-6 es de tipo I, típica de materiales microporosos [6] mientras que la de la muestra S-18-1AlCl₃-T es de tipo IV, típica de materiales mesoporosos, la cual presenta una distribución de tamaño de poro centrada alrededor de 8 nm (rango del mesoporo), calculada a partir de la rama de adsorción con el método BJH [11]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isotermas, se presentan en la Tabla 8.9. Se puede observar que la muestra S-18-1AlCl₃-A tiene valores de área microporosa bastante bajos. Esto es debido a que esta muestra contiene gran cantidad de material amorfo, tal y como se puede observar a través de las micrografías de SEM y los difractogramas de rayos X. Cabe destacar que la muestra S-18-1AlCl₃-T tenga una

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

cantidad considerable tanto de área como de volumen no microporoso, ya que presenta tamaño de poro del rango de materiales mesoporosos típicos, como la SBA-15 [12].

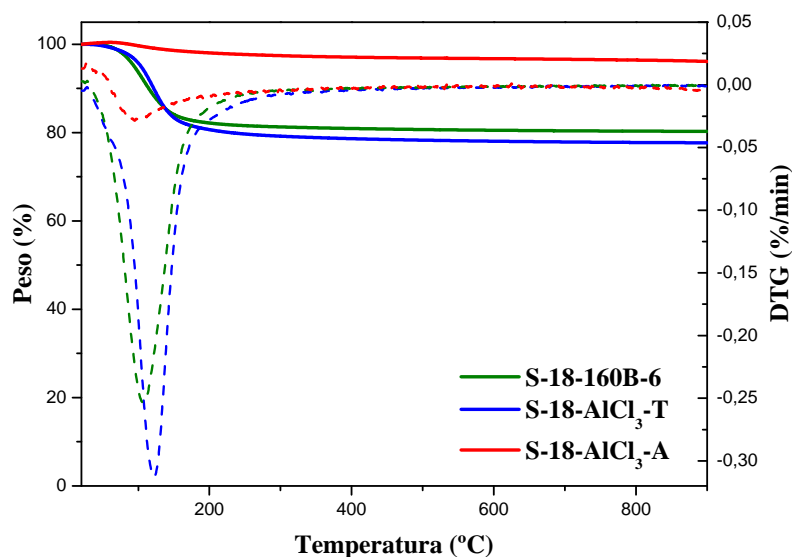


Figura 8.12. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

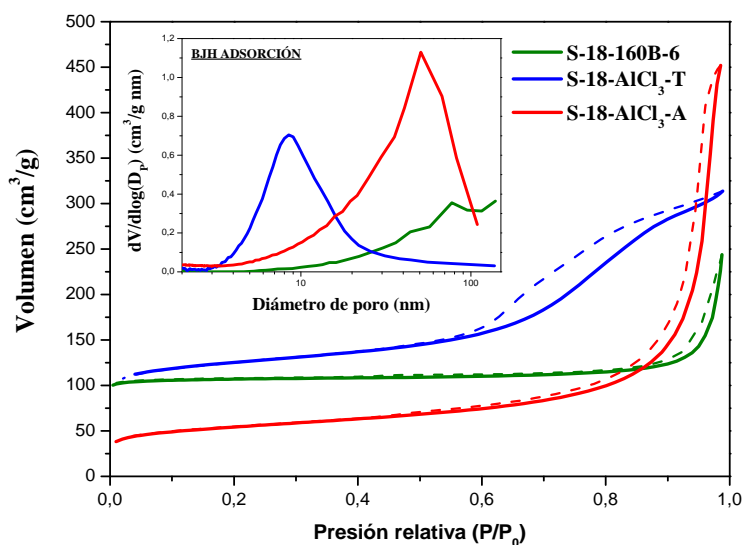


Figura 8.13. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas. En el recuadro se muestran las correspondientes distribuciones de tamaño de poro BJH.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

Tabla 8.9. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{no micro}	V _{tot}	V _{micro}	V _{no micro}	V _{micro} /V _{total}
S-18-160B-6	393	378	15	0,38	0,16	0,22	0,42
S-18-AlCl₃-A	196	96	100	0,70	0,04	0,66	0,06
S-18-AlCl₃-T	457	312	145	0,48	0,13	0,35	0,27

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 8.10. En las muestras preparadas con tricloruro de aluminio (S-18-AlCl₃-A y S-18-AlCl₃-T) se obtienen relaciones Si/(Al+P) inferiores a la del gel de partida. En estas muestras, el silicio que se incorpora en la red ocupa posiciones de fósforo (mediante el mecanismo SM2) mientras que en la muestra S-18-160B-6 se incorpora a través de los dos mecanismos (SM2 y SM3) tanto a las posiciones de fósforo como de aluminio.

Estos resultados muestran una buena correlación con los mostrados anteriormente de análisis termogravimétrico y análisis elemental (CHN). Cuanto menor es el silicio incorporado en la red AlPO, menor es la pérdida de orgánico en el ATG (menor cantidad de ADE) y por lo tanto, menor es la cantidad de carbono.

Tabla 8.10. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-18-160B-6	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,16	0,19	1,11
S-18-AlCl₃-A	Si _{0,12} Al _{0,50} P _{0,38} O ₂	0,16	0,14	0,84
S-18-AlCl₃-T	Si _{0,09} Al _{0,50} P _{0,41} O ₂	0,16	0,10	0,63

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

8.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se ha estudiado el comportamiento catalítico en la reacción MTO de los materiales sintetizados. A la vista de la rápida desactivación de los catalizadores en los experimentos realizados anteriormente empleando una velocidad espacial (WHSV) de 14,22 h⁻¹, y con el fin de hacer más notorias las diferencias de estabilidad entre los diferentes catalizadores, se llevaron a cabo las reacciones a velocidades espaciales menores (1,2 h⁻¹) y a diferentes temperaturas.

8.2.3.1. SAPO-34

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 se presentan en la Figura 8.14. En ella se puede observar como las dos muestras preparadas con tricloruro de aluminio presentan una estabilidad en la reacción MTO muy parecida y siempre superior que la muestra S-TEAOH-5 en todas las temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor se debe a que estas dos muestras presentan tamaños de cristales más pequeños que la muestra S-TEAOH-5.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante dos horas en los mejores casos. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C . Para las muestras S-TEAOH- AlCl_3 -L y S-TEAOH- AlCl_3 -T, durante las 6 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 7 horas, y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 9 horas de reacción. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

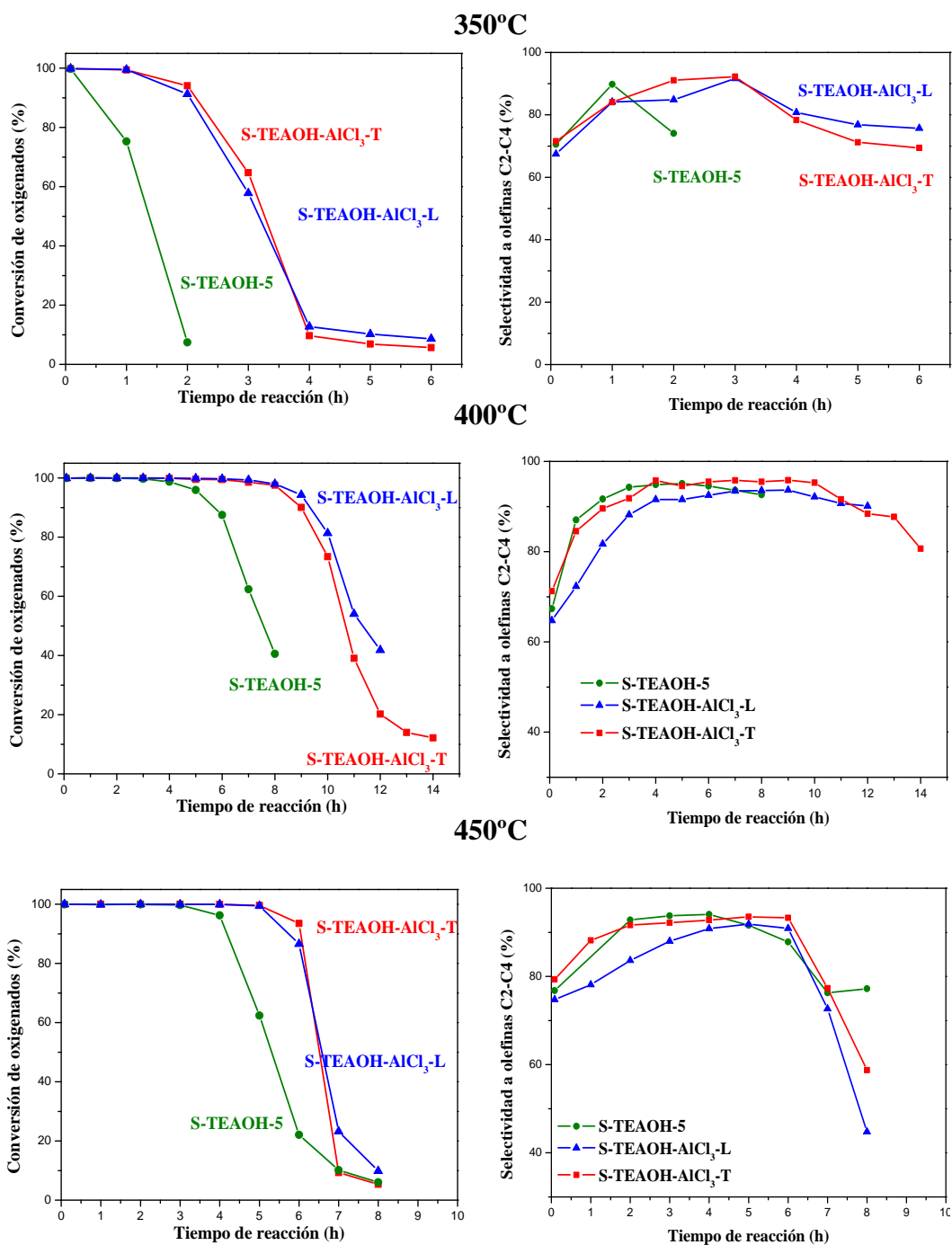


Figura 8.14. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales con estructura CHA. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 8.14). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es entorno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 350 y 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a estas temperaturas ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en las Figuras 8.15, 8.16 y 8.17 para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 8.18) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C (de 0,7 a 1,0) y de 400 a 450°C (de 1,0 a 1,6). Este incremento de la relación C_2^-/C_3^- es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [13, 14]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior. También es significativa la cantidad elevada de compuestos aromáticos que se forman a 350°C a tiempos largos de reacción que son los responsables de la desactivación del catalizador a esa temperatura.

Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 8.18) es ligeramente superior para la muestra S-TEAOH-AlCl₃-T comparada con S-TEAOH-AlCl₃-L. Esto puede ser debido a que la muestra preparada con TEOS presenta diferentes entornos de silicio (aparte del Si (4Al) el Si (3Al) y Si (2Al)) y por lo tanto presenta centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones de craqueo de compuestos pesados a olefinas más ligeras, produciéndose entonces mayores cantidades de etileno que propileno. En general, a todas las temperaturas, la cantidad de compuestos aromáticos y metano a tiempos largos de reacción (que es cuando el catalizador ya está desactivado) es mayor para la muestra preparada con TEOS (S-TEAOH-AlCl₃-T). Este comportamiento se justifica por lo anteriormente expuesto, es decir, esta muestra presenta centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones secundarias dando lugar a importantes cantidades de compuestos aromáticos y de metano que se obtienen a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

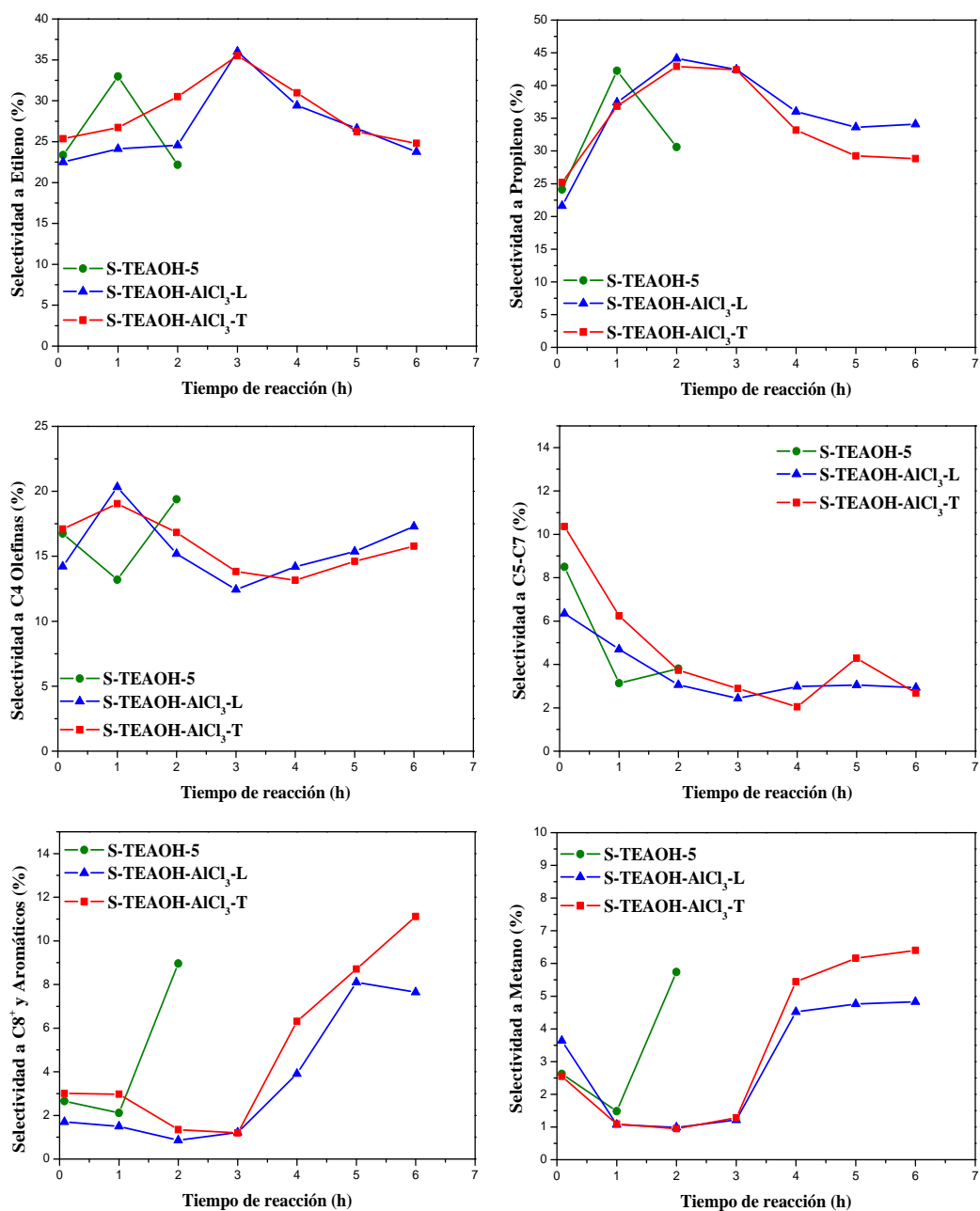


Figura 8.15. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales con estructura CHA.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T=350°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

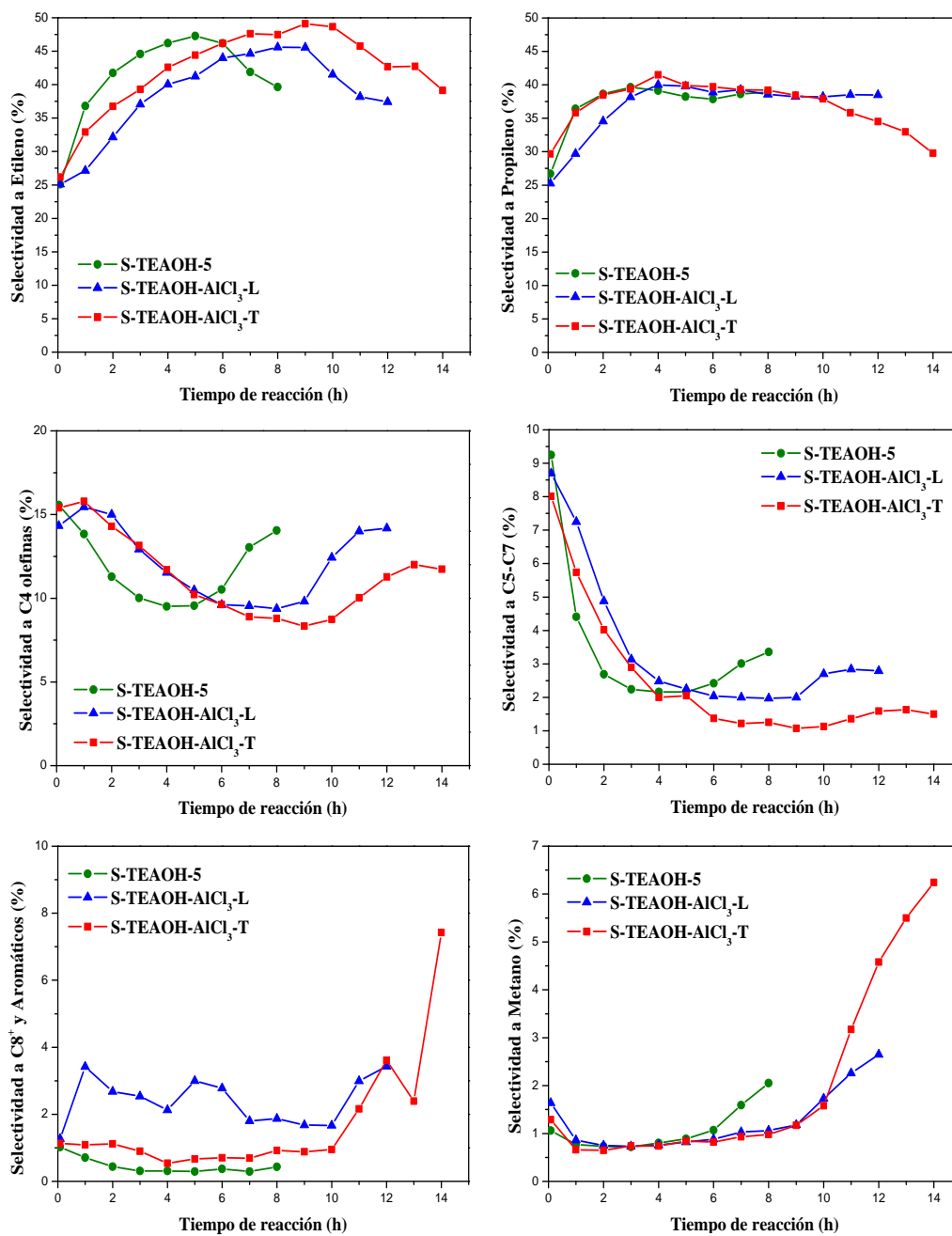


Figura 8.16. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales con estructura CHA. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 400°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

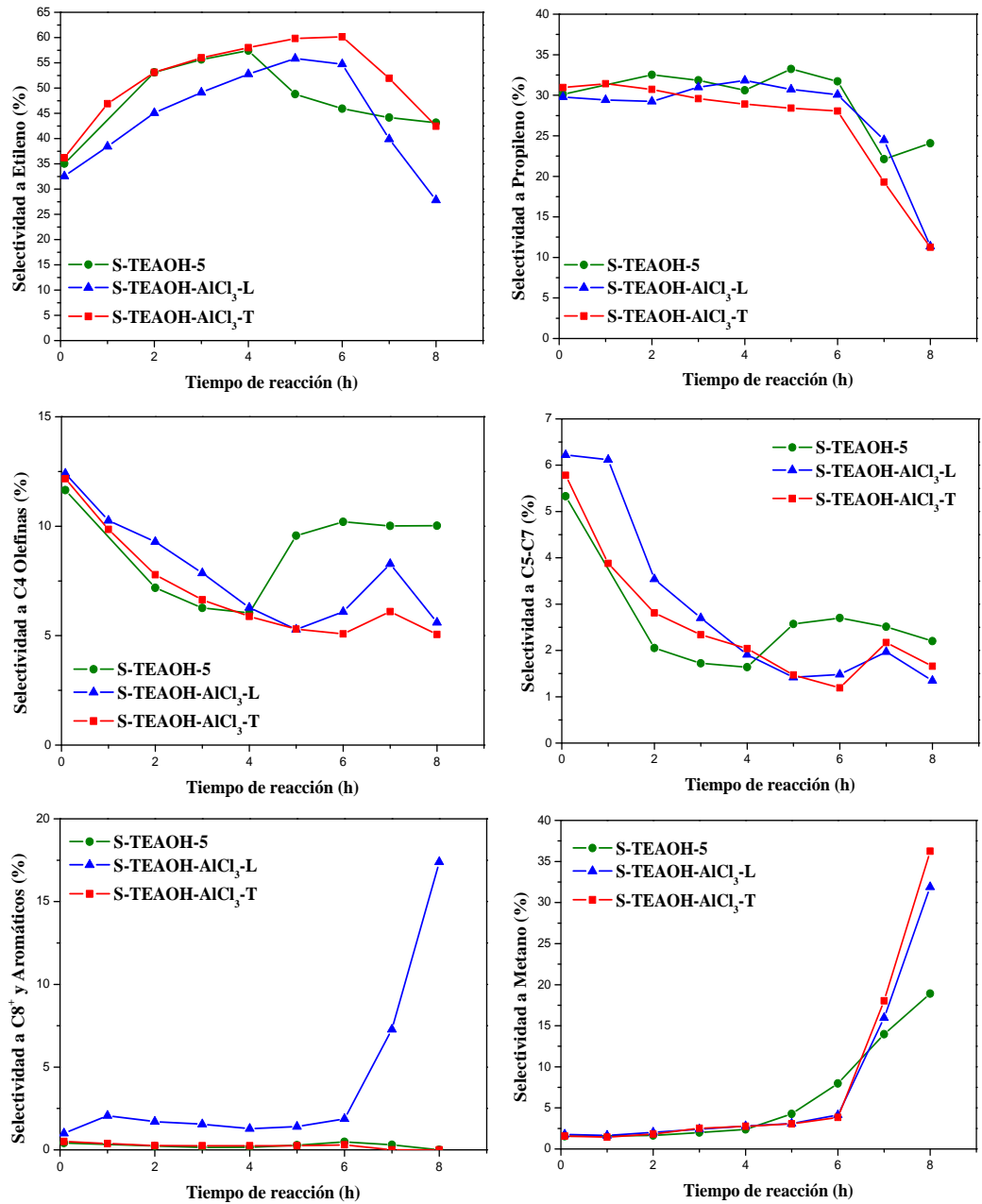


Figura 8.17. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales con estructura CHA. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T=450°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

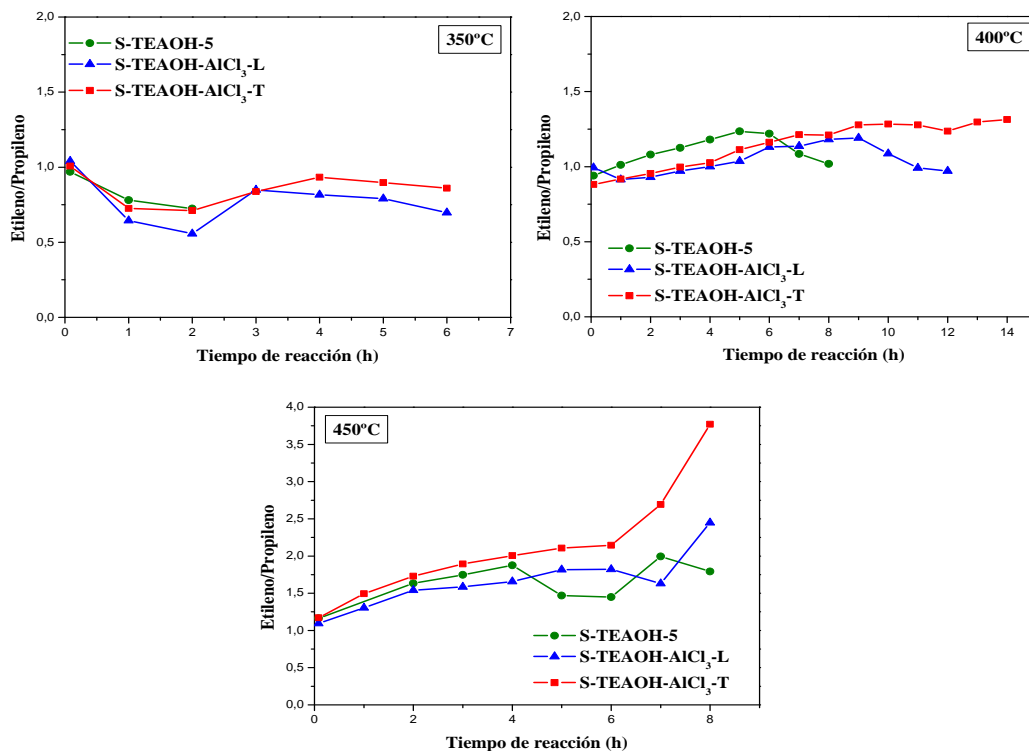


Figura 8.18. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales con estructura CHA. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

Por lo tanto, con los dos nuevos materiales preparados con tricloruro de aluminio se mejora notablemente la estabilidad, aumentando la vida media del catalizador.

8.2.3.2. SAPO-18

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de 1,2 h⁻¹ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C₂⁻-C₄⁻) para los materiales SAPO-18 se presentan en la Figura 8.19. En ella se puede observar como las dos muestras preparadas con tricloruro de aluminio presentan una peor estabilidad en la reacción MTO que la muestra S-18-160B-6 (preparada con hidróxido de aluminio) en todas las temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico sea peor se debe a que estas dos muestras presentan tamaños de cristal mucho mayores además de que la muestra S-18-AlCl₃-A tiene una estructura diferente, AFI, que no se suele utilizar en

este proceso ya que presenta un tamaño de poro más grande y favorece la formación de compuestos más pesados en detrimento de las olefinas ligeras.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida del catalizador a 350°C es el menor, además de ser muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones de oxigenados durante 1 o 2 horas en los mejores casos. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. A 400°C se obtienen los mejores resultados de conversión para las muestras S-18-160B-6 y S-18-AlCl₃-A, presentando sólo la muestra S-18-160B-6 una gran estabilidad ya que mantiene altas conversiones (mayores del 80%) durante 11 horas de reacción, mientras que con las otras muestras sólo se obtienen estos resultados al inicio de la reacción. A 450°C, la situación es parecida ya que la muestra S-18-160B continúa siendo mucho más estable (aunque menos que a 400°C) con respecto a las otras dos. La única diferencia es que con la muestra S-18-AlCl₃-T aumenta la estabilidad respecto a 400°C, manteniendo altas conversiones durante 1 hora más de reacción. La explicación para estas grandes diferencias en la estabilidad de estos catalizadores es básicamente el tamaño de cristal. Las muestras S-18-AlCl₃-A y S-18-AlCl₃-T presentan tamaños de cristal alrededor de 10 µm, mientras que en la muestra S-18-160B-6 el tamaño es mucho menor, en torno a 300-400 nm. Por lo tanto, al tener un menor tamaño de partícula, se favorece la accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos y por consiguiente, se retarda la desactivación del catalizador. Entre las dos muestras preparadas con tricloruro de aluminio, la muestra S-18-AlCl₃-A (material AFI) aunque presenta menor actividad inicial, se desactiva más lentamente que la muestra S-18-AlCl₃-T. Esto puede ser debido a que ésta última presenta mayor tamaño de cristal y, además, a que el mayor tamaño de poro de la estructura AFI favorece un menor rendimiento a coque.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante diferente entre las muestras estudiadas (Figura 8.19). Con la muestra S-18-160B-6 se obtienen selectividades altas durante todo el proceso de reacción con las tres temperaturas estudiadas. Con la muestra S-18-AlCl₃-T sólo se obtienen altas selectividades cuando se tienen conversiones cercanas al 100%, que es al inicio de la reacción. Sin embargo, con la muestra S-18-AlCl₃-A, que es un SAPO-5, la selectividad a olefinas ligeras es bastante baja durante todo el proceso de reacción (menor del 50%). Esto es debido a que con este material se obtienen grandes cantidades de compuestos aromáticos ya que al poseer canales y cavidades más grandes que los de la estructura del SAPO-18 estos difunden con mayor facilidad a través de ellos y pueden salir fuera de la estructura del catalizador, de forma similar a lo que ocurre con las zeolitas de poro medio empleadas en la reacción de MTG, lo que disminuye el rendimiento a coque.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

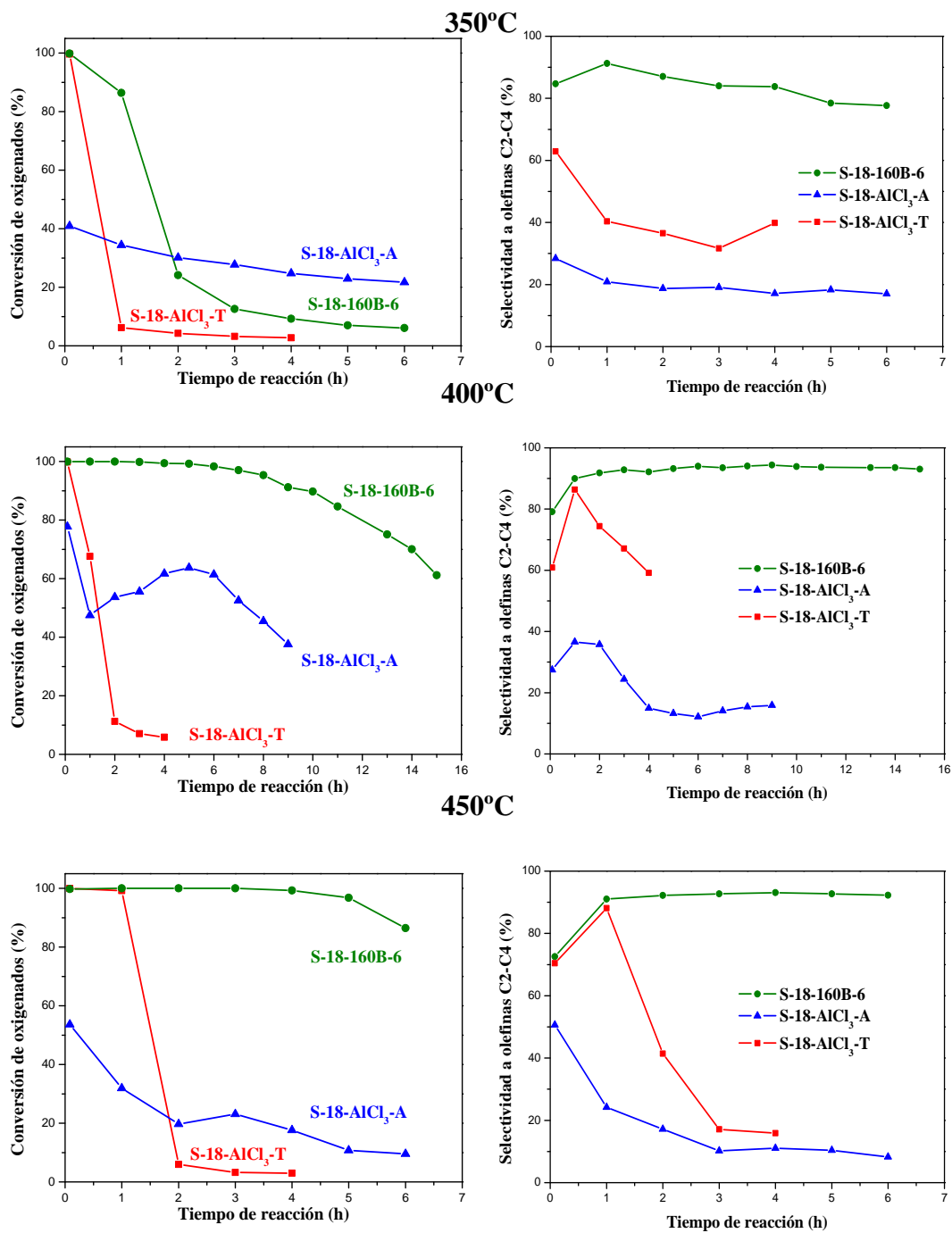


Figura 8.19. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en las Figuras 8.20, 8.21 y 8.22 para los distintos catalizadores. La relación $C_2^= / C_3^=$ (Figura 8.23) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C y de 400 a 450°C. Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [13, 14]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. Comparando los dos materiales con estructura AEI se observa que cuando se tienen conversiones de oxigenados cercanas al 100% para los dos catalizadores, la selectividad a etileno, propileno y olefinas $C_4^=$ es bastante parecida. Sin embargo, cuando la conversión disminuye, con la muestra S-18- $AlCl_3$ -T se obtienen grandes cantidades de metano y compuestos aromáticos. Estas cantidades aumentan a medida que se incrementa la temperatura de reacción, llegándose a obtener a 450°C y tiempos largos de reacción alrededor del 30% de aromáticos y 50% de metano. Con la muestra de estructura AFI (S-18- $AlCl_3$ -A) se obtienen resultados totalmente diferentes. A todas las temperaturas de reacción, los productos predominantes son los hidrocarburos pesados y compuestos aromáticos, siendo alrededor del 50-70%. A altas temperaturas (450°C) parte de estos compuestos pesados craquean dando lugar a importantes cantidades de metano (en torno al 40%). Estas diferencias son debidas a la estructura de este material. Es de poro grande y consiste en canales alternativos de 4 y 6 tetraedros orientados a lo largo del eje c, dispuestos en torno al canal principal, cilíndrico y unidireccional, también a lo largo del eje c, limitado por 12 átomos y con un diámetro libre de poro de 0,73 nm, mientras que el de la estructura CHA es de 0,37 nm. Estas diferencias permiten que hidrocarburos más pesados y compuestos aromáticos puedan difundir mejor a través de sus canales y salir al exterior sin llegar a ser craqueadas.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

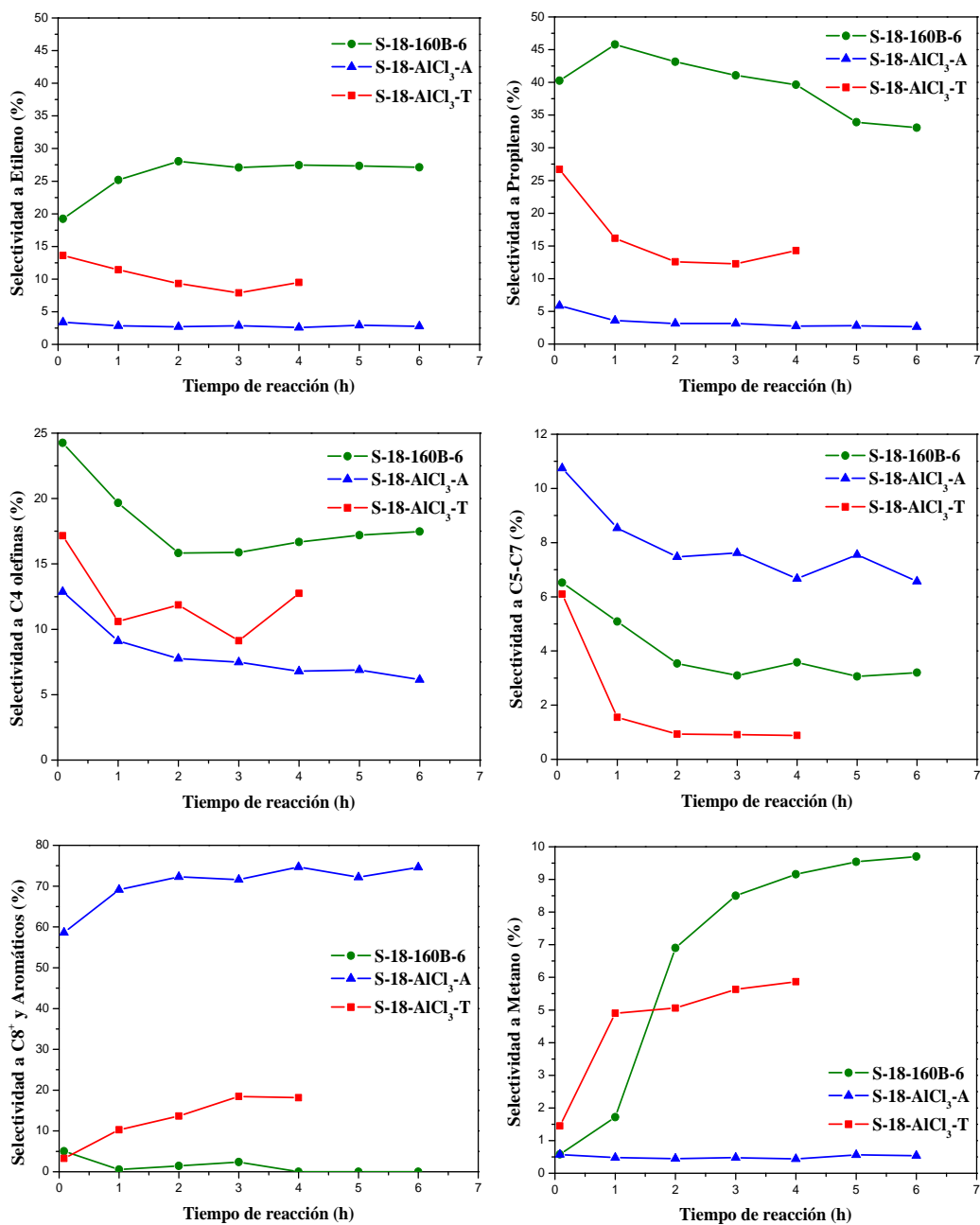


Figura 8.20. Selectividad a los distintos productos de reacción de los distintos materiales. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 350°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

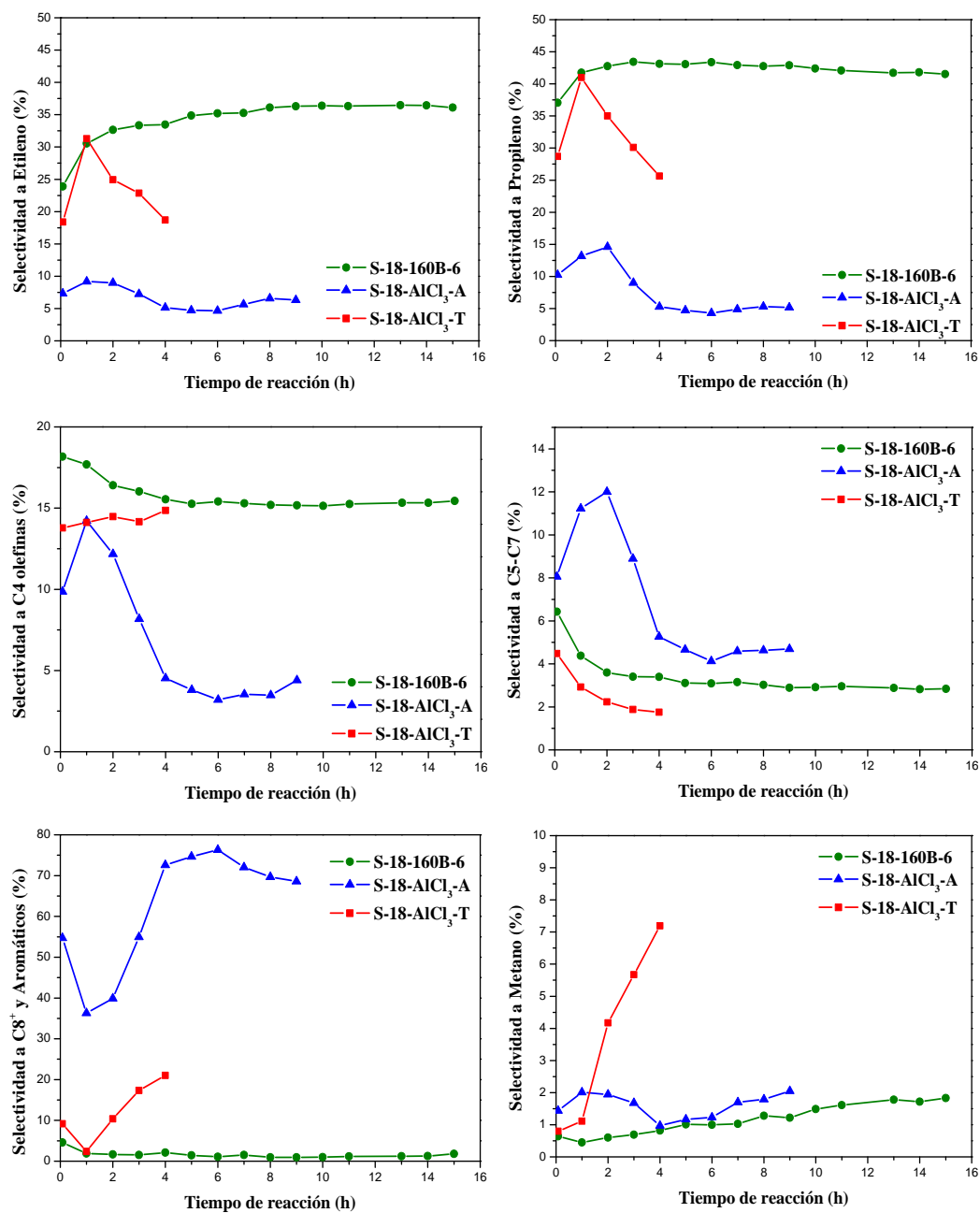


Figura 8.21. Selectividad a los distintos productos de reacción de los distintos materiales. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 400°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

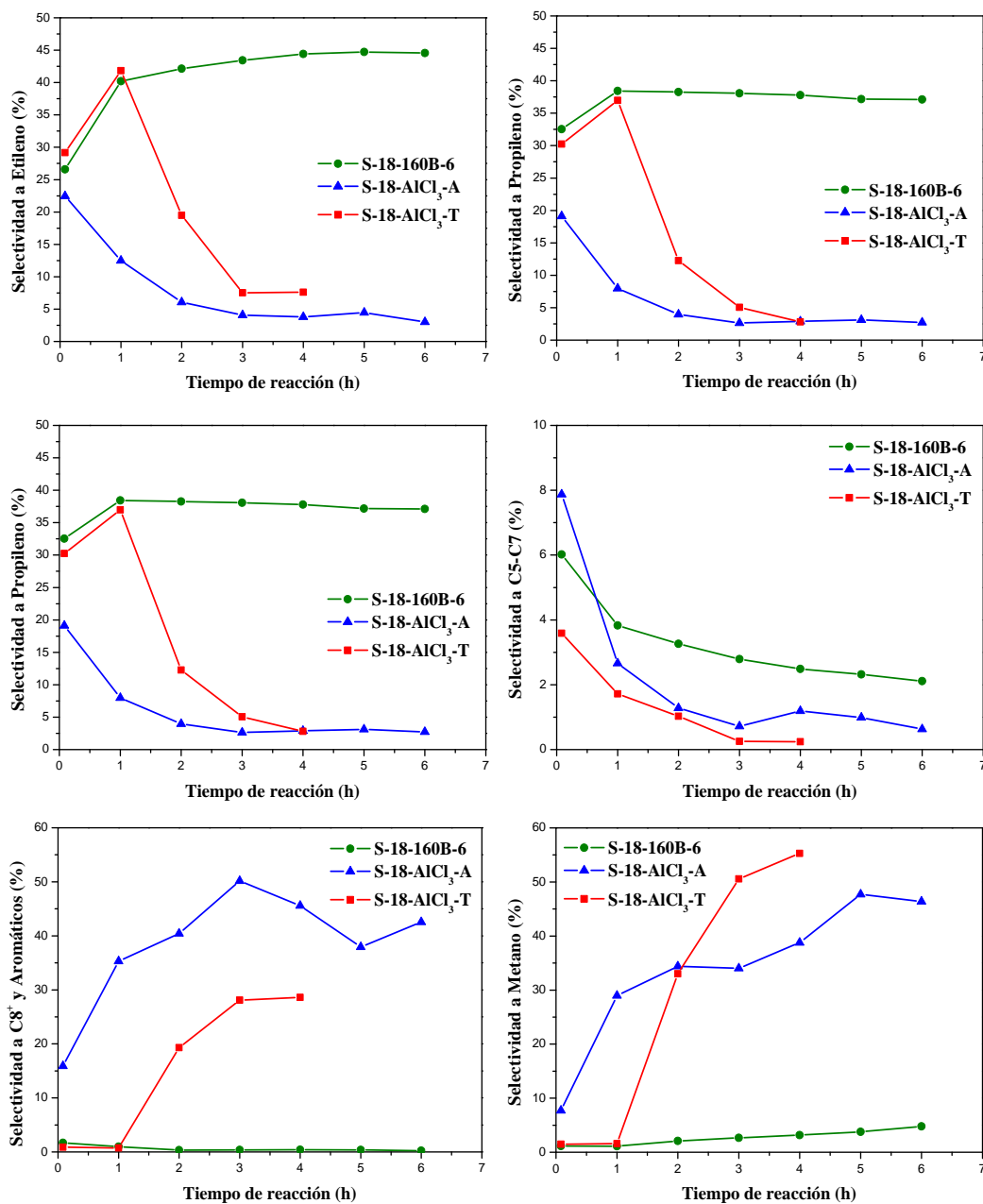


Figura 8.22. Selectividad a los distintos productos de reacción de los distintos materiales. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T= 450°C.

8. Optimización del tamaño de partícula I. Síntesis con tricloruro de aluminio

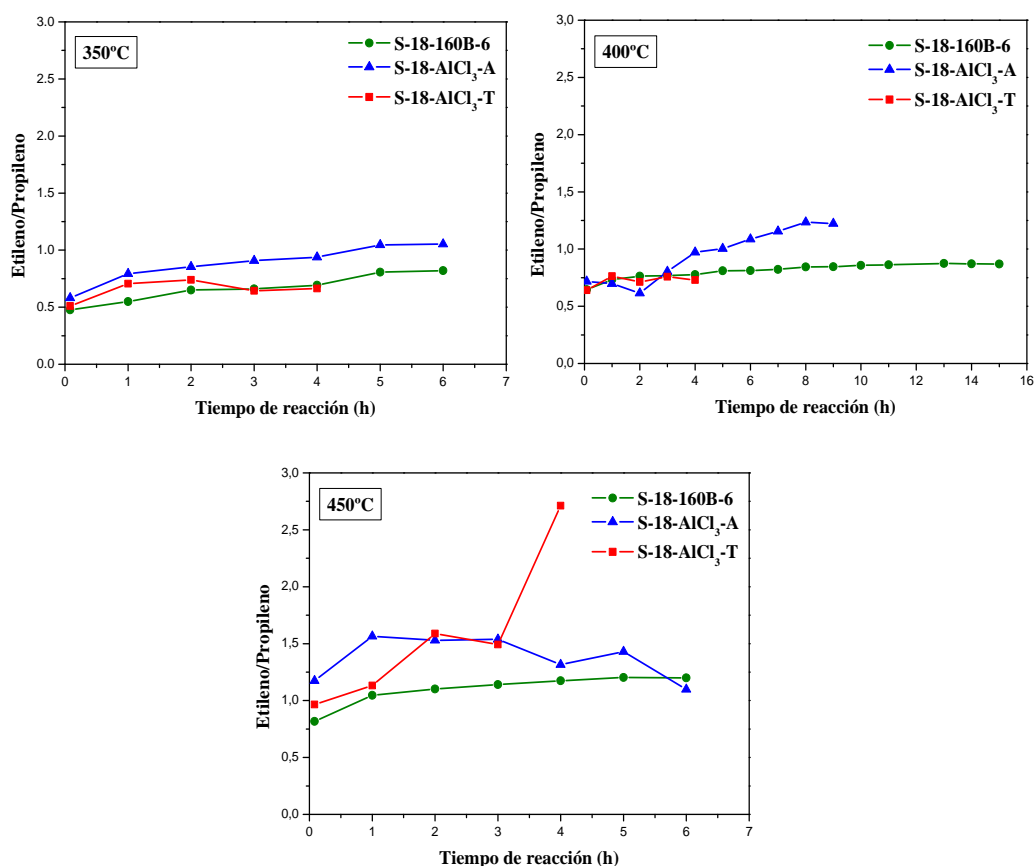


Figura 8.23. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los distintos materiales.

Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

Como se ha comprobado a lo largo de este capítulo, este método de síntesis ha sido efectivo para el material SAPO-34 (estructura CHA) mejorando en gran medida la estabilidad del catalizador en el proceso MTO. Sin embargo para el material SAPO-18 (estructura AEI) no se ha conseguido obtener cristales con menor tamaño y por lo tanto el catalizador preparado no presenta un mejor comportamiento catalítico comparado con el anteriormente sintetizado. Esto demuestra que estos sistemas son bastante complejos y que las estrategias de síntesis útiles para una determinada estructura zeolítica no son necesariamente extrapolables a otras estructuras.

8.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2494.
- [2] P. Botella, A. Corma, S. Iborra, R. Montón, I. Rodríguez, V.J. Costa, *J. Catal.*, 250 (2007) 161.
- [3] P. Weller, Z. Shan, L. Marchese, G. Tartaglione, W. Zhou, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *J. Chem-Eur.*, 10 (2004) 4970.
- [4] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [5] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [6] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [7] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731.
- [8] S.T. Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4310440 (1982).
- [9] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3 (1993).
- [10] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 57 (2003) 157.
- [11] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [12] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem Mater.*, 15 (2003) 3739.
- [13] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 169 (1998) 227.
- [14] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 63.

A scanning electron microscope (SEM) image showing a dense collection of aluminum hydroxide particles. The particles are predominantly square or rectangular in shape, with some showing a layered or plate-like structure. They are distributed across the entire field of view, with varying orientations and sizes. The background is dark, making the lighter-colored particles stand out.

**OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO
DE PARTÍCULA II. SÍNTESIS
CON ALCÓXIDO DE ALUMINIO**

Capítulo 9

OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA II. SÍNTESIS CON ALCÓXIDO DE ALUMINIO

9.1. INTRODUCCIÓN

9.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

9.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

9.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

9.2.3. OTROS EXPERIMENTOS

9.2.4. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ^{29}Si

9.2.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

9.2.5.1. Influencia de la temperatura de síntesis

9.2.5.2. Influencia de la fuente de silicio

9.2.5.3. Influencia de la composición del gel de síntesis

9.2.5.4. Influencia de la fuente de aluminio

9.2.5.5. Muestras con estructura AEI

9.3. BIBLIOGRAFÍA

9.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se comentó en el capítulo anterior, la reducción del tamaño de cristal de los materiales zeolíticos es una de las principales líneas de investigación desde los últimos 10 años, ya que con la disminución de las dimensiones de estos materiales se conduce a cambios sustanciales en sus propiedades [1,2]. Un método de síntesis prometedor en esta línea es el uso de disoluciones muy diluidas o suspensiones coloidales [3].

Por ello, el objetivo de este capítulo es tratar de obtener silicoaluminofosfatos nanocristalinos partiendo de geles muy diluidos. En este capítulo se trata de sintetizar materiales SAPO-34 empleando como fuente de aluminio, isopropóxido de aluminio en lugar de hidróxido de aluminio, que era la fuente utilizada anteriormente (además del AlCl_3 , como se ha comentado en el capítulo anterior).

9.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo los objetivos propuestos en esta parte del trabajo, se ha realizado una serie de síntesis en las que se ha variado la naturaleza de la fuente de aluminio, en este caso utilizando isopropóxido de aluminio, manteniendo constante la relación Si/Al pero variando la cantidad de ácido fosfórico y agente director de estructura para mantener el intervalo de pH de trabajo entre 7 y 8,5. De esta manera se puede analizar de forma sistemática, e independiente del contenido de silicio, cómo influyen estos parámetros en la distribución del silicio en la misma estructura, tamaño de cristal o en su actividad catalítica. Se prepararon distintos geles de síntesis según los procedimientos descritos en el capítulo 3 (Sección 3.2.4.).

9.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Se han sintetizado materiales SAPO-34 con pequeño tamaño de cristal utilizando geles muy diluidos. Se ha estudiado la influencia de la composición, temperatura y fuente de silicio empleada. Los sólidos fueron sintetizados a 120, 150 y 170°C a partir de un gel de composición general $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$ donde $x=2, 2,5$ y 3, $y=37x$. De esta manera, se varía la cantidad de TEAOH (y por consiguiente de agua) y ácido fosfórico de una manera proporcionada para mantener un pH de gel de síntesis adecuado para que pueda cristalizar el SAPO-34. Se mantiene constante la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo 0,6 para todos los geles sintetizados. La

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en las Tablas 9.1-9.5.

La nomenclatura utilizada en estas muestras es la siguiente: $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-T-x-t-L(T)}$, donde T es la temperatura de síntesis en grados Celsius, x es la cantidad de P_2O_5 en el gel (relación atómica P/Al, siendo la cantidad de TEAOH utilizado igual a 2x), t el tiempo de síntesis en horas o días cuando el número va seguido de la letra d y L o T la fuente de silicio empleada (Ludox o TEOS).

Tabla 9.1. Síntesis de materiales con composición de gel $\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:1\text{TEAOH}:40\text{H}_2\text{O}$

Muestra	T(°C)	tiempo (h)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-12-L}$	150	12		9,5	AEI	18,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-19-L}$	150	19	5,1	9,6	AEI	19,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-24-L}$	150	24		8,8	AEI	18,5

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Tabla 9.2. Síntesis iniciales de los materiales. ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$).

Muestra	x	y	T (°C)	Tiempo (h)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1-16-L}$	1	40	150	16	7,5	8,4	CHA + imp	9,2
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1-24-L}$	1	40	150	24	7,5	8,3	CHA + imp	9,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1-64-L}$	1	40	150	64	7,5	8,1	CHA + imp	9,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1-88-L}$	1	40	150	88	7,5	8,7	CHA + imp	9,8
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1-112-L}$	1	40	150	112	7,5	8,8	CHA + imp	10,2
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1,5-15-L}$	1,5	57	150	15	7,1	7,7	CHA + imp	6,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1,5-24-L}$	1,5	57	150	24	7,1	7,9	CHA + imp	5,0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-1,5-48-L}$	1,5	57	150	48	7,1	7,9	CHA + imp	6,7
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-1,5-15-L}$	1,5	57	170	15	7,1	7,8	CHA + imp	6,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-1,5-24-L}$	1,5	57	170	24	7,1	7,8	CHA + imp	6,9

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.3. Síntesis de los materiales con $x=2$ e $y=75$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$).

Muestra	T (°C)	Tiempo (h)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-2-18-L}$	120	24	8,1	8,2	CHA	0,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-2-24-L}$	120	40	8,1	8,3	CHA	1,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-2-49-L}$	120	49	8,1	8,5	CHA	2,0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-8-L}$	150	8	8,1	8,5	CHA + imp	0,3
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-14-L}$	150	14	8,1	8,4	CHA + imp	0,7
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-19-L}$	150	19	8,1	8,3	CHA	1,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-14-L}$	170	14	8,1	8,3	CHA	2,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-19-L}$	170	19	8,1	8,9	CHA	6,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-L}$	170	24	8,1	8,9	CHA	5,2
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-8-T}$	150	8	8,2	8,4	No sólido	0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-14-T}$	150	14	8,2	8,1	CHA	2,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-19-T}$	150	19	8,2	8,1	CHA	3,7
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2-24-T}$	150	24	8,2	8,2	CHA	5,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-5-T}$	170	5	8,2	8,2	No sólido	0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-8-T}$	170	8	8,2	8,6	CHA	4,2
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-14-T}$	170	14	8,2	8,6	CHA	6,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-19-T}$	170	19	8,2	8,4	CHA	6,8
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-T}$	170	24	8,2	8,5	CHA	7,8

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.4. Síntesis de los materiales con $x=2,5$ e $y=92$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$).

Muestra	T (°C)	Tiempo (h)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-19-L}$	120	19	7,9	8,0	CHA	2,2
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-24-L}$	120	24	7,9	8,2	CHA	2,4
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-5-L}$	150	5	7,9	7,0	Amorfo	
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-8-L}$	150	8	7,9	8,0	CHA	0,5
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-14-L}$	150	14	7,9	7,7	CHA	2,5
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L}$	150	24	7,9	7,7	CHA	3,4
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-48-L}$	150	48	7,9	8,2	CHA	3,9
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-5-L}$	170	5	7,9	7,0	CHA	2,4
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-8-L}$	170	8	7,9	7,9	CHA	3,3
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-14-L}$	170	14	7,9	7,9	CHA	4,1
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-L}$	170	24	7,9	7,8	CHA	4,4
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-14d-T}$	120	14 días	7,8	7,6	?	0,4
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-20d-T}$	120	20 días	7,8	7,8	?	6,0
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-30d-T}$	120	30 días	7,8	7,7	?	5,2
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-5-T}$	150	5	7,8	8,0	No sólido	0
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-8-T}$	150	8	7,8	8,2	CHA	2,6
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-14-T}$	150	14	7,8	7,9	CHA	3,0
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-19-T}$	150	19	7,8	8,0	CHA	3,5
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T}$	150	24	7,8	8,0	CHA	4,1
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-96-T}$	150	96	7,8	8,1	CHA	4,8
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-5-T}$	170	5	7,8	8,1	CHA	0,6
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-8-T}$	170	8	7,8	8,2	CHA	3,6
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-14-T}$	170	14	7,8	8,1	CHA	4,6
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-19-T}$	170	19	7,8	8,1	CHA	4,1

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.5. Síntesis de los materiales con $x=3$ e $y=110$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$).

Muestra	T (°C)	Tiempo (h)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-8-L}$	120	8	7,3	7,4	AEI	0,2
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-14-L}$	120	14	7,3	7,4	AEI	0,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-19-L}$	120	19	7,3	7,3	AEI	3,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-24-L}$	120	24	7,3	7,3	AEI	2,0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-8-L}$	150	8	7,3	7,8	AEI	4,7
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-14-L}$	150	14	7,3	7,2	AEI	5,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-24-L}$	150	24	7,3	7,0	AEI	5,3
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-8-L}$	170	8	7,3	7,7	CHA	1,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-15-L}$	170	15	7,3	7,6	CHA	2,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-24-L}$	170	24	7,3	7,9	CHA	2,8
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-14d-T}$	120	14 días	7,6	7,4	?	0,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-20d-T}$	120	20 días	7,6	7,8	?	3,9
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-5-T}$	150	5	7,6	7,0	CHA	3,0
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-8-T}$	150	8	7,6	7,6	CHA	2,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-14-T}$	150	14	7,6	7,2	CHA	4,3
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-19-T}$	150	19	7,6	7,3	CHA	5,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-5-T}$	170	5	7,6	7,1	CHA	4,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-8-T}$	170	8	7,6	7,7	CHA	4,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-14-T}$	170	14	7,6	7,3	CHA	5,6
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-3-19-T}$	170	19	7,6	7,0	CHA	6,3

El rendimiento (ρ) es la masa de sólido obtenido con respecto a la masa total de gel inicial.

Inicialmente (Tabla 9.1) se empleó la misma composición molar empleada para la muestra S-TEAOH-5 sintetizada con hidróxido de aluminio como se describe en el capítulo 4 ($1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1\text{TEAOH}:40\text{H}_2\text{O}$), pero debido a que el pH del gel era demasiado ácido (5,1) se obtuvo la fase AEI en lugar de la chabacita. Por eso, a continuación se duplicó la cantidad de TEAOH empleada, manteniendo la proporción P/Al igual a 1. En este caso, el pH obtenido (7,5) es el adecuado para que cristalice el material SAPO-34, pero se obtuvo este material junto con otra fase no identificada (Tabla 9.2). El siguiente paso fue aumentar tanto la cantidad de TEAOH como de ácido fosfórico a $x=1,5$. En estas condiciones también se obtuvo SAPO-34 junto con otra fase (Tabla 9.2). No es hasta que se varía la composición del gel hasta $x=2$ cuando se empieza a obtener CHA pura de manera general (Tablas 9.3, 9.4 y 9.5).

Se puede observar en la Tablas 9.3, 9.4 y 9.5 que cuando se utiliza ludox es posible obtener dos estructuras diferentes, en función de la composición del gel y la temperatura de síntesis que se haya empleado. Para $x=2$ y $x=2,5$ se obtiene el mismo material, SAPO-34 (CHA) para todas las temperaturas de síntesis estudiadas (120, 150 y 170°C), mientras que para $x=3$ se obtienen dos materiales diferentes. El material SAPO-18 (AEI) cristaliza cuando se emplean temperaturas bajas (120 y 150°C), y es necesario una temperatura más elevada (170°C) para obtener el SAPO-34. Sin embargo, cuando se emplea tetraetilortosilicato (TEOS) se obtiene con todas las composiciones a 150 y 170°C el material SAPO-34, mientras que a 120°C cristaliza una fase desconocida a largos tiempos de cristalización.

En las diferentes tablas de síntesis se puede observar que de manera general a medida que aumenta la temperatura de síntesis disminuye el tiempo necesario para que cristalice la fase CHA. De esta manera, para $x=2,5$ a 120°C es necesario 19 horas para obtener este material y cuando se incrementa la temperatura a 150 y 170°C este tiempo se reduce a 8 y 5 horas, respectivamente.

La composición del gel también juega un papel importante. Cuanto mayor es el valor de x , menor es el pH del gel. Estas pequeñas diferencias de pH en el medio de reacción son responsables de cambios importantes en la cinética de cristalización, siendo necesario menores tiempos de cristalización para los geles con pH más bajos. De este modo, a una temperatura de 150°C, son necesarias 14 horas para obtener SAPO-34 (preparado con TEOS) cuando $x=2$, y ese tiempo de cristalización se reduce a 8 y 5 horas cuando $x=2,5$ y 3, respectivamente.

9.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos (Figuras 9.1, 9.2, 9.3 y 9.4) confirman el tipo de material obtenido en cada uno de los casos, SAPO-34 (estructura CHA) o SAPO-18 (estructura AEI). La posición e intensidades relativas de cada uno de los picos de los difractogramas son las mismas que en las referencias publicadas para estos materiales [4,5]. La comparación de los patrones de difracción de rayos X de muestras con la misma composición de gel pero preparadas con distinta fuente de silicio evidencian que hay algunas diferencias en la anchura de los picos. En general, las muestras sintetizadas con TEOS presentan reflexiones menos intensas y picos bastante más anchos. Este hecho sugiere que las muestras preparadas con esta fuente de silicio pueden presentar un tamaño de cristal menor que las muestras preparadas con ludox.

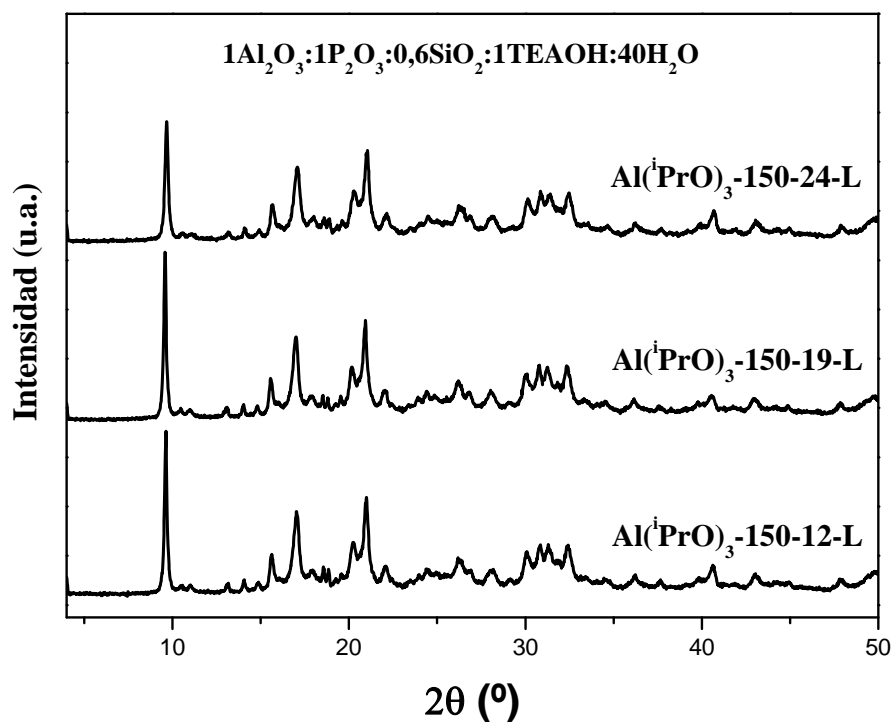


Figura 9.1. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-18 obtenidos con geles de composición $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1\text{TEAOH}:40\text{H}_2\text{O}$ a 150°C .

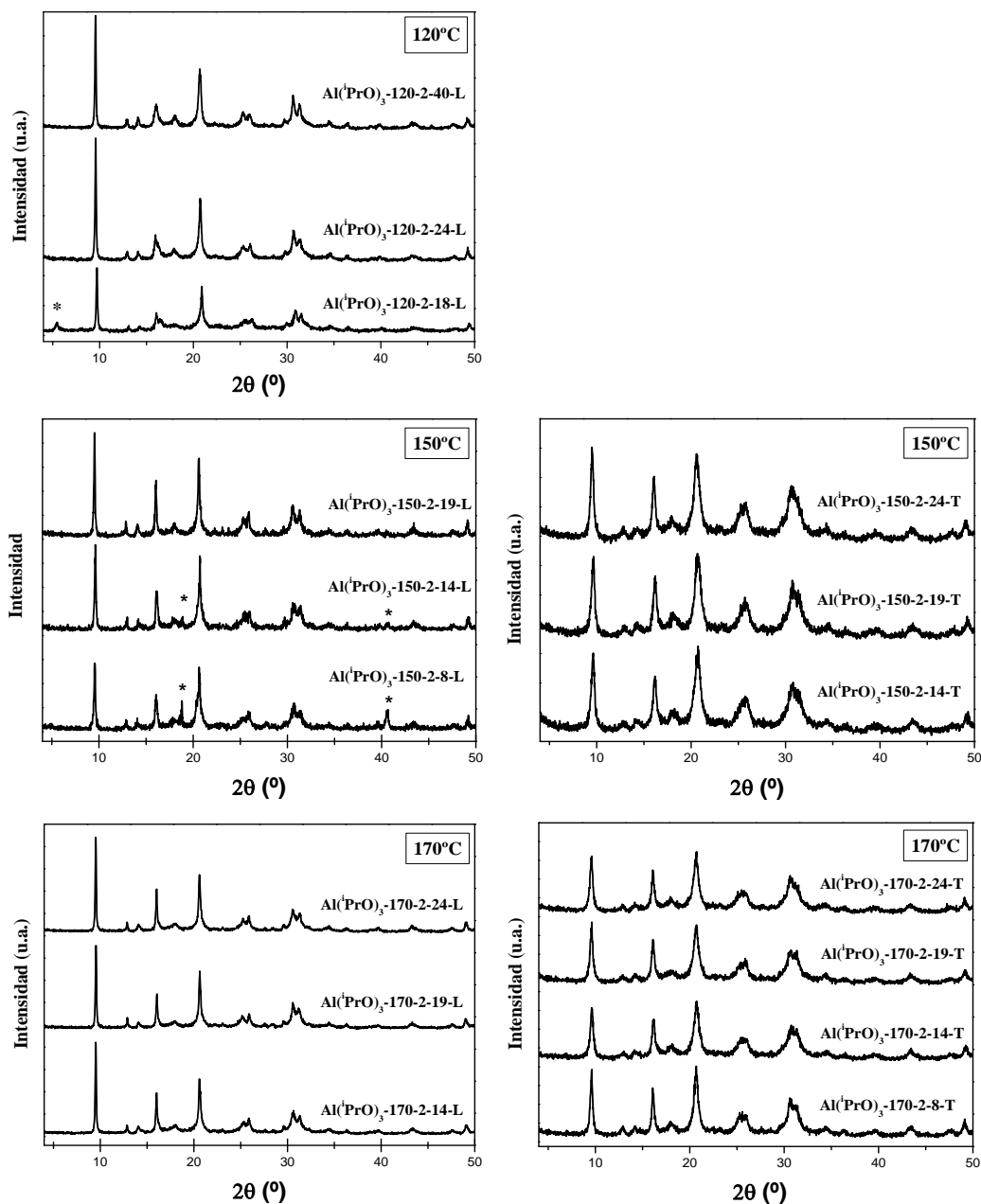


Figura 9.2. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-34 obtenidos con geles de composición $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$ siendo $x=2$. Se han señalado con un asterisco los picos correspondientes de una impureza.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

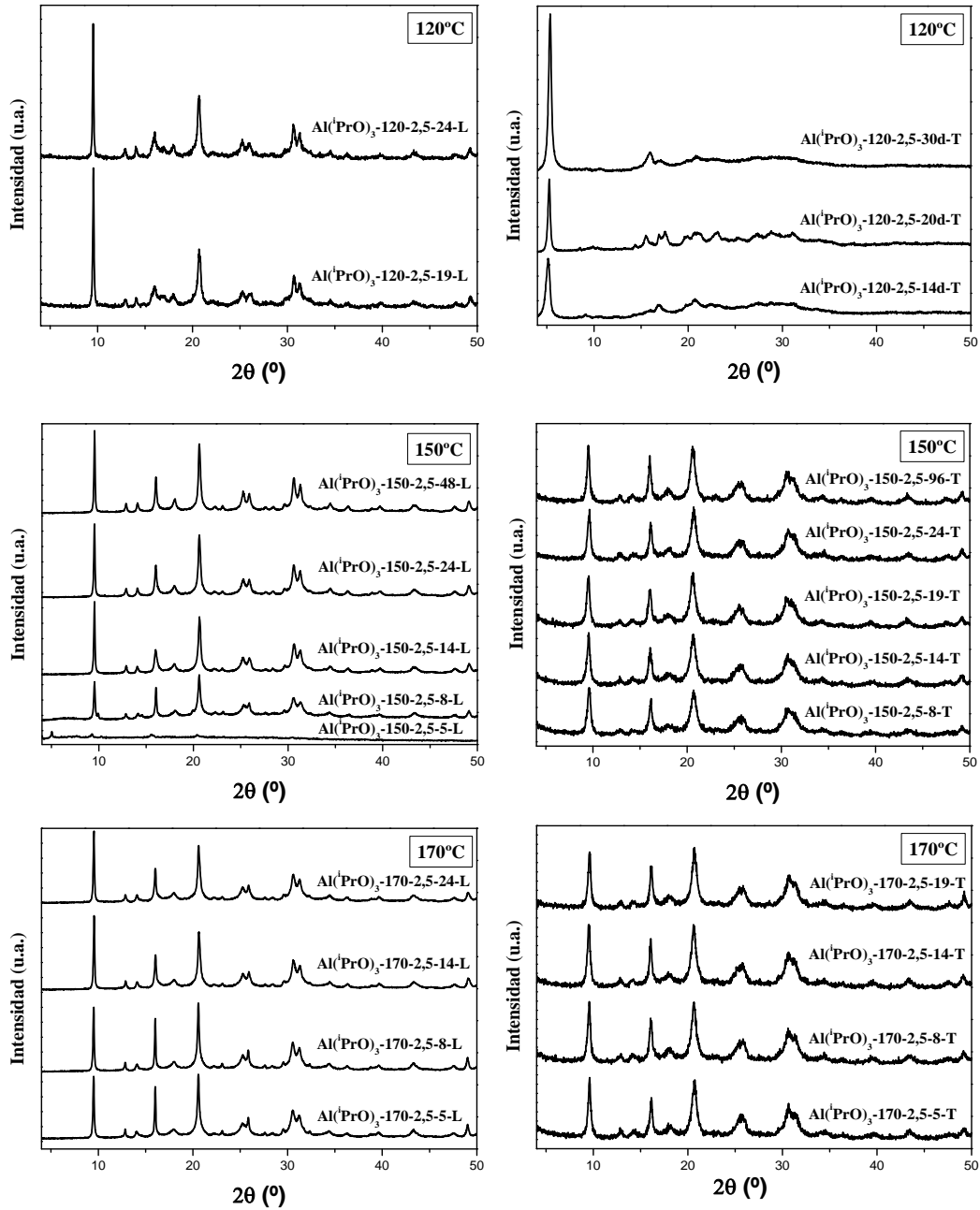


Figura 9.3. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos con geles de composición $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$ siendo $x=2,5$.

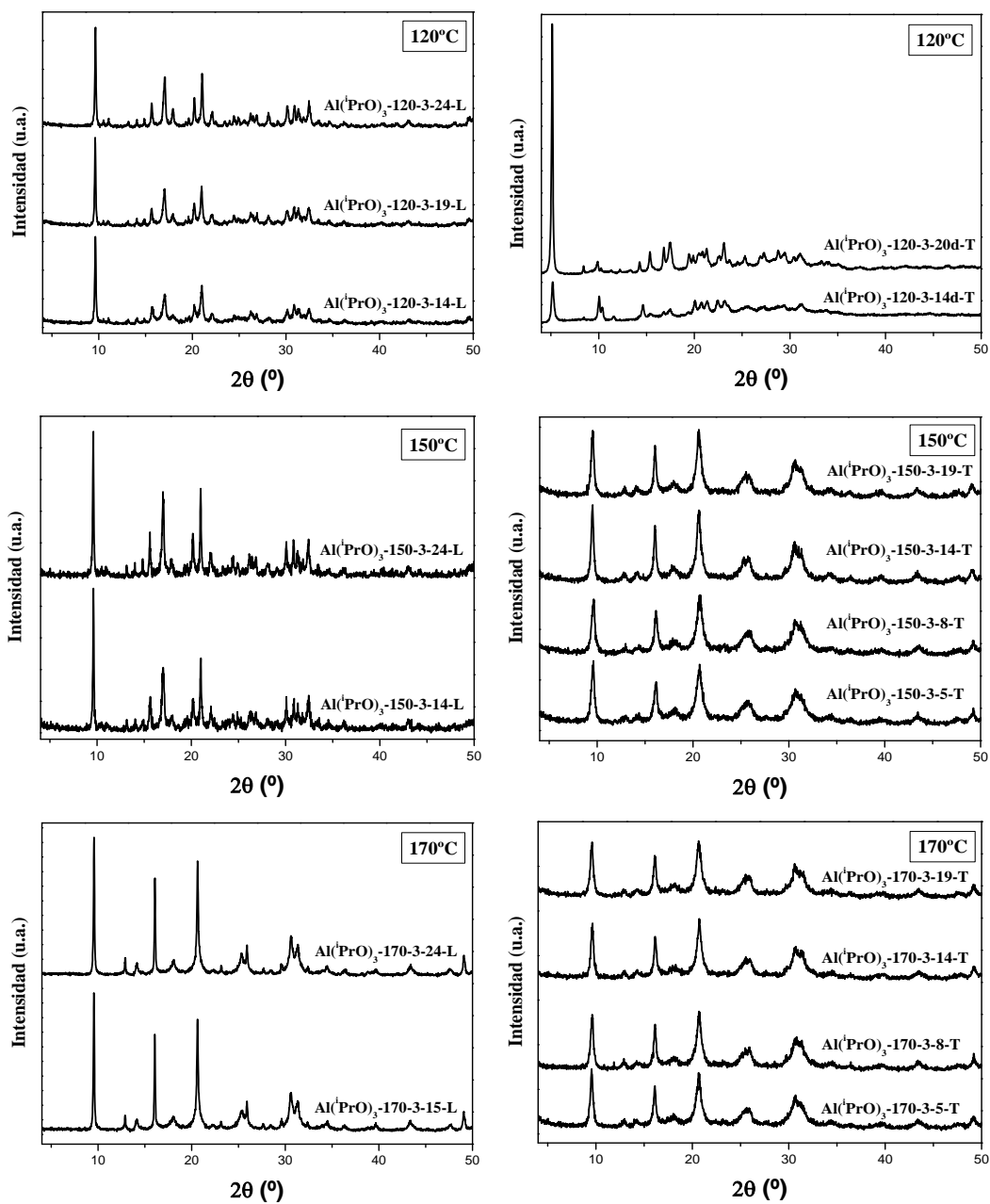


Figura 9.4. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos con geles de composición $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0.6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$ siendo $x=3$.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. Algunas micrografías seleccionadas se muestran en las Figuras 9.5, 9.6 y 9.7. Independientemente de la composición de gel utilizada, la morfología de los cristales está fuertemente influenciada por la fuente de silicio empleada. Con el empleo de ludox se obtienen placas constituidas por cristales romboédricos alineados. El tamaño de los cristales oscila entre 200-500 nm. Mientras que en el caso de utilizar TEOS se obtienen partículas esféricas con un tamaño alrededor de 100 nm, constituidas por cristales mucho más pequeños que apenas se pueden diferenciar. Estas diferencias están en concordancia con los datos de rayos X presentados previamente, confirmando que las muestras sintetizadas con TEOS tienen un tamaño de cristal bastante menor.

Independientemente de la composición de gel utilizada, todas las muestras sintetizadas con TEOS presentan la misma morfología y tamaño. Sin embargo, al emplear ludox se pueden observar pequeñas diferencias en la morfología. Cuando empleamos una cantidad de $x=2$ o $2,5$ a 120°C se obtiene el material SAPO-34. Las micrografías de estas muestras se presentan la Figura 9.5. En ellas se puede observar que la muestra $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-2-18-L}$ no está formada por unas placas tan perfectas como en el caso de emplear mayores temperaturas y que además estas placas a su vez están formadas por cristales de un tamaño muy pequeño y de forma irregular.

En la Figura 9.6 se presentan las micrografías de los tres casos en los que se obtiene la estructura AEI (SAPO-18). En las muestras $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-120-3-14-L}$ y $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-3-14-L}$ la morfología es ligeramente diferente. Se observan placas con forma de disco de unos 300-400 nm de diámetro y 50-100 nm de espesor formadas por pequeños cristales de forma irregular. Mientras que en la muestra $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-12-L}$ se obtienen placas romboédricas de tamaños muy uniformes de aproximadamente $100 \times 200 \times 20$ nm.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de algunas muestras seleccionadas estudiadas se presentan en la Figura 9.8. Al igual que ocurre con casi todas las muestras comentadas en los capítulos anteriores, la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 200°C , es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 200 y 520°C . Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 520°C , está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO correspondiente.

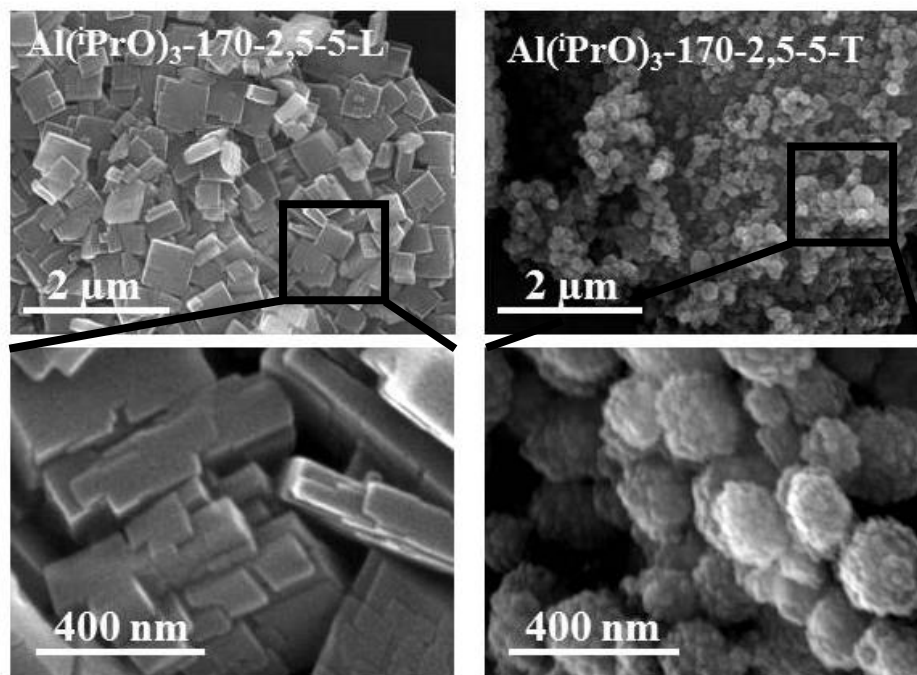


Figura 9.5. Micrografías SEM de muestras con estructura CHA.

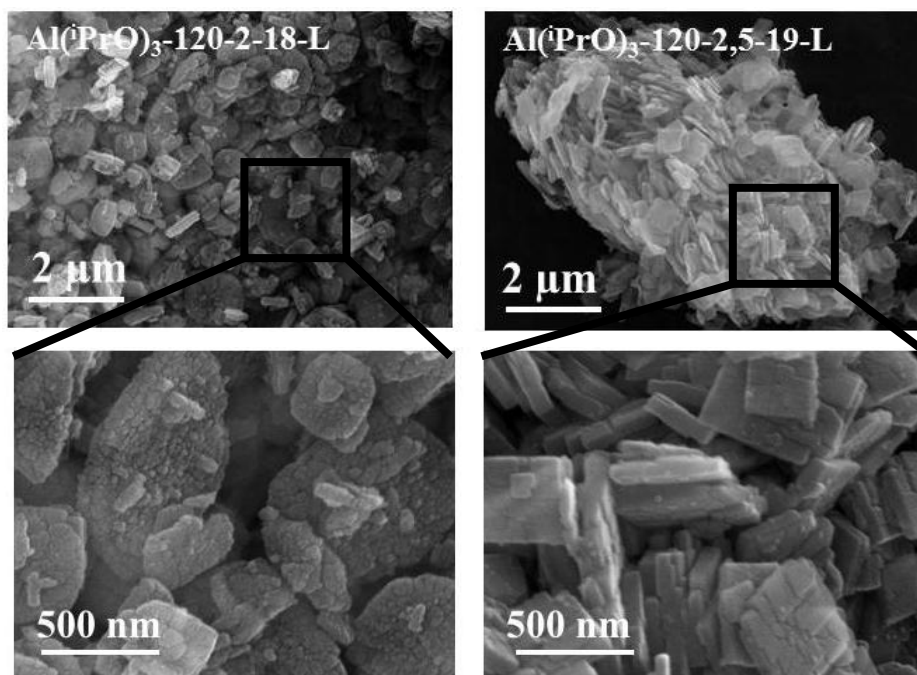


Figura 9.6. Micrografías SEM de las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2-18-L}$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-2,5-19-L}$.

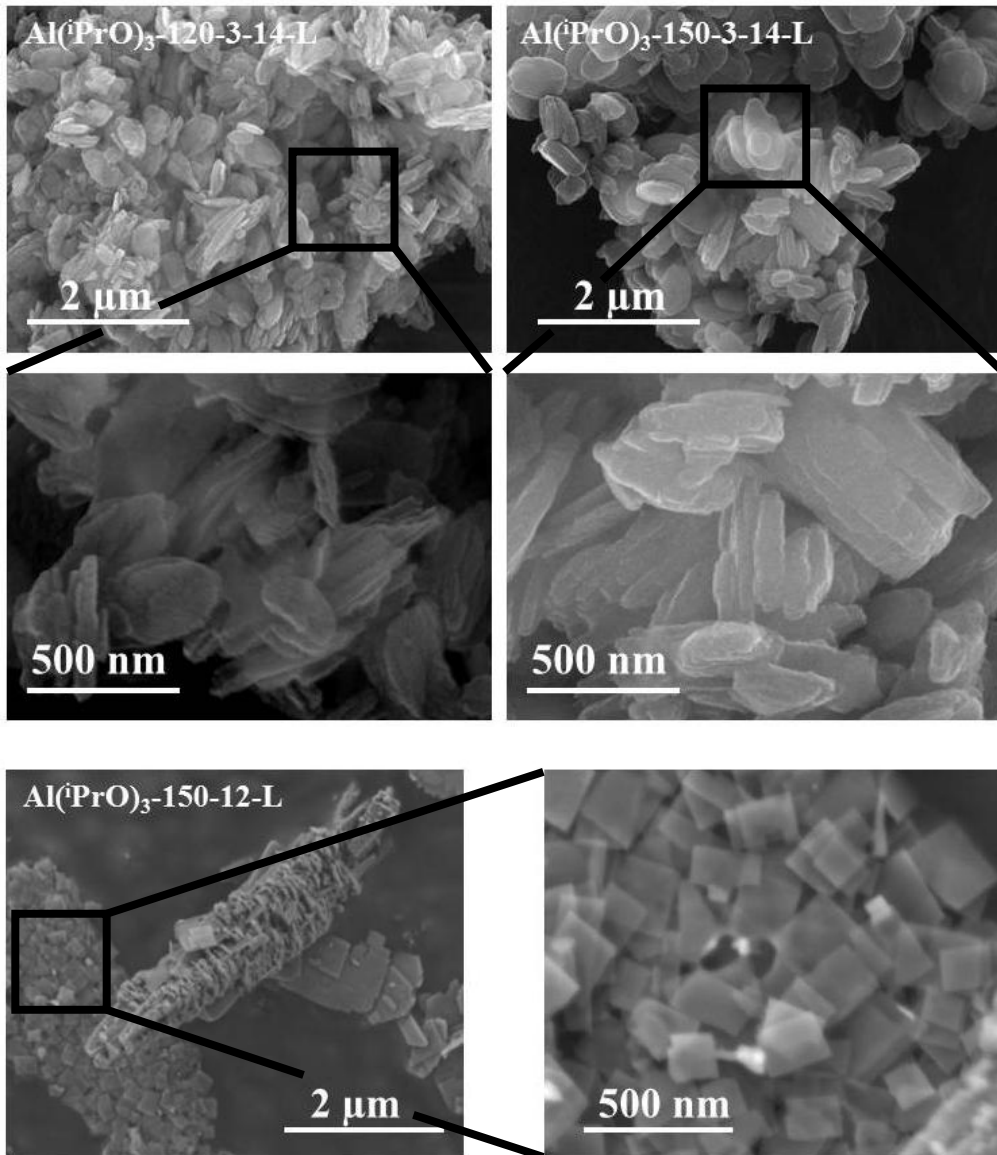


Figura 9.7. Micrografías SEM de las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-3-14-L}$, $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-14-L}$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-12-L}$ que poseen estructura AEI.

Las curvas de ATG de las muestras preparadas con TEOS presentan todas el mismo perfil y prácticamente la misma pérdida total de peso. Sin embargo, en el caso de utilizar ludox no ocurre lo mismo.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

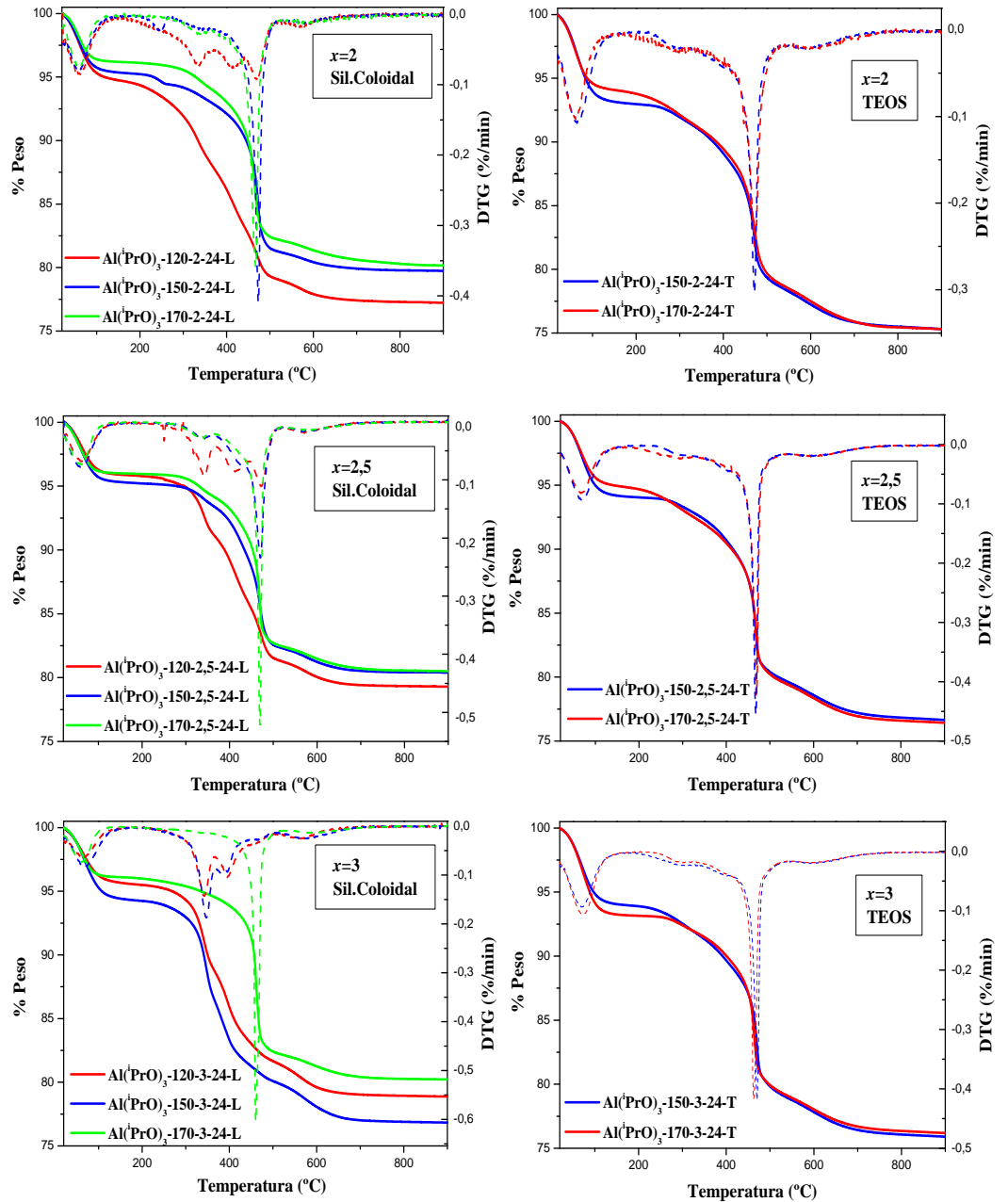


Figura 9.8. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Al emplear una cantidad de $x=3$, con la que se obtiene el material SAPO-18 a 120 y 150°C y el SAPO-34 a 170°C, se observan algunas diferencias. Esta última muestra presenta un perfil diferente a las otras dos ya que se trata de estructuras diferentes y la combustión en el interior de las cajas ocurre de manera distinta. Cuando $x=2$ o 2,5 y la temperatura de síntesis es 120°C también se obtienen perfiles diferentes, y en estos casos sí que se trata de la misma estructura. El hecho de que la descomposición del orgánico (TEAOH) comience a una temperatura inferior en estas muestras, puede ser atribuido a su menor tamaño de cristal lo que hace que existan menos problemas de difusión y se facilite la desorción de los productos de descomposición del orgánico a menor temperatura.

En la tabla 9.6 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. La cantidad de orgánico ocluido en los materiales es siempre ligeramente superior cuando los materiales se sintetizan con TEOS. Como se verá posteriormente, esto es debido a que las muestras preparadas con esta fuente de silicio van a incorporar más cantidad de este elemento al sólido final. Por lo tanto, es necesario una cantidad mayor de orgánico para compensar la mayor carga negativa generada en la red inorgánica.

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los demás materiales descritos anteriormente, las muestras se calcinaron a 550°C. Se ha calcinado una muestra de cada serie, es decir, de cada composición y temperatura de síntesis se calcina la muestra de 24 horas de cristalización en todos los casos. En la Figura 9.9 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, las estructuras del SAPO-34 y SAPO-18 resisten el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.6. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			Contenido orgánico (%)
	I (T < 150°C)	II (150 < T < 525°C)	III (T > 525°C)	
Al(PrO) ₃ -150-24-L	3,89	13,51	1,97	15,48
Al(PrO) ₃ -120-2-24-L	5,25	15,58	1,81	17,39
Al(PrO) ₃ -150-2-24-L	4,67	14,04	1,52	15,57
Al(PrO) ₃ -170-2-24-L	3,82	14,03	1,96	16,00
Al(PrO) ₃ -120-2,5-24-L	4,16	14,56	1,98	16,54
Al(PrO) ₃ -150-2,5-24-L	4,87	13,32	1,98	15,30
Al(PrO) ₃ -170-2,5-24-L	3,99	13,53	1,95	15,49
Al(PrO) ₃ -120-3-24-L	4,48	13,93	2,68	16,63
Al(PrO) ₃ -150-3-24-L	5,73	14,25	3,18	17,43
Al(PrO) ₃ -170-3-24-L	3,90	13,91	1,94	15,87
Al(PrO) ₃ -150-2-24-T	6,96	14,53	3,16	17,71
Al(PrO) ₃ -170-2-24-T	5,91	15,35	3,40	18,78
Al(PrO) ₃ -150-2,5-24-T	5,90	14,36	3,07	17,45
Al(PrO) ₃ -170-2,5-24-T	5,11	15,32	3,13	18,45
Al(PrO) ₃ -150-3-24-T	6,03	14,99	3,04	18,06
Al(PrO) ₃ -170-3-24-T	6,79	13,97	3,05	17,02

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 9.10). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos –OH, típica de este tipo de materiales. Estas muestras presentan a baja temperatura una mayor pérdida de peso que las muestras descritas en capítulos anteriores, lo que indica que contienen mayor cantidad de agua adsorbida y, por lo tanto, que son más hidrofílicas.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

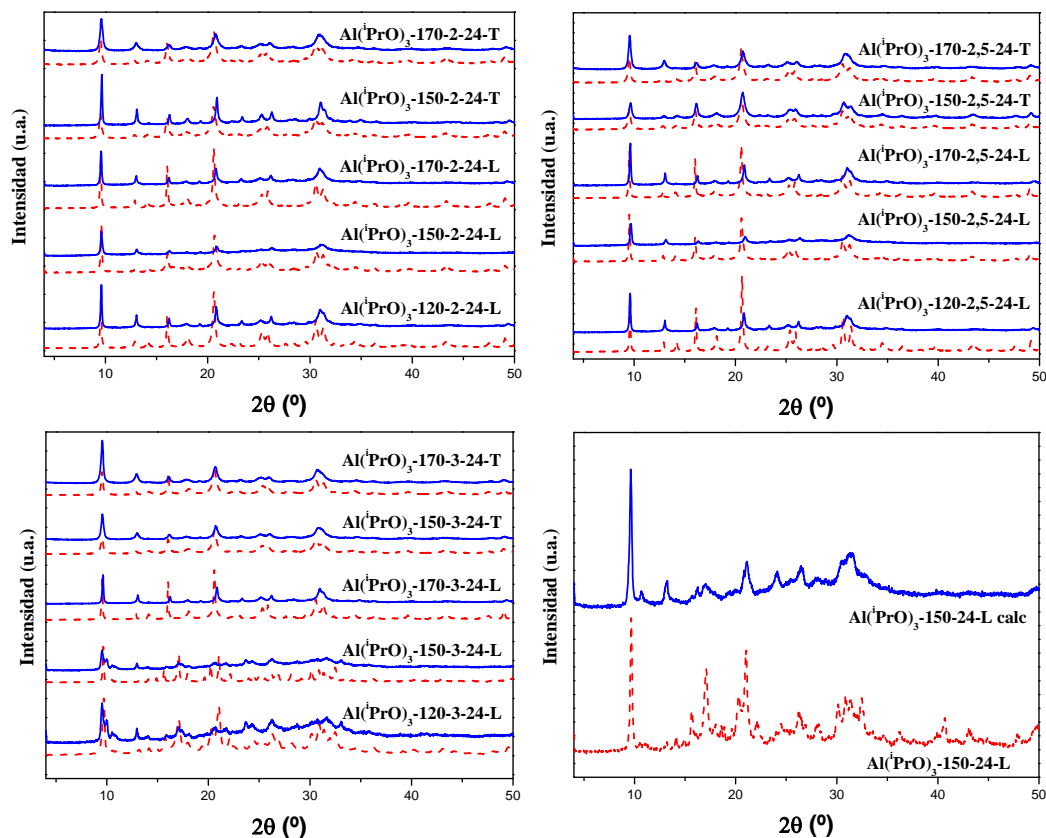


Figura 9.9. Difractogramas de rayos X de muestras SAPO antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua).

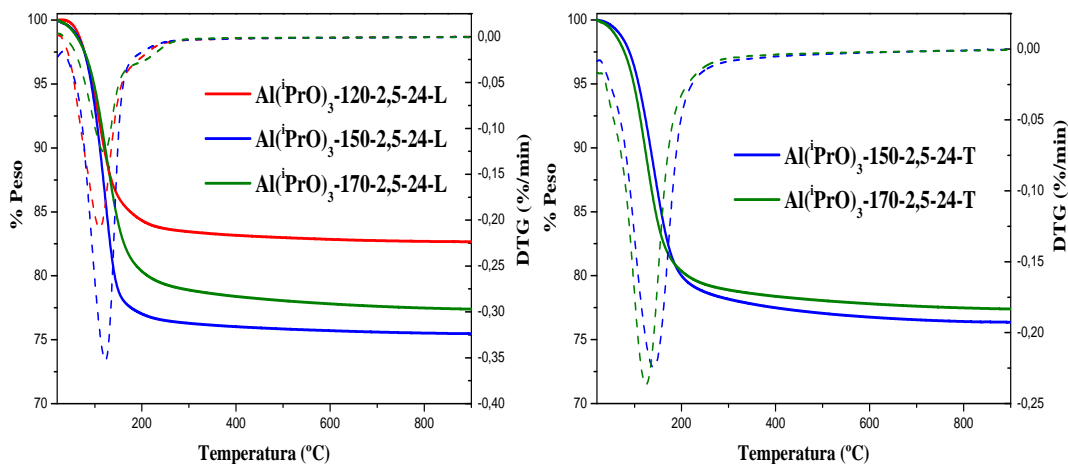


Figura 9.10. Análisis termogravimétricos de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. En la Figura 9.11 a modo de ejemplo se comparan dos muestras diferentes. Todas las muestras puras presentan isothermas tipo I, correspondientes a los materiales microporosos [6]. De forma general se puede observar una gran diferencia entre las muestras preparados con TEOS y las obtenidas con ludox. Como se observa en la Figura, las muestras sintetizadas con TEOS tienen un volumen mesoporoso considerable (como indica la distribución de tamaño de poro BJH) que es debida al volumen entre los cristales (entre los agregados esféricos que se forman). Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 9.7. Se observa claramente como las propiedades texturales de los materiales preparados están influenciadas por la fuente de silicio utilizada. En general, las muestras obtenidas con sílice coloidal tienen un área BET en el intervalo 600-650 m²/g y un volumen de poro alrededor de 0,35 ml/g, mientras que los valores correspondientes para las muestras sintetizadas con TEOS son 500 m²/g y 0,48 ml/g. Estas diferencias se deben al menor tamaño cristalino y a la mayor porosidad intercrystalina que presentan las muestras preparadas con TEOS. Dentro de las muestras preparadas con ludox, los materiales obtenidos con estructura AEI poseen mayor volumen de poro no microporoso, teniendo relaciones $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ menores.

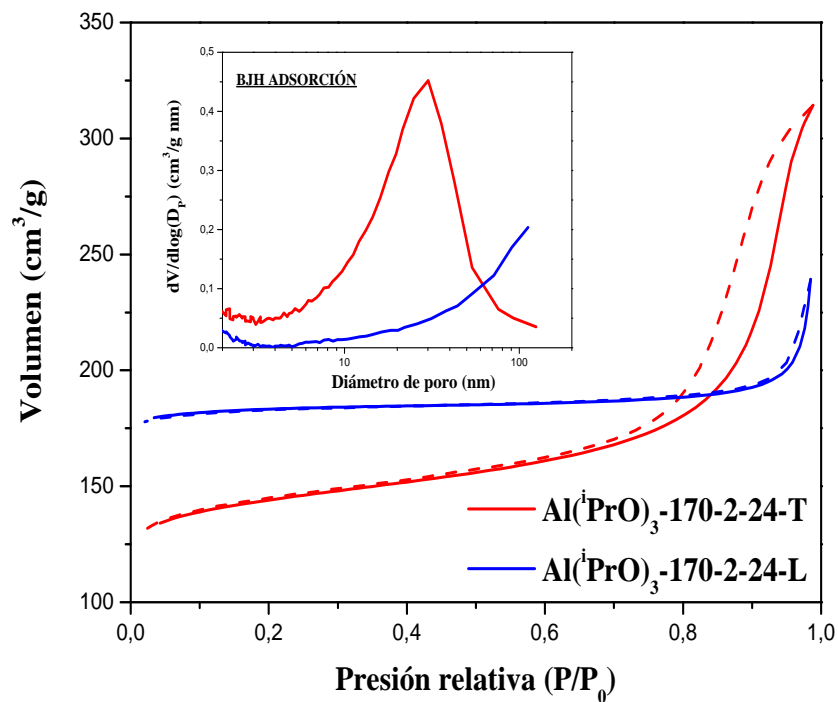


Figura.11. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras Al(iPrO)₃-170-2-24-L y Al(iPrO)₃-170-2-24-T calcinadas. Recuadro: distribuciones de tamaño de poro BJH.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.7. Propiedades texturales de las muestras SAPO calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen de Poro (cm ³ /g)			
	A _{total}	A _{micro}	A _{no micro}	V _{total}	V _{micro}	V _{no micro}	V _{micro} /V _{total}
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-24-L	650	611	39	0,49	0,26	0,23	0,47
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -120-2-24-L	692	634	58	0,43	0,27	0,16	0,63
Al(iPrO) ₃ -150-2-24-L	479	458	21	0,38	0,19	0,19	0,50
Al(iPrO) ₃ -170-2-24-L	674	663	11	0,37	0,28	0,09	0,76
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -120-2,5-24-L	668	350	18	0,36	0,28	0,08	0,78
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-2,5-24-L	399	384	15	0,3	0,16	0,14	0,53
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -170-2,5-24-L	603	589	14	0,35	0,25	0,1	0,71
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -120-3-24-L	-	-	-	-	-	-	-
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-3-24-L	617	565	52	0,41	0,24	0,17	0,59
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -170-3-24-L	642	635	7	0,32	0,27	0,05	0,84
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-2-24-T	478	397	81	0,42	0,17	0,25	0,40
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -170-2-24-T	527	443	84	0,48	0,19	0,29	0,40
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-2,5-24-T	524	480	44	0,46	0,2	0,26	0,43
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -170-2,5-24-T	509	442	67	0,47	0,19	0,28	0,40
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -150-3-24-T	458	390	68	0,41	0,17	0,24	0,41
Al ⁽ⁱ⁾ PrO ₃ -170-3-24-T	475	410	75	0,45	0,19	0,26	0,42

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 9.8. Se observa claramente que la incorporación de silicio es mucho mayor cuando se utiliza TEOS como fuente de silicio ya que estas muestras tienen una relación Si/(Al+P) alrededor de 0,2-0,4 mientras que al emplear sílice coloidal esa relación es tan solo del orden de 0,05-0,1. También es destacable el aumento de la relación Si/(Al+P) con el aumento la temperatura de síntesis. Así por ejemplo, para una composición de gel de $x=2,5$ preparada con ludox, a 120°C obtenemos una relación Si/(Al+P) de 0,06 y a 150 y 170°C es de 0,10 y 0,14, respectivamente.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.8. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-24-L	Si _{0,06} Al _{0,54} P _{0,40} O ₂	0,15	0,06	0,46
Al(ⁱ PrO) ₃ -120-2-24-L	Si _{0,04} Al _{0,50} P _{0,46} O ₂	0,10	0,04	0,44
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2-24-L	Si _{0,06} Al _{0,51} P _{0,43} O ₂	0,10	0,06	0,66
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-L	Si _{0,06} Al _{0,49} P _{0,45} O ₂	0,10	0,06	0,66
Al(ⁱ PrO) ₃ -120-2.5-24-L	Si _{0,06} Al _{0,49} P _{0,45} O ₂	0,09	0,06	0,76
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2.5-24-L	Si _{0,09} Al _{0,52} P _{0,38} O ₂	0,09	0,10	1,14
Al(ⁱ PrO) ₃ --170-2.5-24-L	Si _{0,12} Al _{0,51} P _{0,37} O ₂	0,09	0,14	1,52
Al(ⁱ PrO) ₃ -120-3-24-L	Si _{0,02} Al _{0,49} P _{0,49} O ₂	0,08	0,02	0,29
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-3-24-L	Si _{0,02} Al _{0,49} P _{0,49} O ₂	0,08	0,02	0,29
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-3-24-L	Si _{0,06} Al _{0,50} P _{0,44} O ₂	0,08	0,06	0,86
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2-24-T	Si _{0,15} Al _{0,47} P _{0,38} O ₂	0,10	0,18	1,65
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-T	Si _{0,28} Al _{0,43} P _{0,29} O ₂	0,10	0,39	3,08
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2.5-24-T	Si _{0,16} Al _{0,46} P _{0,38} O ₂	0,09	0,19	2,03
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2.5-24-T	Si _{0,28} Al _{0,41} P _{0,31} O ₂	0,09	0,39	3,55
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-3-24-T	Si _{0,16} Al _{0,46} P _{0,38} O ₂	0,08	0,19	2,29
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-3-24-T	Si _{0,27} Al _{0,44} P _{0,29} O ₂	0,08	0,37	3,87

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{\text{productos}}/[Si/(Si+Al+P)]_{\text{gel}}$.

A continuación, para algunas muestras seleccionadas, se llevaron a cabo análisis de microscopía electrónica de barrido por transmisión en el modo de imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (STEM-HAADF) para obtener mapas de composición de las muestras y así comprobar si la composición de los cristales es homogénea en todas las partículas. Estos análisis se realizaron con dos muestras de la misma composición con las dos fuentes de silicio. En la Figura 9.12 se muestran las imágenes STEM-HAADF con sus perfiles de EDX. En ellas se observa que la distribución de los elementos es muy homogénea en toda la partícula, en ambos casos.

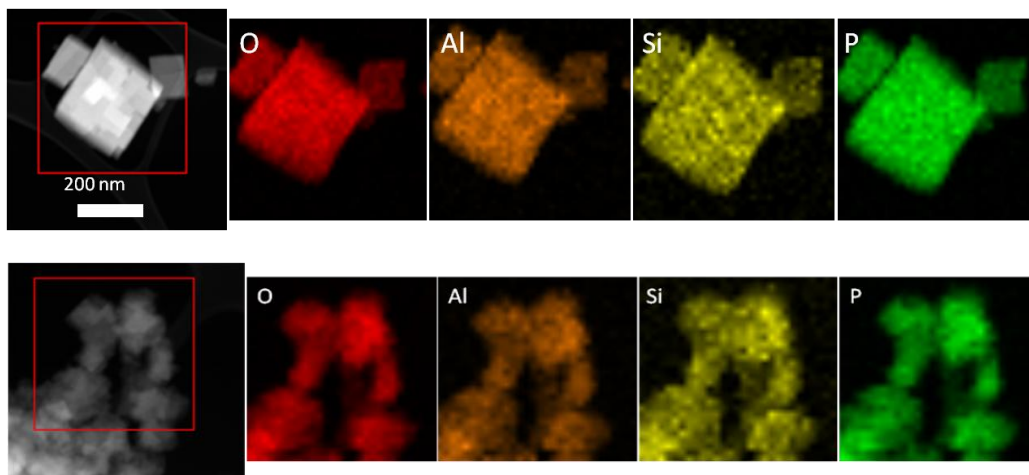


Figura 9.12. Imágenes STEM-HAADF con sus correspondientes perfiles de EDX. Parte superior: muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-L}$. Parte inferior: muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-T}$.

9.2.3. OTROS EXPERIMENTOS

Como se han obtenido grandes diferencias en el contenido de silicio entre las muestras preparadas con TEOS y ludox para una misma composición de gel, se prepararon dos muestras más para una composición donde $x=2,5$ a 150°C . Se modificó la cantidad de silicio a 0,3 ($1\text{Al}_2\text{O}_3:2,5\text{P}_2\text{O}_5:0,3\text{SiO}_2:5\text{TEAOH}:92\text{H}_2\text{O}$) utilizando TEOS y a 0,8 ($1\text{Al}_2\text{O}_3:2,5\text{P}_2\text{O}_5:0,8\text{SiO}_2:5\text{TEAOH}:92\text{H}_2\text{O}$) utilizando ludox para tratar de obtener sólidos con la misma composición pero preparados con diferente fuente de silicio.

También se prepararon otras dos muestras con la misma composición de gel ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$, donde $x=2,5$), a 170°C , pero con hidróxido de aluminio, para comprobar si esta estrategia de síntesis funciona también cambiando la fuente de aluminio. En este caso se sintetizaron también los dos sólidos, uno con ludox y otro con TEOS (Tabla 9.9).

En los dos casos se obtuvo el material SAPO-34 [4] con las dos fuentes de silicio, como se puede apreciar a través de los difractogramas de rayos X en la Figura 9.13.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Tabla 9.9. Síntesis de los materiales con $x=2,5$ e $y=92$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$).

Muestra	Fuente silicio	[SiO ₂]	T (°C)	pH gel	pH crist	Estructura	ρ sólido
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-2,5-24-L-0,6 SiO ₂	Ludox	0,6	150	7,9	7,7	CHA	3,4
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-2,5-24-L-0,8 SiO ₂	Ludox	0,8	150	7,2	7,8	CHA	3,9
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-2,5-24-T-0,6 SiO ₂	TEOS	0,6	150	7,8	8,0	CHA	4,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-2,5-24-T-0,3 SiO ₂	TEOS	0,3	150	7,8	7,9	CHA	4,5
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-2,5-24-L	Ludox	0,6	170	7,8	CHA	4,4	
$\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-L	Ludox	0,6	170	7,1	6,9	CHA	6,1
$\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-2,5-24-T	TEOS	0,6	170	7,8	8,1	CHA	4,1
$\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-T	TEOS	0,6	170	7,2	7,4	CHA	6,6

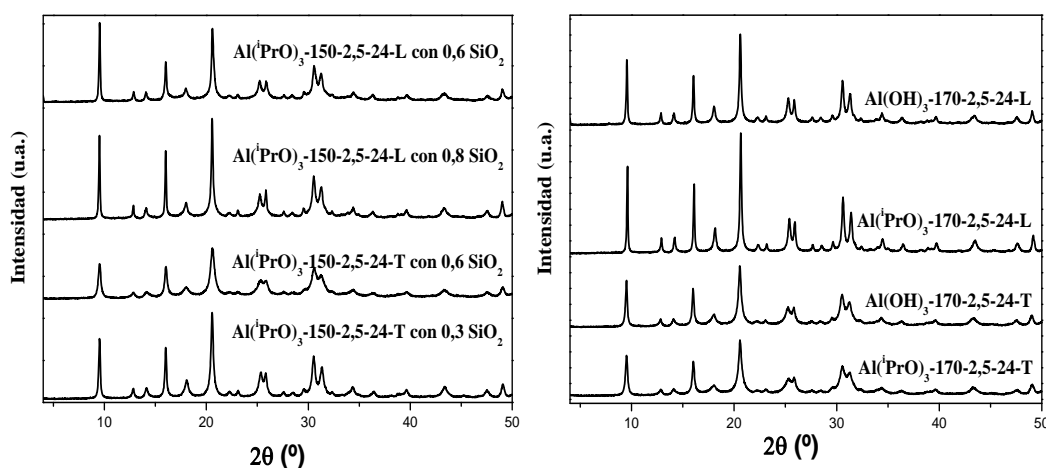


Figura 9.13. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos. En la izquierda los materiales preparados con distinto contenido de silicio y en la derecha, las muestras obtenidas con distinta fuente de aluminio.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. Algunas micrografías seleccionadas se muestran en las Figuras 9.13 y 9.14. Al utilizar isopróxido de aluminio y ludox obteníamos placas constituidas por cristales romboédricos alineados con tamaños que oscilan entre 200-500 nm, mientras que usando hidróxido de aluminio se obtienen cristales de dos tamaños, aunque predominan los de mayor tamaño, en torno a 500 nm. Al utilizar TEOS como fuente de silicio se observa una morfología y tamaño similar, obteniendo partículas esféricas con tamaños alrededor de 100 nm, constituidas por cristales mucho más pequeños que apenas se

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

pueden diferenciar. En el caso de disminuir la cantidad de silicio de la muestra preparada con TEOS en lugar de obtener esferas agregadas se obtienen cristales romboédricos de tan solo unos 100 nm.

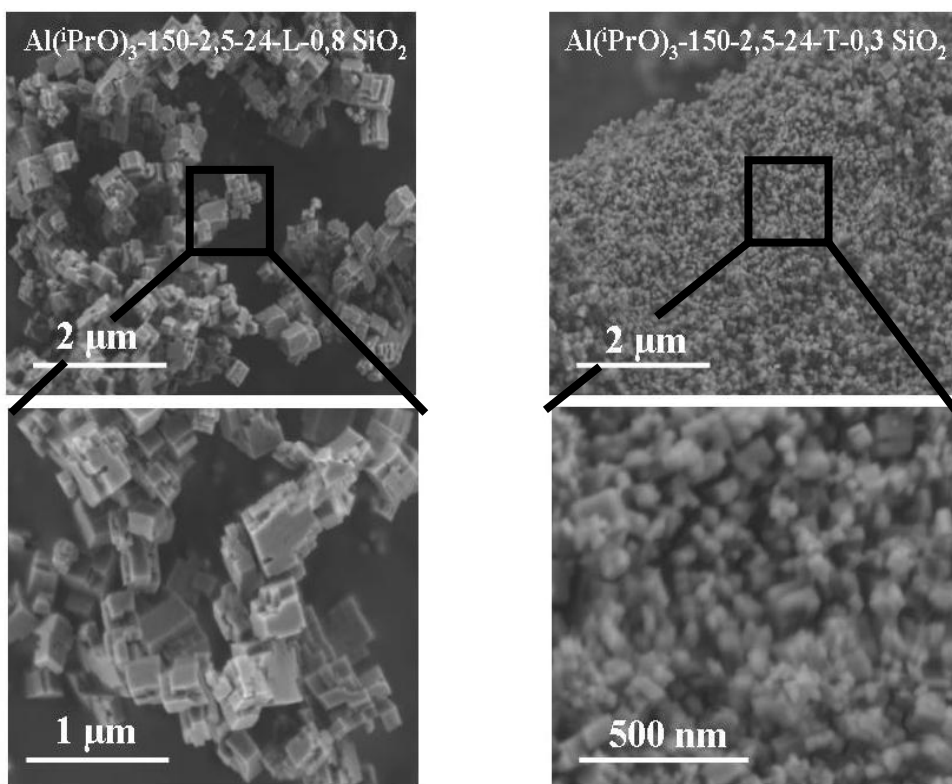


Figura 9.14. Micrografías SEM de las muestras preparadas con distinto contenido de silicio.

Al igual que con los materiales anteriores, se realizaron análisis termogravimétricos de las nuevas muestras sintetizadas para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 9.16. Al igual que ocurre con casi todas las muestras comentadas anteriormente, la desorción de las distintas especies localizadas en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 200°C , es debida a la desorción del agua. Después tiene lugar la pérdida principal de peso (II) debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, en el intervalo comprendido entre 200 y 520°C . Finalmente, la tercera pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 520°C , está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34.

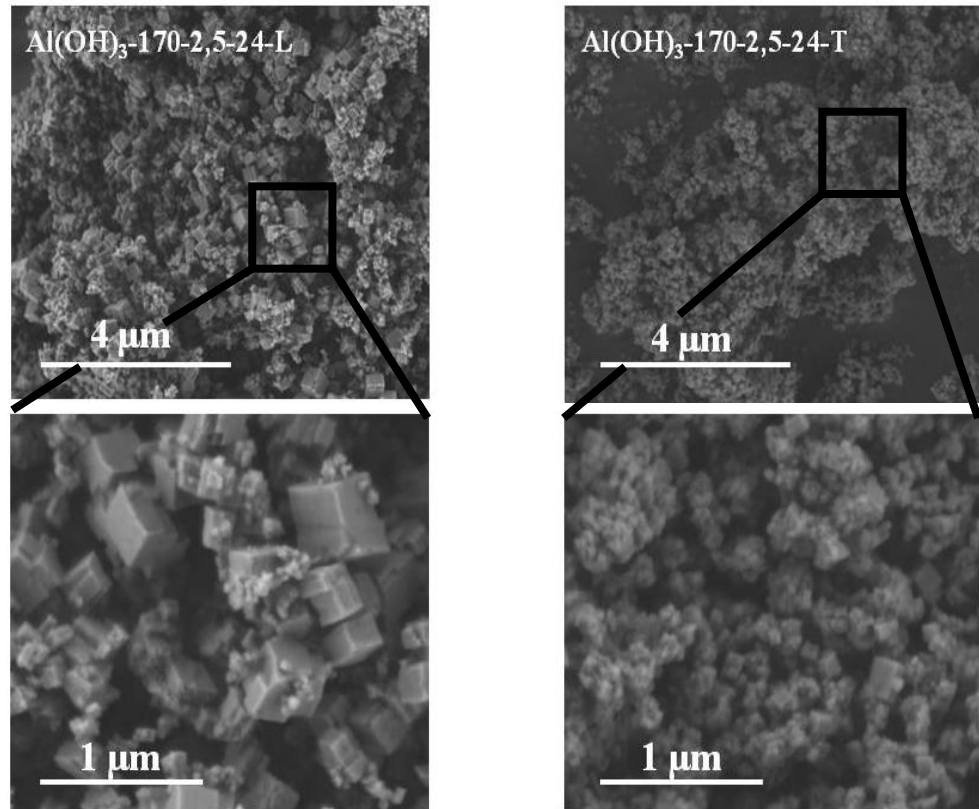


Figura 9.15. Micrografías SEM de las muestras preparadas con hidróxido de aluminio.

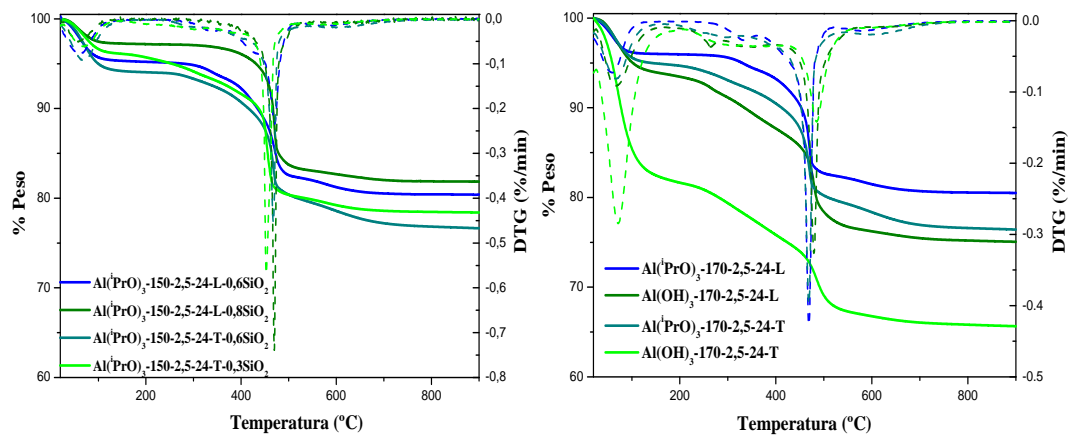


Figura 9.16. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

En la Tabla 9.10 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Para las muestras obtenidas con isopropóxido de aluminio, la cantidad de orgánico ocluido en los materiales es siempre ligeramente superior cuando los materiales se sintetizan con TEOS, pero para una fuente de silicio determinada, se observa que al variar la cantidad de silicio en el gel no hay apenas variación en la cantidad de orgánico que se incorpora al material. Sin embargo, con una misma fuente de silicio, la incorporación de este elemento varía al cambiar la fuente de aluminio.

Tabla 9.10. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			Contenido orgánico (%)
	I (T < 150°C)	II (150 < T < 525°C)	III (T > 525°C)	
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-L-0,6 SiO ₂	4,87	13,32	1,98	15,30
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-L-0,8 SiO ₂	2,83	14,02	1,30	15,30
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-T-0,6 SiO ₂	5,90	14,36	3,07	17,45
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-T-0,3 SiO ₂	3,80	16,04	1,70	17,74
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2,5-24-L	3,99	13,53	1,95	15,49
Al(OH) ₃ -170-2,5-24-L	6,16	17,31	1,45	18,76
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2,5-24-T	5,11	15,32	3,13	18,45
Al(OH) ₃ -170-2,5-24-T	18,44	14,46	1,39	15,85

Al igual que para los demás materiales descritos anteriormente, las muestras se calcinaron a 550°C. En la Figura 9.17 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, la estructura del SAPO-34 resiste el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

Del mismo modo que con los materiales anteriores se realizaron de nuevo análisis termogravimétricos para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura (Figura 9.18). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos –OH, típica de este tipo de materiales.

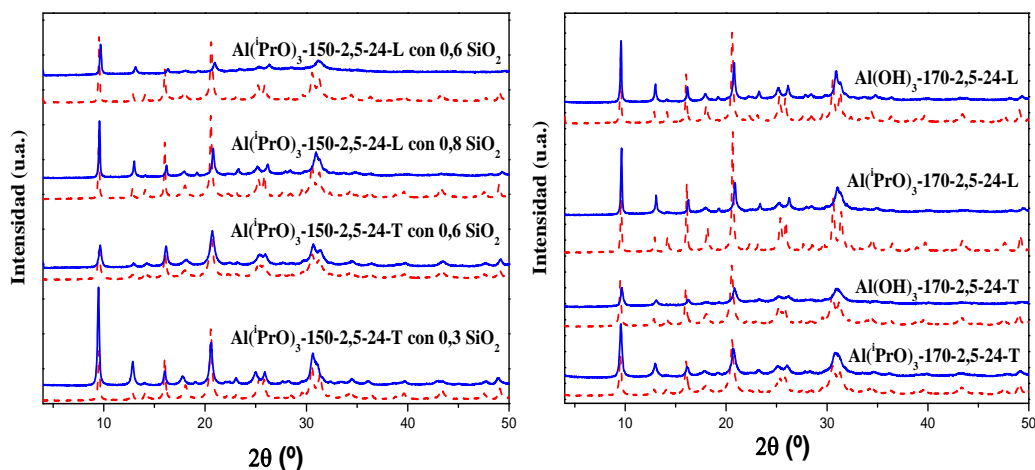


Figura 9.17. Difractogramas de rayos X de las muestras antes (línea discontinua) y después de calcinar (línea continua). En la izquierda los materiales preparados con distinto contenido de silicio y en la derecha, las muestras obtenidas con distinta fuente de aluminio.

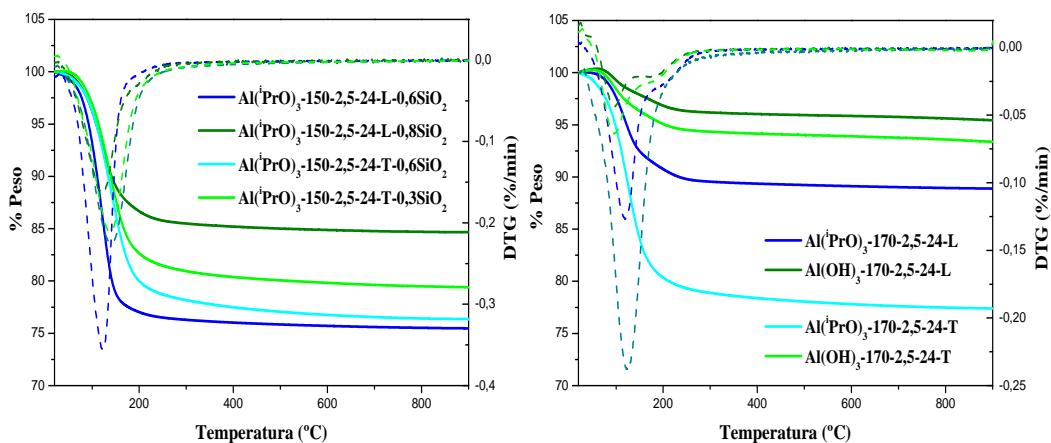


Figura 9.18. Análisis termogravimétricos de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales (Figura 9.19). Todas las muestras presentan isothermas tipo I, correspondientes a los materiales microporosos [6]. Al igual que ocurría con los materiales comentados anteriormente, se observa una gran diferencia entre las muestras preparados con TEOS y las obtenidas con ludox. Como se observa en la Figura, las muestras sintetizadas con TEOS tienen una cantidad de volumen mesoporoso considerable (BJH Adsorción) que puede ser debida al volumen entre los cristales (entre los agregados esféricos que se forman). Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

9.11. En la parte superior de la tabla se encuentran los datos de las muestras con distintos contenidos de silicio. Se observa claramente que al aumentar el contenido de silicio aumenta considerablemente el área BET. Este aumento se debe sobre todo al aumento del área microporosa, ya que la cantidad de área no microporosa es bastante parecida.

También se pueden distinguir algunas diferencias en las propiedades texturales en función de la fuente de aluminio empleada. Las muestras preparadas con hidróxido de aluminio, tanto con ludox como con TEOS, presentan valores de área BET superiores a los obtenidos cuando se utilizó el isopropóxido. Este aumento, al igual que en las muestras con distinto contenido de silicio comentadas anteriormente, se debe básicamente a un aumento de la superficie microporosa, aunque en este caso también aumenta ligeramente la componente no microporosa.

Tabla 9.11. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen de poro (cm ³ /g)			
	A _{total}	A _{micro}	A _{no micro}	V _{total}	V _{micro}	V _{no micro}	V _{micro} /V _{total}
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-L-0,6 SiO ₂	399	384	15	0,30	0,16	0,14	0,53
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-L-0,8 SiO ₂	523	509	14	0,31	0,21	0,10	0,68
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-T-0,6 SiO ₂	524	480	44	0,46	0,20	0,26	0,43
Al(ⁱ PrO) ₃ -150-2,5-24-T-0,3 SiO ₂	418	378	40	0,36	0,16	0,15	0,44
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2,5-24-L	603	589	14	0,35	0,25	0,10	0,71
Al(OH) ₃ -170-2,5-24-L	682	643	39	0,48	0,27	0,21	0,56
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2,5-24-T	509	442	67	0,47	0,19	0,28	0,40
Al(OH) ₃ -170-2,5-24-T	518	460	58	0,45	0,19	0,26	0,42

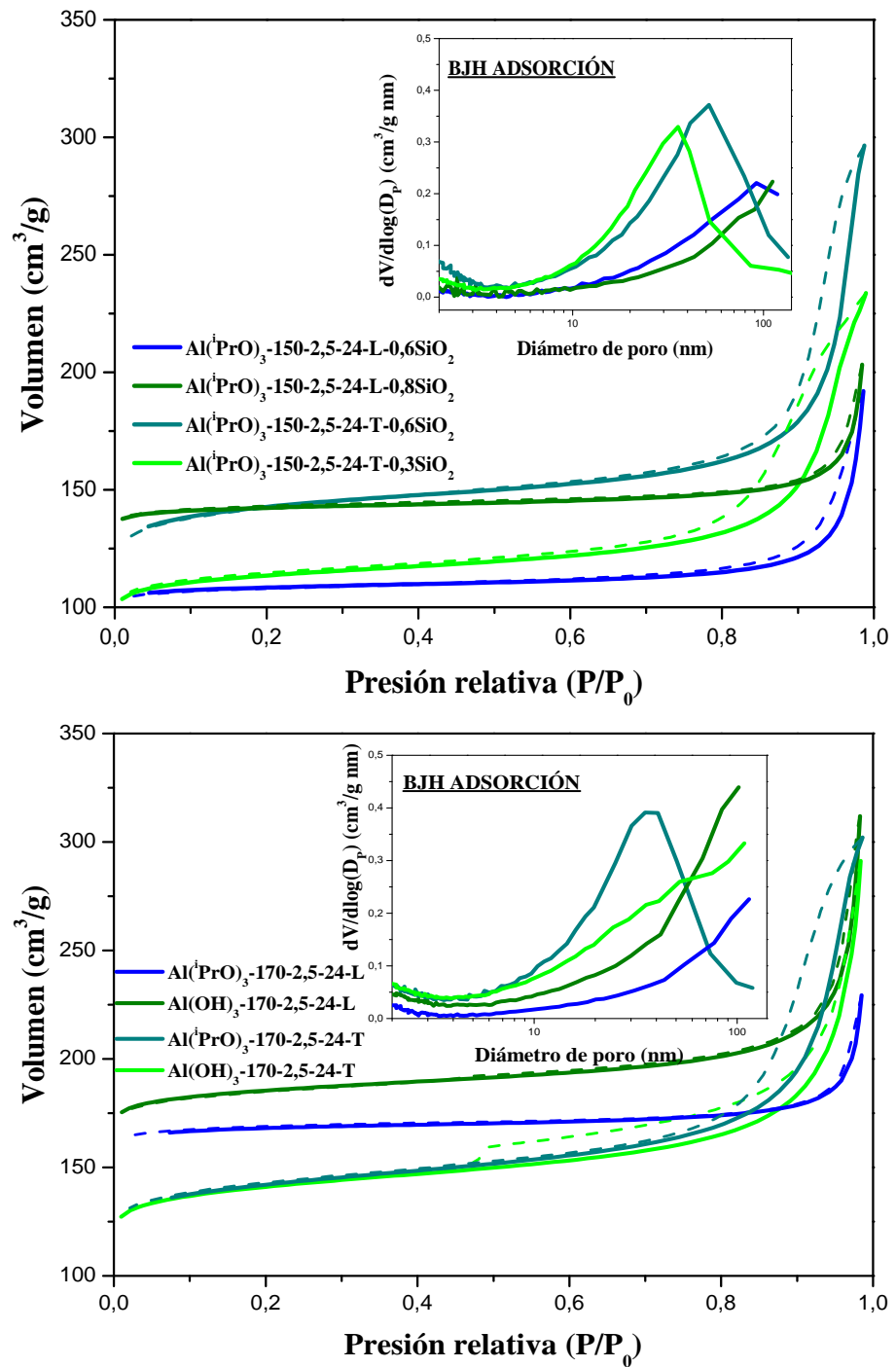


Figura 9.19. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras calcinadas. En los recuadros, distribuciones de tamaño de poro BJH.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO-34 se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 9.12. Se observa que nuestro objetivo se ha cumplido, ya que ahora sí que tenemos muestras con la misma cantidad de silicio pero sintetizados con una fuente diferente del mismo. De esta manera, podremos comparar la actividad catalítica de una manera más rigurosa entre las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,6SiO}_2$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,3SiO}_2$ y las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,8SiO}_2$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,6SiO}_2$. Por otra parte, las muestras preparadas con ludox y con las dos fuentes de aluminio tienen prácticamente la misma composición química, incorporando en ambos casos una cantidad similar de silicio a la red. Sin embargo, al emplear TEOS, se incorpora aproximadamente el doble de silicio cuando se emplea isopropóxido de aluminio con respecto al hidróxido.

Tabla 9.12. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,6 SiO}_2$	$\text{Si}_{0,09}\text{Al}_{0,52}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$	0,09	0,10	1,14
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,8 SiO}_2$	$\text{Si}_{0,14}\text{Al}_{0,47}\text{P}_{0,39}\text{O}_2$	0,11	0,16	1,37
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,6 SiO}_2$	$\text{Si}_{0,16}\text{Al}_{0,46}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$	0,09	0,19	2,03
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-T-0,3 SiO}_2$	$\text{Si}_{0,12}\text{Al}_{0,54}\text{P}_{0,34}\text{O}_2$	0,04	0,14	2,92
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-L}$	$\text{Si}_{0,12}\text{Al}_{0,51}\text{P}_{0,37}\text{O}_2$	0,09	0,14	1,52
$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-170-2,5-24-L}$	$\text{Si}_{0,13}\text{Al}_{0,46}\text{P}_{0,41}\text{O}_2$	0,09	0,15	1,65
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-T}$	$\text{Si}_{0,28}\text{Al}_{0,41}\text{P}_{0,31}\text{O}_2$	0,09	0,39	3,55
$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-170-2,5-24-T}$	$\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,46}\text{P}_{0,39}\text{O}_2$	0,09	0,18	1,90

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{productos}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{gel}}$.

9.2.4. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ²⁹Si

Se realizaron análisis de Resonancia Magnética Nuclear de silicio ²⁹Si-CP/MAS-RMN de algunas muestras calcinadas para conocer la distribución de los átomos de Si en su estructura.

En la Figura 9.20 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las muestras con composición del gel con $x=2,5$ preparadas con ludox a las distintas temperaturas de síntesis (120, 150 y 170°C). Para las tres muestras se observa una banda ancha entre -70 y -120 ppm. Esta banda está formada por distintas señales a -87, -94, -99, -105 y -110 ppm que corresponden a los distintos entornos de silicio, Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos SM2 (los átomos de Si están en posiciones de fósforo) y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si). Se observa claramente que el espectro de la muestra obtenida a 120°C es diferente a las otras dos. En esta muestra, el espectro es más simétrico ya que el entorno predominante es el Si(4Al). Esto es debido a que en esta muestra la cantidad de silicio en el sólido es menor que en los otros casos y casi todo el silicio se incorpora a la red a través del mecanismo de sustitución SM2 [7]. En las otras dos muestras, apenas hay diferencias entre sus espectros, que poseen una cantidad de silicio mayor (determinada por ICP-OES), presentan una señal bastante asimétrica debida a la formación de los distintos entornos de silicio, los cuales empiezan a tener gran importancia, sobre todo los entornos Si(3Al) y Si(2Al).

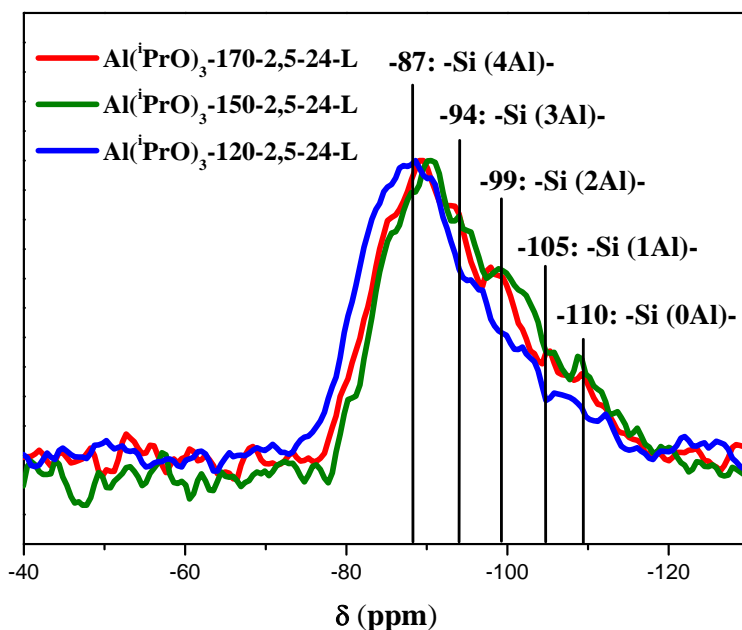


Figura 9.20. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -120-2,5-24-L, $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-2,5-24-L y $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-2,5-24-L calcinadas.

Como ya se comentó en el capítulo 4, algunos autores han propuesto que la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados ($\text{Si}(4\text{Al})$) y que la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ [8]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 9.18, cabría esperar que las muestras preparadas a 150 y 170°C presenten centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que la muestra obtenida a 120°C, debido a la importante presencia relativa de este tipo de entornos.

En la Figura 9.21 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las muestras con composición del gel con $x=2,5$ preparadas con ludox y con TEOS; de esta manera podemos determinar cuál es la influencia de la fuente de silicio. Las muestras preparadas con ludox presentan principalmente una banda en torno a -89 ppm atribuida al entorno de silicio $\text{Si}(4\text{Al})$, indicando que los átomos de silicio se encuentran en las posiciones de fósforo (SM2). También se pueden apreciar otras cuatro señales a -97, -99, -106 y -109 ppm, que corresponden a los $\text{Si}(x\text{Al})$ debido a la incorporación de silicio a la red a través del mecanismo SM3. Estas nuevas bandas son muchos más intensas en el caso de las muestras preparadas con TEOS. Por lo tanto, al haber más Si en posiciones $\text{Si}(x\text{Al})$ con $x < 4$ es que el silicio está menos disperso y, por lo tanto, habrá menos centros ácidos en la muestra preparada con TEOS pero habrá centros de mayor fuerza que en el caso de la muestra sintetizada con ludox (que tiene principalmente el Si aislado) [8].

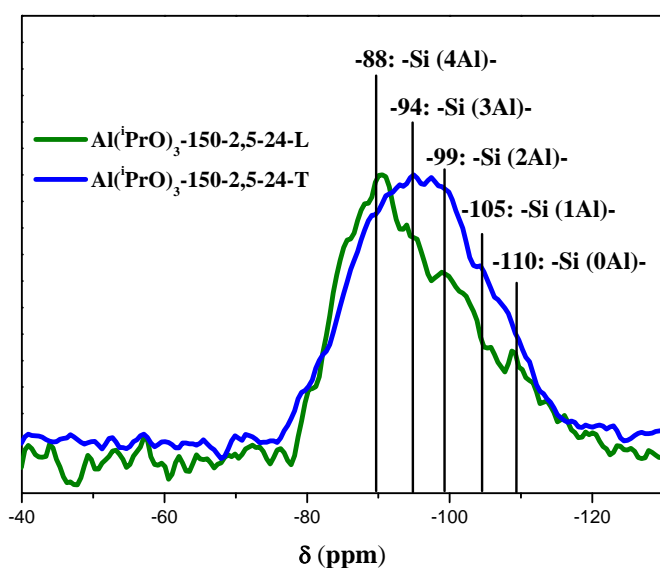


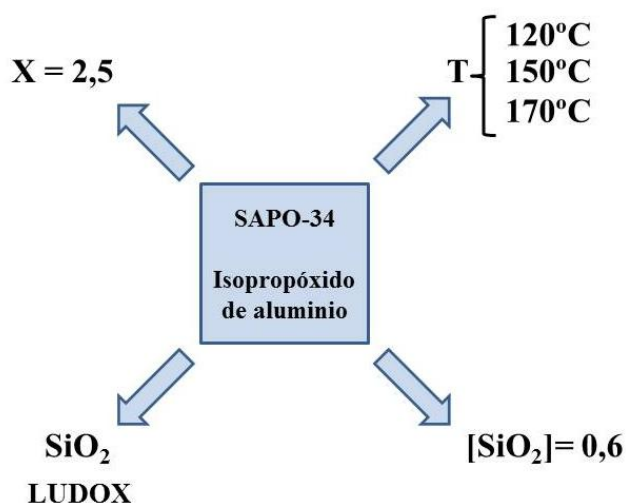
Figura 9.21. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L}$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T}$ calcinadas.

9.2.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se ha estudiado el comportamiento catalítico en la reacción MTO de los materiales sintetizados. Siguiendo la misma tendencia que en los capítulos anteriores se llevaron a cabo las reacciones empleando una velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$.

9.2.5.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar en este apartado.



Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y $x=2,5$ a las temperaturas de síntesis de 120, 150 y 170°C se presentan en la Figura 9.22. Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante tres horas en el mejor caso. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C . Para todas las muestras, durante las 5 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 6-7 horas, y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 11-13 horas de reacción. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de

mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción. A esta temperatura la muestra que presenta una ligera mayor estabilidad es la preparada a mayor temperatura ya que tiene mayor contenido de silicio y mayor número de centros ácidos fuertes, que son básicamente los responsables de la transformación del DME a olefinas ligeras a bajas temperaturas.

Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. En el caso de trabajar a 400°C, las muestras más estables en este proceso son las preparadas a menor temperatura de síntesis (120 y 150°C) manteniendo conversiones superiores al 80% durante 13 horas, mientras que la muestra preparada a 170°C mantiene esos valores de conversión durante 11 horas. Esto puede ser debido a que ahora sí que los centros activos de menor fortaleza son capaces de transformar el DME a olefinas ligeras siendo las muestras con una acidez más moderada las que presentan una mayor estabilidad ya que al trabajar a temperaturas más altas los catalizadores con una acidez elevada favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos. A 450°C este efecto es más llamativo y se observa claramente como el catalizador preparado a 120°C, que es el que posee una acidez más moderada y con el que se obtenían peores resultados a 350°C, es el más estable. Mientras que el catalizador preparado a 170°C, que es el que posee mayor cantidad de centros ácidos fuertes [9] y con el que se obtenían mejores resultados a 350°C, es el menos estable a altas temperaturas.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 9.22). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 350 y 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a estas temperaturas, ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

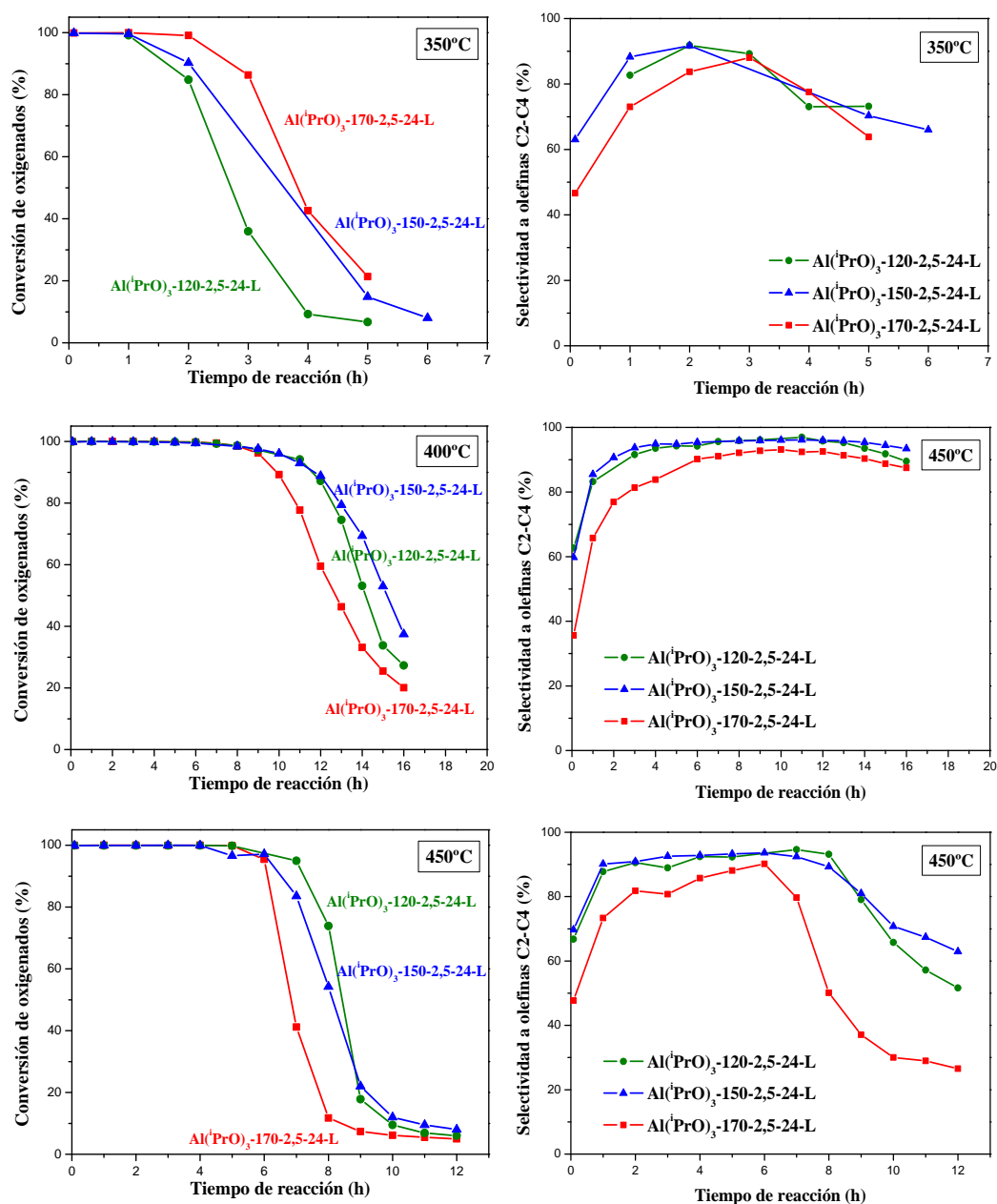


Figura 9.22. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales sintetizados con composición de gel con $x=2,5$ usando sílice coloidal a distintas temperaturas de síntesis (120, 150 y 170°C). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

La relación $C_2^= / C_3^=$ (Figura 9.23) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400 (de 0,7 a 1,25) y de 400 a 450°C (de 1,25 a 2,0). Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [10, 11]. El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.1 para los distintos catalizadores. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior. También es significativa la cantidad elevada de compuestos aromáticos que se forman a 350°C a tiempos largos de reacción que son los responsables de la desactivación del catalizador a esa temperatura.

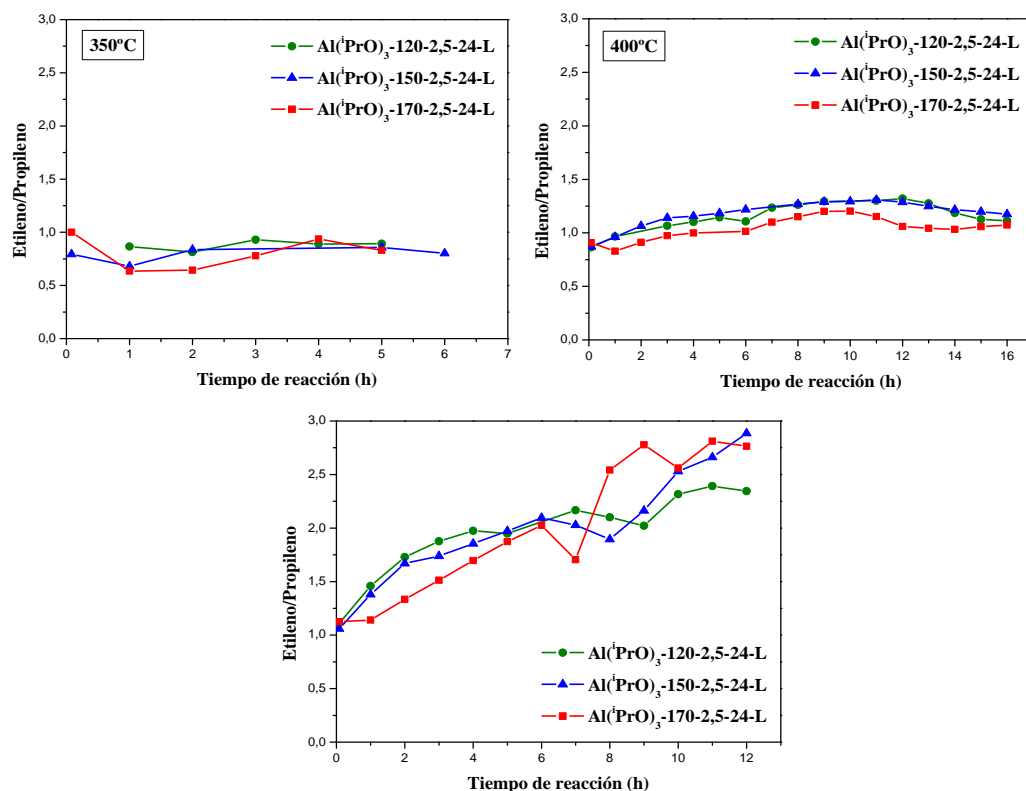
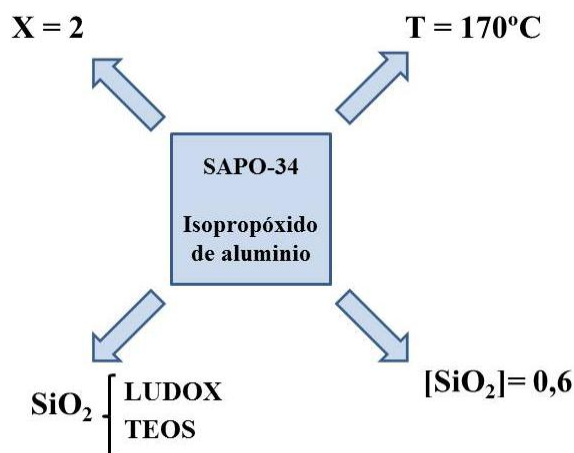


Figura 9.23. Relación Etileno/Propileno a diferentes temperaturas de reacción para materiales sintetizados con composición de gel con $x=2,5$ usando sílice coloidal a distintas temperaturas (120, 150 y 170°C). Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 h^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. En general, a todas las temperaturas, la cantidad de compuestos aromáticos y metano a tiempos largos de reacción (que es cuando el catalizador ya está desactivado) es mayor para la muestra preparada a mayor temperatura ($\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2,5-24-L}$). Esto se debe a que esta muestra presenta diferentes entornos de silicio (aparte del Si (4Al), el Si (3Al) y Si (2Al)) y por lo tanto posee centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones secundarias dando lugar a importantes cantidades de compuestos aromáticos y de metano que se obtienen a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga.

9.2.5.2. INFLUENCIA DE LA FUENTE DE SILICIO

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar en este apartado.



Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con $x=2$ a 170°C con las dos fuentes de silicio ($\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2-24-L}$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-170-2-24-T}$) se presentan en la Figura 9.24. En ella se puede observar como la muestra preparada con TEOS presenta una mayor estabilidad en la reacción MTO. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor se debe a que la muestra preparada con TEOS presenta menor tamaño de cristal, mayor superficie no microporosa y mayor cantidad de centros ácidos fuertes.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

A 350°C se puede observar una gran diferencia en el comportamiento catalítico entre ambas muestras. Mientras que la muestra preparada con TEOS (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T) mantiene una conversión superior al 80% durante 7 horas, la muestra preparada con sílice coloidal solo mantiene estos valores durante 3 horas. Esto es debido básicamente a que la muestra preparada con sílice coloidal incorpora mucho menos silicio que la muestra preparada con TEOS (Tabla 9.7) y presenta menor cantidad de centros ácidos fuertes como se ha visto por RMN de ²⁹Si. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción.

A 400°C es a la temperatura a la cual se obtienen mejores resultados para las dos muestras. Con la muestra preparada con TEOS (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T) se obtienen conversiones superiores al 80% durante 13 horas mientras que con la muestra sintetizada con sílice coloidal (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-L) estas conversiones se mantienen durante 11 horas. A esta temperatura los centros activos de menor fortaleza son capaces de transformar el DME a olefinas ligeras y en este caso, la diferencia en la estabilidad de los dos catalizadores en beneficio de la muestra preparada con TEOS se debe a su menor tamaño cristalino y mayor superficie no microporosa ya que facilitan la accesibilidad del metanol a los centros ácidos manteniendo conversiones altas durante más tiempo.

A 450°C se obtienen resultados de conversión bastante parecidos para las dos muestras, manteniendo altas conversiones de oxigenados durante 6 horas de reacción. En este caso la muestra preparada con TEOS (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T) presenta una estabilidad ligeramente menor que la muestra sintetizada con ludox ya que al tener una acidez [9] más alta a estas temperaturas se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos [13].

La selectividad total a olefinas ligeras es siempre superior para la muestra preparada con ludox (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-L) menos a 350°C cuando el catalizador ya está desactivado. Esta menor selectividad para la muestra sintetizada con TEOS (Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T) se debe a que al poseer centros ácidos más fuertes favorece las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos más pesados.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

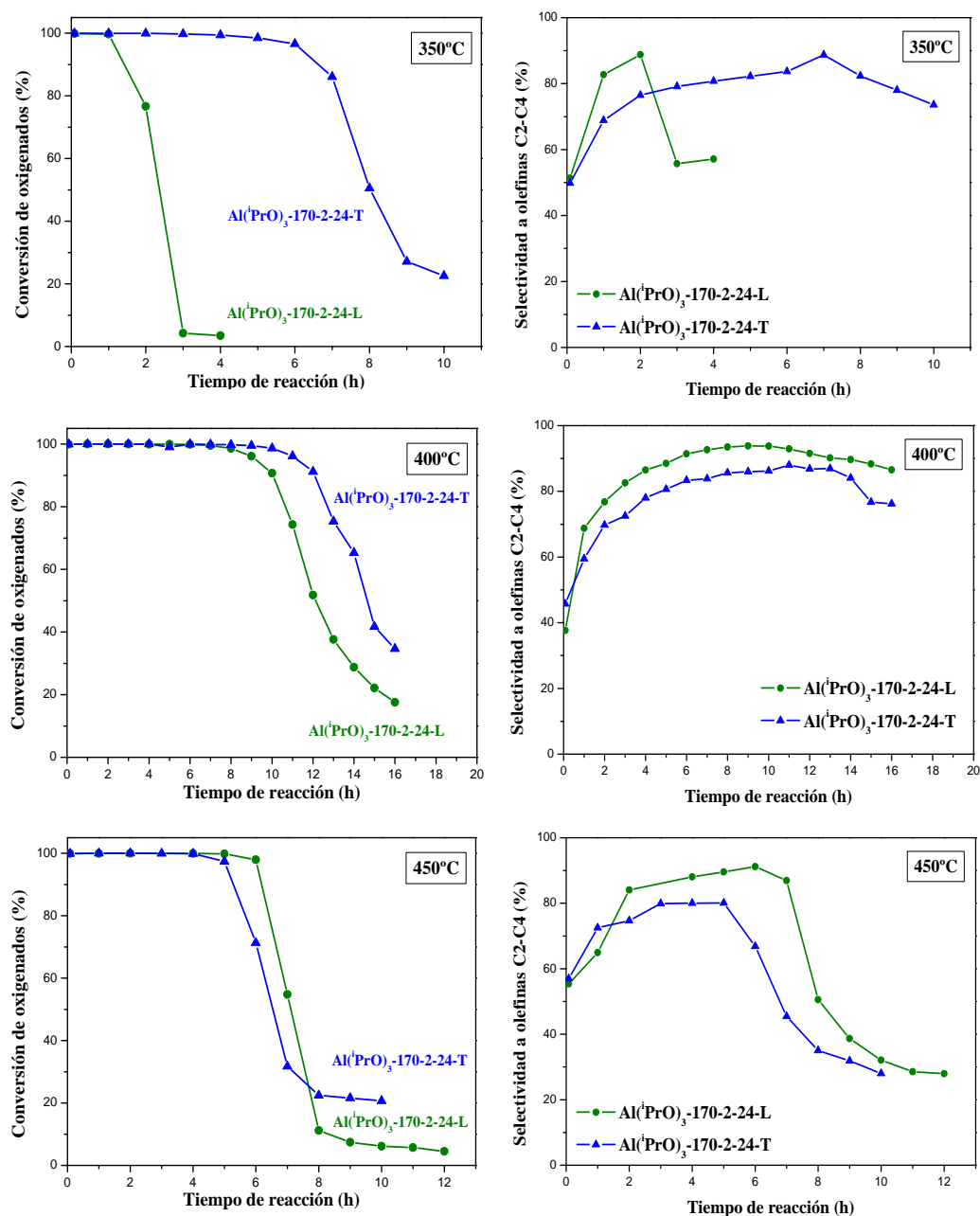


Figura 9.24. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y Selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales sintetizados con composición de gel con $x=2$, a 170°C, usando dos fuentes de silicio. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.2 para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 9.25) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C (de 0,7 a 1,1) y de 400 a 450°C (de 1,1 a 2,0). Este incremento de la relación C_2^-/C_3^- es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [10, 11]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

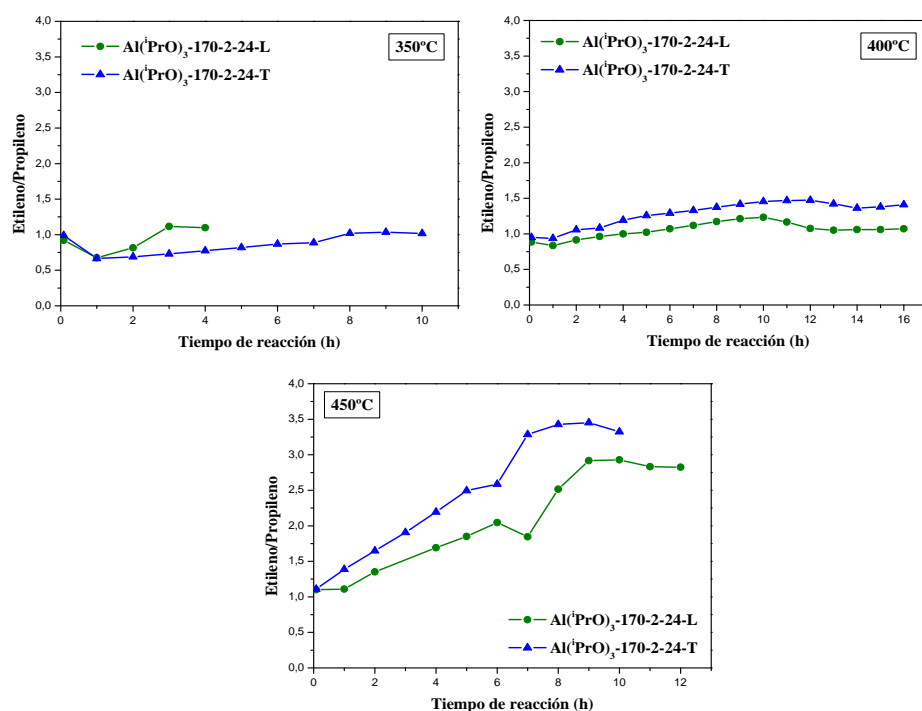


Figura 9.25. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales sintetizados con composición de gel con $x=2$, a 170°C, usando dos fuentes de silicio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

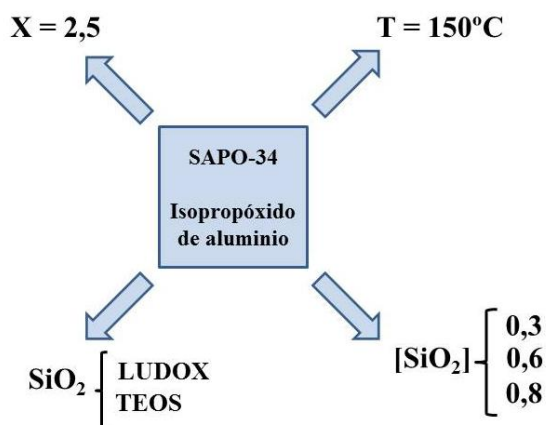
Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 9.25) es ligeramente superior para la muestra $Al(iPrO)_3-170-2-24-T$ (preparada con TEOS) comparada con $Al(iPrO)_3-170-2-24-L$ (preparada con ludox). Esto se debe a que la

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

muestra preparada con TEOS presenta diferentes entornos de silicio (aparte del Si (4Al), Si (3Al) y Si (2Al)) y por lo tanto presenta centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones de craqueo de compuestos pesados a olefinas más ligeras, produciéndose entonces mayores cantidades de etileno que propileno.

Como se han obtenido grandes diferencias en el contenido de silicio entre las muestras preparadas con TEOS y ludox para una misma composición de gel, se prepararon dos muestras para una composición donde $x=2,5$ a 150°C . Se modificó la cantidad de silicio a 0,3 utilizando TEOS y a 0,8 utilizando ludox para tratar de obtener sólidos con la misma composición pero preparadas con diferente fuente de silicio. De esta manera es más correcta la comparación entre una muestra preparada con TEOS o ludox con contenido similar de silicio en el sólido final.

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar.



De esta manera podemos comparar por un lado, las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,8SiO}_2$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,6SiO}_2$ ya que presentan una composición química bastante parecida, $\text{Si}_{0,14}\text{Al}_{0,47}\text{P}_{0,39}\text{O}_2$ y $\text{Si}_{0,16}\text{Al}_{0,46}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$ respectivamente. También podemos comparar las muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,6SiO}_2$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,3SiO}_2$ que también presentan una composición química similar, $\text{Si}_{0,09}\text{Al}_{0,52}\text{P}_{0,38}\text{O}_2$ y $\text{Si}_{0,12}\text{Al}_{0,54}\text{P}_{0,34}\text{O}_2$ respectivamente.

Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) de estos materiales se presentan en la Figura 9.26. En ella se puede observar como las dos muestras preparadas con ludox son más estables que las sintetizadas con TEOS, siendo siempre más estable la muestra con menor contenido de silicio preparándola con las dos fuentes.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

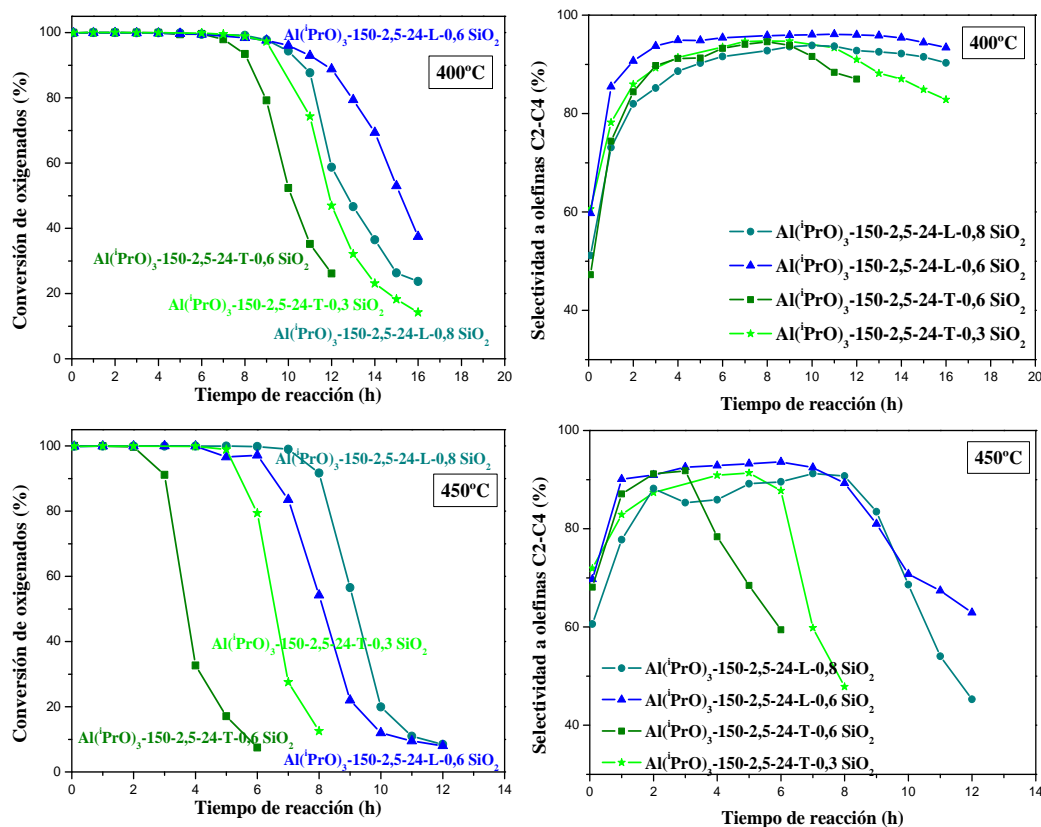


Figura 9.26. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 400 y 450°C para los materiales sintetizados con composición de gel con $x=2$, a 150°C, con distinta cantidad de silicio. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

A 400°C es a la temperatura a la cual se obtienen mejores resultados para todas las muestras. Con la muestra preparada con TEOS con menor cantidad de silicio ($\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,3SiO}_2$) se obtienen conversiones superiores al 80% durante 11 horas mientras que con la muestra sintetizada con ludox con una composición parecida ($\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-10-2,5-24-L-0,6SiO}_2$) estas conversiones se mantienen durante 13 horas. De igual manera, la muestra preparada con TEOS con mayor cantidad de silicio ($\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2,5-24-T-0,6iO}_2$) mantiene conversiones superiores al 80% durante 9 horas de reacción y la muestra sintetizada con ludox con similar contenido de silicio ($\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-150-2,5-24-L-0,8SiO}_2$) mantiene esos valores de conversión durante 11 horas. Un resultado similar se obtiene a 450°C, en el cual los materiales preparados con ludox continúan teniendo una mayor estabilidad que sus homólogos preparados con TEOS. Al trabajar a esta temperatura se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los

centros activos [14] y por lo tanto el tiempo de vida de todas las muestra es menor que a 400°C.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras cuando mantienen el 100% de conversión (Figura 9.26). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 80%) durante todo el proceso de reacción y a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos [9] a estas temperaturas, ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.3 para los distintos catalizadores. La relación C_2^-/C_3^- (Figura 9.27) aumenta significativamente al pasar de 400 a 450°C. Este incremento de la relación C_2^-/C_3^- es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [10, 11]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares.

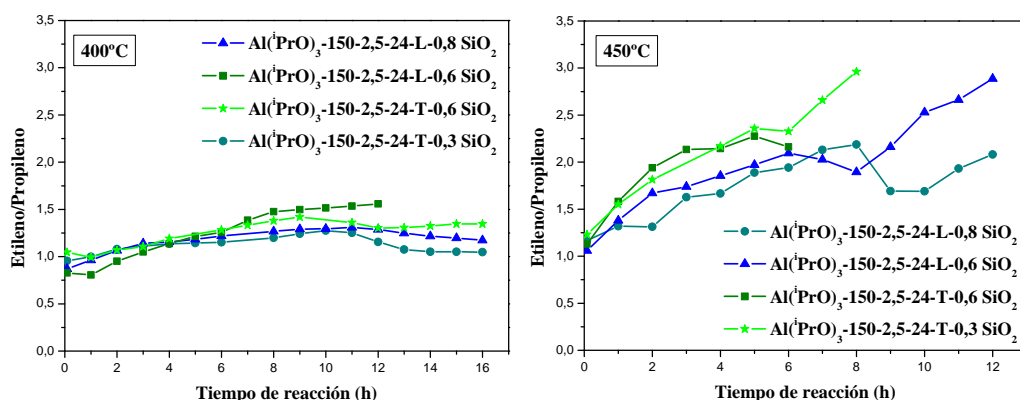
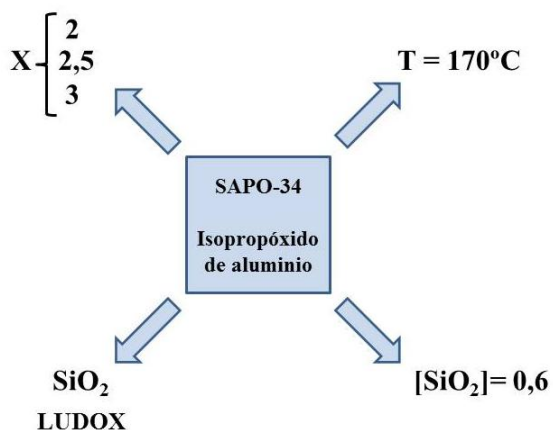


Figura 9.27. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales sintetizados con composición de gel con $x=2$, a 150°C, con distinta cantidad de silicio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9.2.5.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN EL GEL DE SÍNTESIS

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar en este apartado.



Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con $x=2, 2,5$ y 3 a 170°C con ludox ($\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-2-24-L, $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-2,5-24-L, $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -170-3-24-L) se presentan en la Figura 9.28. En ella se puede observar que en general las tres muestras son bastante estables al proceso MTO aunque existen algunas diferencias entre ellas.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante tres horas en los mejores casos. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C . Para todas las muestras, durante las 5 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 6-7 horas, y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 9-11 horas de reacción. Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a

tiempos cortos de reacción. A esta temperatura la muestra que presenta una ligera mayor estabilidad es la preparada con $x=3$ ya que tiene mayor contenido de silicio y mayor número de centros ácidos fuertes, que son básicamente los responsables de la transformación del DME a olefinas ligeras a bajas temperaturas.

Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. En el caso de trabajar a 400°C y 450°C, las muestras más estables en este proceso son las preparadas con $x=2$ y 2,5 manteniendo conversiones superiores al 80% durante 11 y 6 horas respectivamente, mientras que la muestra preparada con $x=3$ mantiene esos valores de conversión durante 9 y 5 horas. Esto es debido a que ahora si que los centros activos de menor fortaleza son capaces de transformar el DME a olefinas ligeras y en este caso, la diferencia en la estabilidad de los catalizadores en beneficio de las muestras preparadas con $x=2$ y 2,5 se debe a sus mejores propiedades texturales, ya que poseen mayor volumen de poro total y no microporoso, presentando menores relaciones $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ y por lo tanto facilitan la accesibilidad del metanol a los centros ácidos manteniendo conversiones altas durante más tiempo. Al trabajar a temperaturas altas, 450°C, se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos y por lo tanto el tiempo de vida del catalizador es menor para todas las muestras [14].

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 9.28). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 350 y 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a estas temperaturas, ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

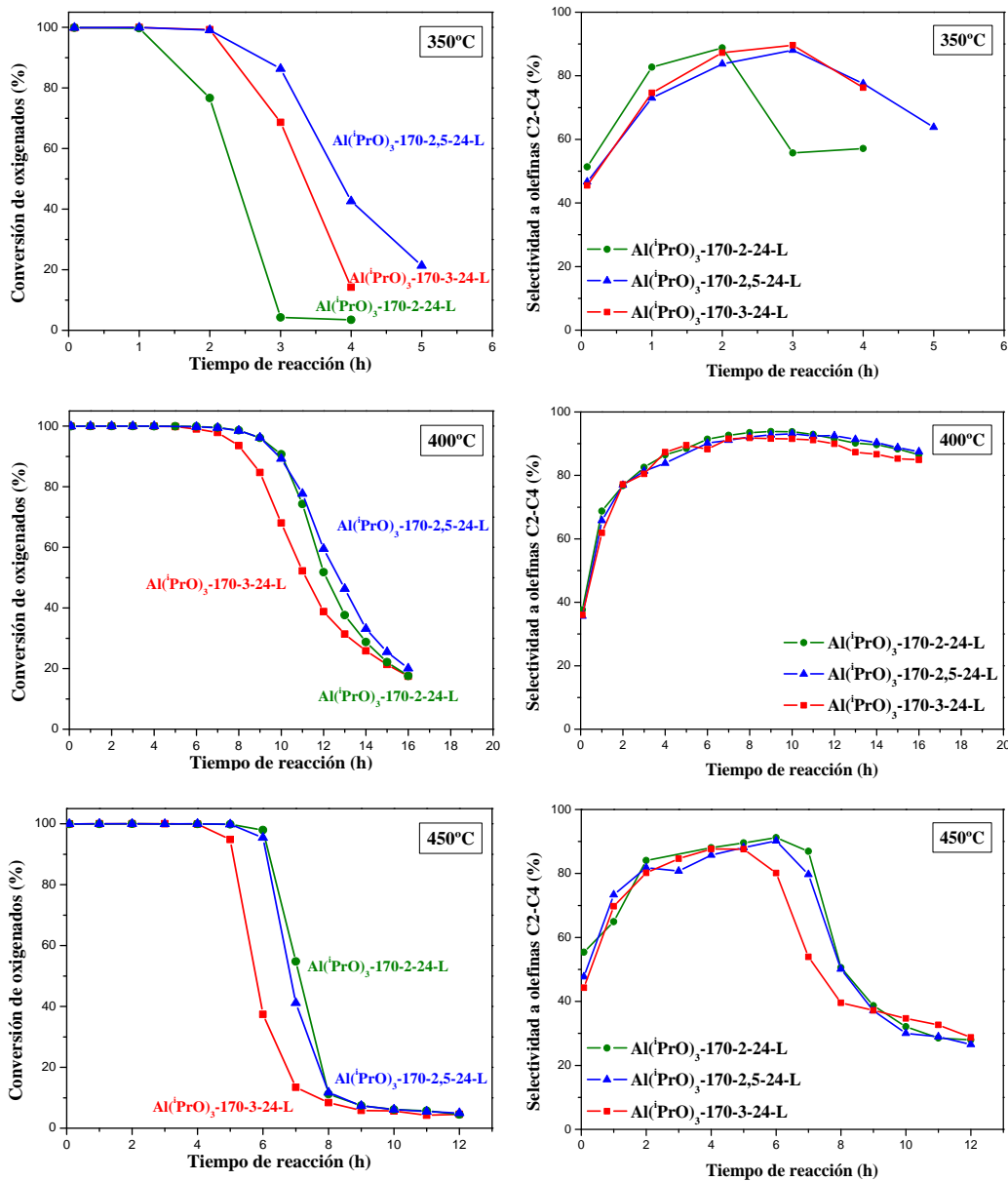


Figura 9.28. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados a 170°C con sílice coloidal y composición de gel con $x=2, 2,5$ y 3 . Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.4 para los distintos catalizadores. Al igual que sucede con los demás catalizadores comentados anteriormente, la relación $C_2^= / C_3^=$ (Figura 9.29) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C y de 400 a 450°C. Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [10, 11]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares.

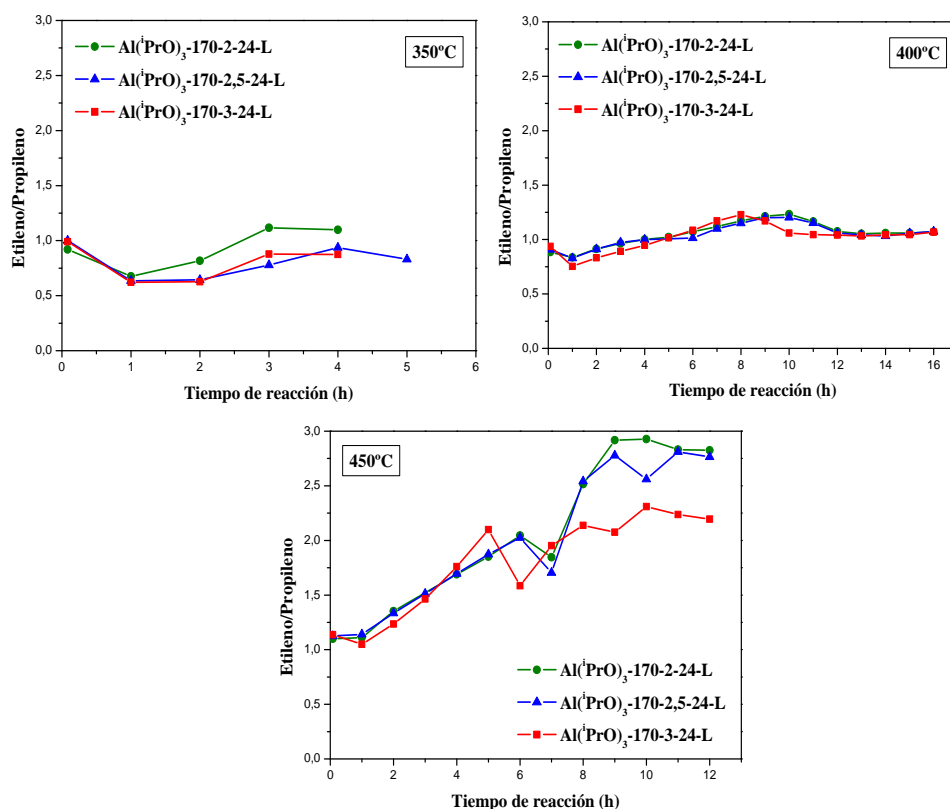
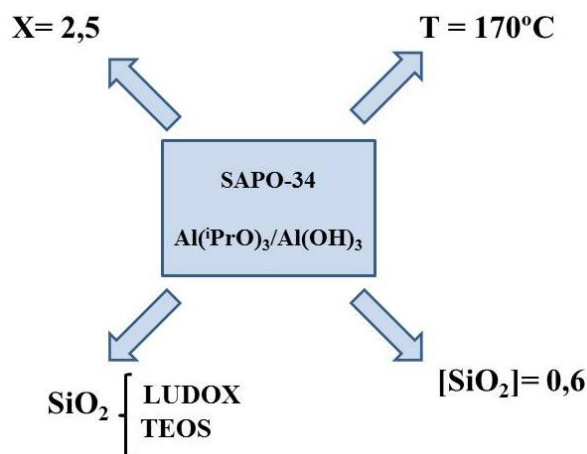


Figura 9.29. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales preparados a 170°C con sílice coloidal y composición de gel con $x=2, 2,5$ y 3. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

9.2.5.4. INFLUENCIA DE LA FUENTE DE ALUMINIO

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar en este apartado.



Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con distinta fuente de aluminio con $x=2,5$ a 170°C ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-L, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-L, $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-T y $\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-T) se presentan en la Figura 9.30. En ella se puede observar como las muestras preparadas con isopropóxido de aluminio presentan una mayor estabilidad en la reacción MTO a todas las temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor se debe a que dichas muestras presentan menor tamaño de cristal.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida del catalizador a 350°C es el menor, además de ser muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones de oxigenados durante 2-3 horas para tres muestras y 6 horas para la muestra que presenta mayor estabilidad. A partir de ese momento la conversión cae drásticamente. A 400°C se obtienen los mejores resultados de conversión para todas las muestras, presentando las muestras preparadas con isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-L y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-T) una gran estabilidad ya que mantiene altas conversiones (mayores del 80%) durante 11-12 horas de reacción, mientras que las muestras sintetizadas con hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-L y $\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-T) mantienen estos valores durante 7 horas de reacción. A 450°C , la situación es parecida ya que la muestras $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-

2,5-24-L y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-T (preparadas con isopropóxido de aluminio) continúan siendo mucho más estables (aunque menos que a 400°C) que las otras dos. La explicación para estas grandes diferencias en la estabilidad de estos catalizadores es básicamente el tamaño de cristal. Las muestras preparadas con isopropóxido de aluminio presentan tamaños de cristal ligeramente más pequeños y por lo tanto se favorece la accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos y por consiguiente, se retarda la desactivación del catalizador.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras, pero está influenciada por la temperatura de reacción (Figura 9.37). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 90%) durante todo el proceso de reacción y a 350 y 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos a estas temperaturas, ya que a tiempos largos de reacción se forman importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.5 para los catalizadores preparados con sílice coloidal con las dos fuentes de aluminio. Al igual que sucede con los demás catalizadores comentados anteriormente, la relación $\text{C}_2^=/\text{C}_3^=$ (Figura 9.31) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C y de 400 a 450°C.

Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares. Sin embargo, cuando los catalizadores comienzan a desactivarse presentan un comportamiento bastante diferente. A tiempos largos de reacción, con la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2,5-24-L disminuye drásticamente la selectividad de etileno y propileno, mientras que aumenta considerablemente la cantidad de metano e hidrocarburos pesados y aromáticos producida. En cambio, con la muestra $\text{Al}(\text{OH})_3$ -170-2,5-24-L la selectividad a los distintos productos de reacción a tiempos largos permanece más constante en el tiempo, sin sufrir grandes modificaciones.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

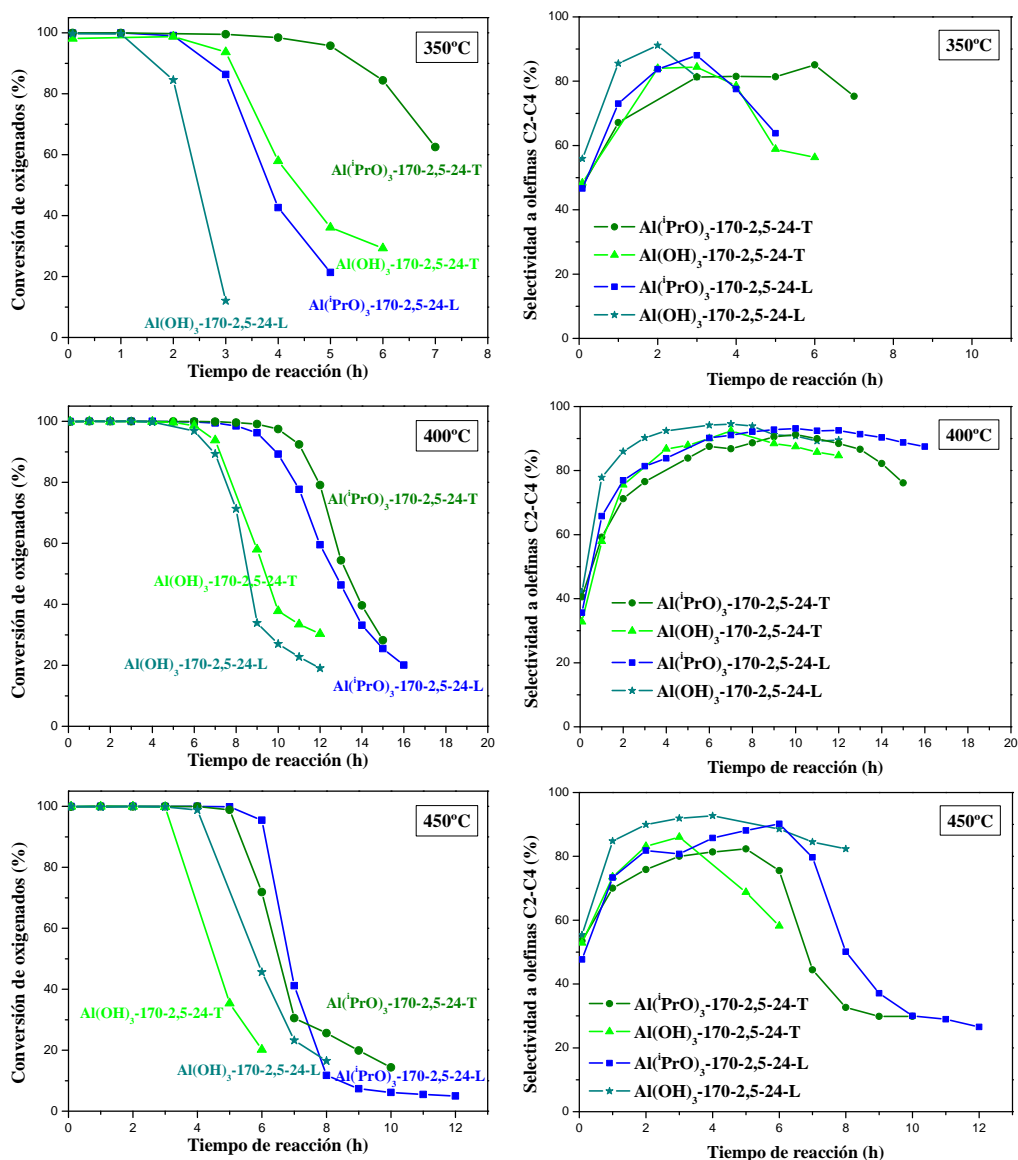


Figura 9.30. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados con dos fuentes de aluminio a 170°C y con composición de gel con $\chi = 2,5$. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

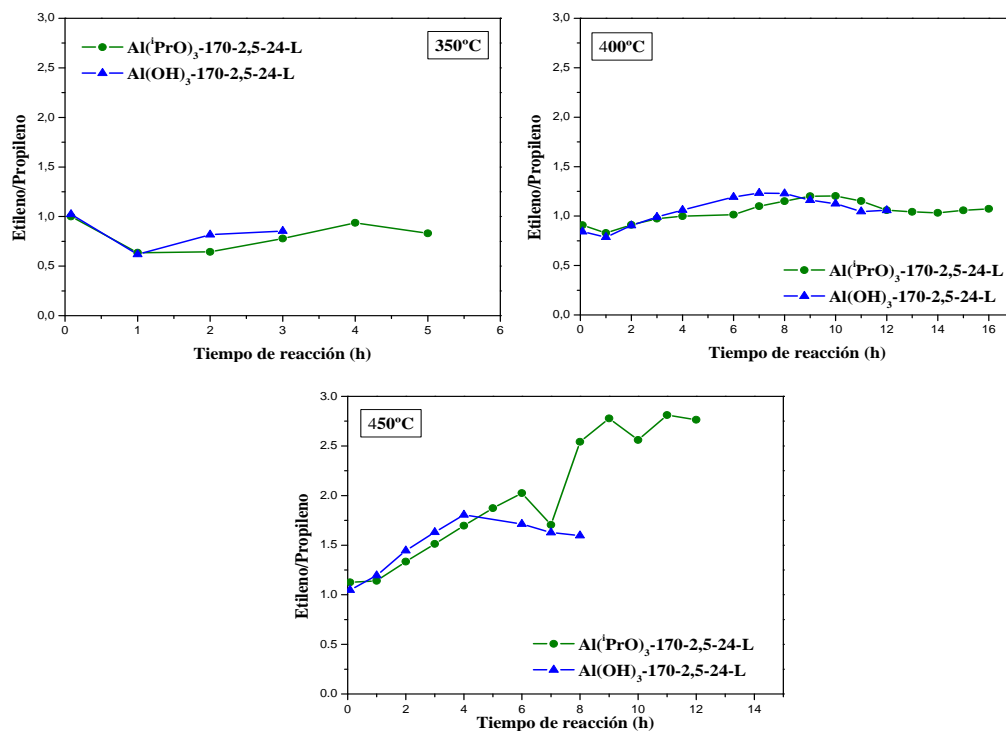
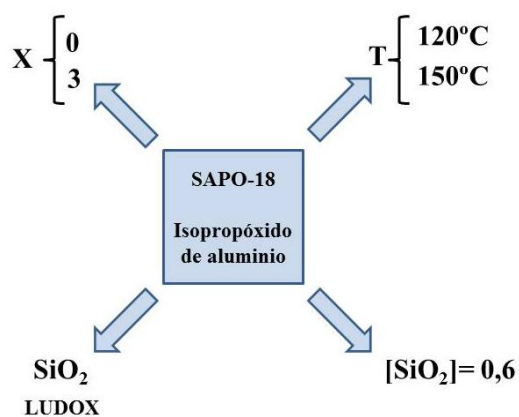


Figura 9.31. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales preparados a 170°C con dos fuentes de aluminio y composición de gel con $\chi = 2,5$. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9.2.5.5. MUESTRAS CON ESTRUCTURA AEI

A continuación se presenta un esquema de las características de la composición química y condiciones de síntesis de las muestras que se van a comparar en este apartado.



9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

En las síntesis descritas en este capítulo se han obtenido tres muestras con estructura AEI. Dos de ellas se obtenían al emplear una composición de gel de $1\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas de 120 y 150°C ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -120-3-24-L y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-3-24-L). Aparte de estas muestras, al emplear la composición inicial de $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1\text{TEAOH}:40\text{H}_2\text{O}$ a 150°C se obtuvo un material SAPO-18 ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-24-L). En la Figura 9.32 se comparan los resultados de actividad catalítica de estos materiales con estructura AEI. Al igual que con las muestras anteriores, se llevaron a cabo los test catalíticos a una velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Se puede observar como la muestra preparada con menor contenido de agente director de estructura ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-24-L) presenta una mayor estabilidad en la reacción MTO que en las otras dos muestras en todas las temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor se debe a que esta muestra presenta tamaños de cristales ligeramente más pequeños y mayor cantidad de volumen no microporoso teniendo una relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ de 0,47 frente al 0,59 de las otras muestras y por lo tanto facilita la accesibilidad del metanol a los centros ácidos manteniendo conversiones altas durante más tiempo.

Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante dos horas en el caso del catalizador preparado con menor contenido de TEAOH ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-24-L) mientras que en el caso de emplear los otros catalizadores, con una composición mucho más diluida y mayor cantidad de ADE, ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -120-3-24-L y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-3-24-L) no se llegan a superar conversiones mayores del 30%. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente. A 400°C es a la temperatura a la cual se obtienen mejores resultados para todas las muestra, aunque éstos presentan comportamientos muy diferentes. En el caso del material obtenido con un gel más concentrado y menor cantidad de TEAOH ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-24-L) se mantienen conversiones del 100% durante 12 horas y no es hasta las 17 horas de reacción cuando la conversión es menor del 70%. Con las otras muestras ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -120-3-24-L y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-3-24-L) no se llega a obtener el 100 % de conversión, siendo los valores máximos en torno al 80-90%. Sin embargo la velocidad de desactivación de estos materiales es ligeramente más lenta, ya que se mantienen conversiones superiores al 70% durante 16 horas. A 450°C, de nuevo es la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -150-24-L la que presenta mayores valores de conversión, ya que mantiene conversiones cercanas al 100% durante 4 horas, siendo a la sexta hora de reacción menor del 60%. En el caso de las otras dos muestras, la conversión es cercana al 90% durante las tres primeras horas. Pasado este tiempo, comienza a disminuir lentamente, presentando a la sexta hora de reacción valores similares (del 60-50%) que el primer material. Por lo tanto, al igual que ocurría a 400°C, la velocidad de

desactivación de estos últimos catalizadores es más lenta que para el material $\text{Al}(\text{PrO})_3$ -150-24-L.

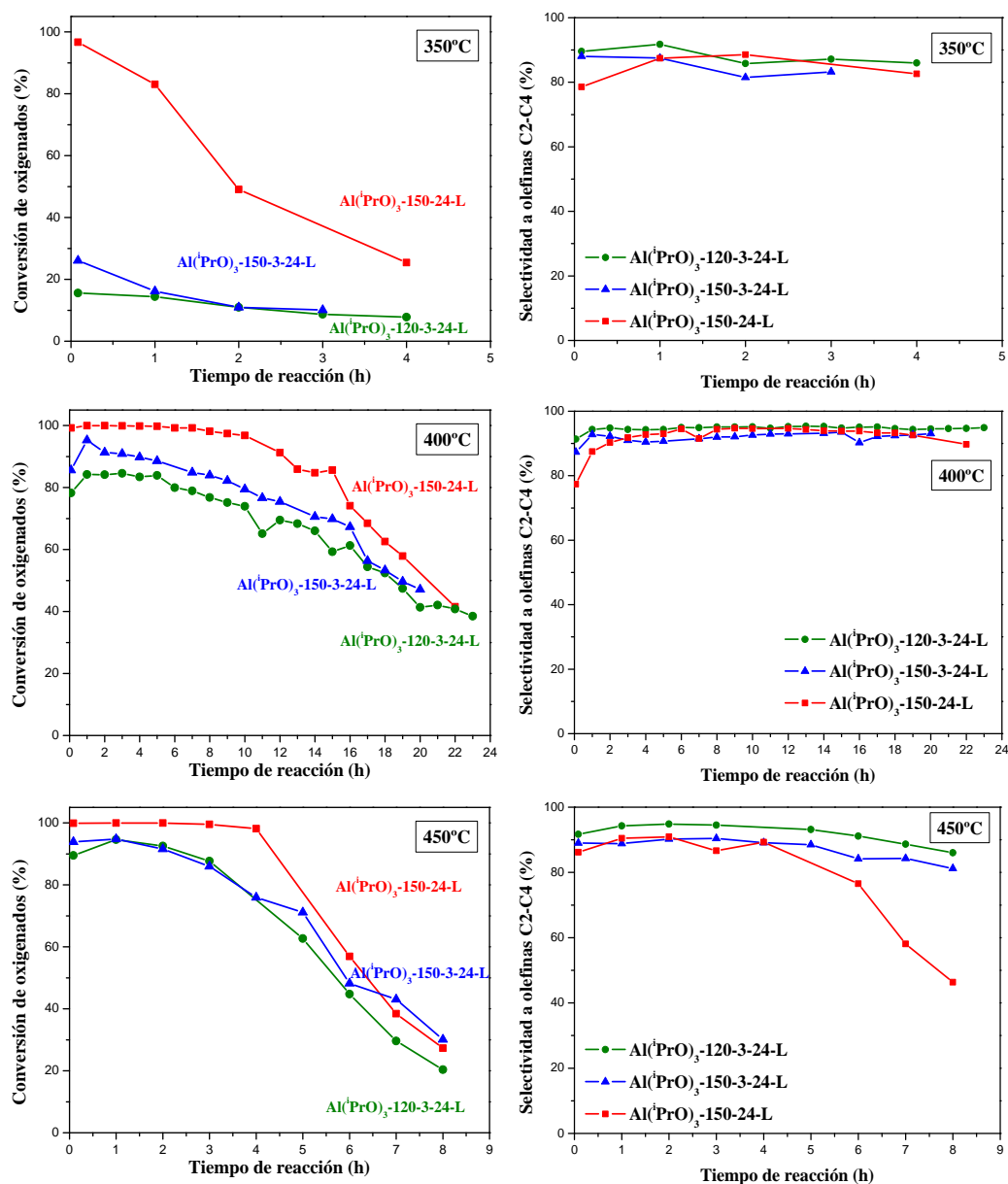


Figura 9.32. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales SAPO-18 obtenidos en este capítulo. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9. Optimización del tamaño de partícula II. Síntesis con alcóxido de aluminio

Como se ha comentado ya varias veces, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión cae drásticamente a tiempos cortos de reacción. A esta temperatura la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$ es la que presenta una mayor estabilidad ya que tiene mayor contenido de silicio y mayor número de centros ácidos fuertes, que son básicamente los responsables de la transformación del DME a olefinas ligeras a bajas temperaturas. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos [14].

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas las muestras (Figura 9.32) ya que se obtienen valores cercanos al 90% durante toda la reacción a las distintas temperaturas, salvo con la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$ con la cual a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a que esta muestra posee más acidez y a elevadas temperaturas se forman importantes cantidades de metano y aromáticos a tiempos largos de reacción.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 9.6 para los distintos catalizadores. Al igual que se observa con los demás catalizadores estudiados, la relación $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-$ (Figura 9.33) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C y de 400 a 450°C.

Se pueden apreciar algunas diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores. La relación $\text{C}_2^-/\text{C}_3^-$ (Figura 9.33) es siempre superior para la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$. Esto se debe a que dicha muestra es la que presenta mayor cantidad de centros ácidos fuertes que favorecen las reacciones de craqueo de compuestos pesados a olefinas más ligeras, produciéndose entonces mayores cantidades de etileno que propileno. En este sentido, con la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$ se obtienen a todas las temperaturas estudiadas mayor cantidad de etileno y menores cantidades de propileno, olefinas C_4^- y compuestos C5-C7 que con las otras dos muestras ($\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-120-3-24-L}$ y $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-24-L}$). Sin embargo, a todas las temperaturas, la cantidad de compuestos aromáticos y metano a tiempos largos de reacción (que es cuando el catalizador ya está desactivado) es mayor para la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$. Este comportamiento se justifica por lo anteriormente expuesto, es decir, esta muestra presenta centros ácidos más fuertes que favorecen las reacciones

secundarias dando lugar a importantes cantidades de compuestos aromáticos y de metano que se obtienen a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga.

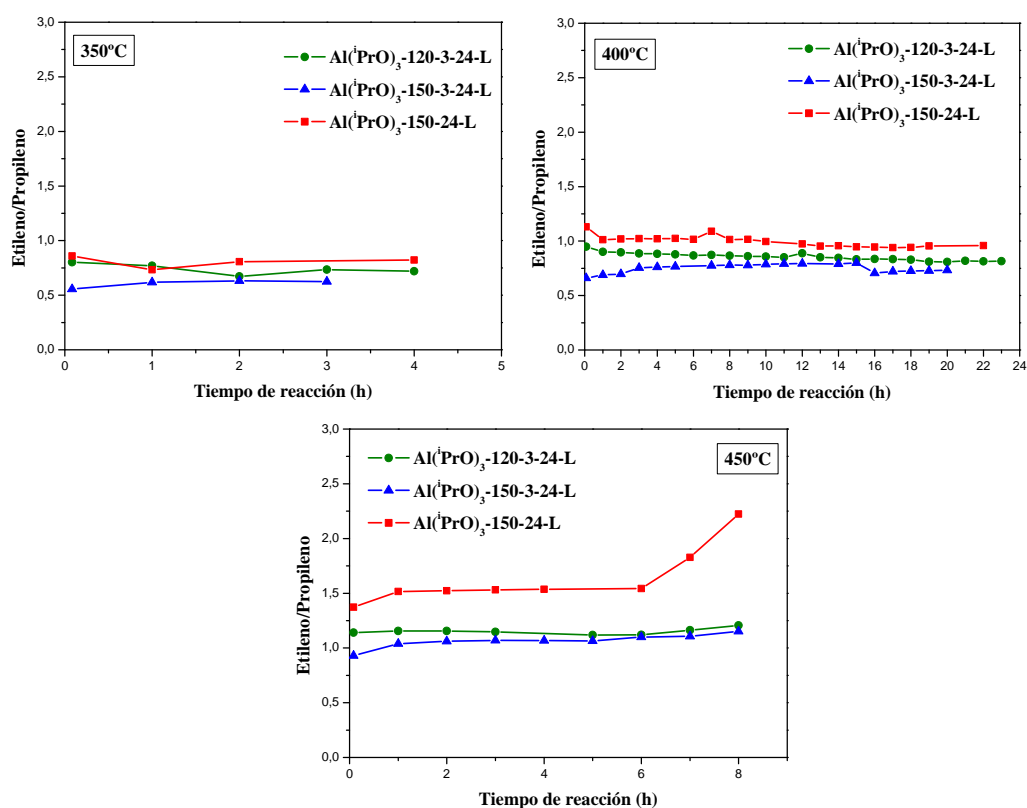


Figura 9.33. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales SAPO-18 obtenidos en este capítulo. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

9.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2494.
- [2] P. Botella, A. Corma, S. Iborra, R. Montón, I. Rodríguez, V.J. Costa, *J. Catal.* 250 (2007) 161.
- [3] H. Heyden, S. Mintova, T. Bein, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2956.
- [4] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [5] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3 (1993).

- [6] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [7] C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6135.
- [8] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731.
- [9] J. W. Beeckman, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 805.
- [10] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 169 (1998) 227.
- [11] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 63.
- [12] D.S. Wragg, D. Akporiaye, H. Fjellvag, *J. Catal.*, 279 (2011) 397.
- [13] D. M. Marcus, W. Song, L.L. Ng, J.F. Haw, *Langmuir*, 18 (2002) 8386.
- [14] B.P.C. Hereijgers, F. Bleken, M.H. Nilsen, S. Svelle, K. Lillerud, M. Björger, B.M. Weckhuyen, Unnie Olsbye, *J. Catal.*, 264 (2009) 77.



**SÍNTESIS
ASISTIDA POR
MICROONDAS**

Capítulo 10

SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

10.1. INTRODUCCIÓN

10.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

10.2.1. MATERIALES SAPO-34 SINTETIZADOS CON TRICLORURO DE ALUMINIO

10.2.1. 1. Síntesis de los materiales microporosos

10.2.1.2. Caracterización de los materiales microporosos

10.2.1.3. Determinación de los mecanismos de sustitución mediante RMN de ^{29}Si

10.2.1.4. Actividad catalítica en el proceso MTO

10.2.1.4.1. Muestras preparadas con ludox

10.2.1.4.2. Muestras preparadas con TEOS

10.2.2. MATERIALES SAPO-34 SINTETIZADOS CON ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO

10.2.2.1. Síntesis de los materiales microporosos

10.2.2.2. Caracterización de los materiales microporosos

10.2.2.3. Actividad catalítica en el proceso MTO

10.2.3. MATERIALES SAPO-18

10.2.3.1. Síntesis de los materiales microporosos

10.2.3.2. Caracterización de los materiales microporosos

10.2.3.3. Actividad catalítica en el proceso MTO

10.3. BIBLIOGRAFÍA

10.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado repetidamente, y se ha observado en capítulos anteriores, hay un creciente interés en la síntesis de tamices moleculares nanocrystalinos debido al hecho de que la reducción del tamaño de partícula de la micra a la escala del nanómetro conduce a cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales. A medida que el tamaño de partícula disminuye, la superficie externa aumenta. Una alta superficie externa reduce el camino de difusión y consecuentemente, mejora el acceso a las cavidades internas características de estos materiales.

En los últimos años se ha publicado que la síntesis hidrotermal asistida por microondas puede convertirse en una alternativa eficiente para sintetizar con rapidez zeolitas, controlando el tamaño de partícula de los cristales [1-5], la pureza de la fase [6] y su morfología [7-10]. Al tratarse de una fuente de energía diferente al calor proporcionado por las estufas, puede cambiar la cinética y la fase que se forma [11], reduciendo en general tiempos de síntesis de varios días a horas [12]. Además, la radiación de microondas resulta muy ventajosa para la síntesis de nanopartículas, ya que el calentamiento por irradiación de microondas facilita un medio de reacción más uniforme sin gradientes térmicos [13].

Sin embargo, hay pocos artículos que hacen referencia a esta técnica como medio de control del tamaño y morfología de los materiales zeolíticos. Además, la síntesis de zeolitas es un proceso complejo en el cual todos los parámetros de síntesis, incluyendo la composición del gel, temperatura, tiempo y naturaleza de los reactivos contribuyen de una manera específica al proceso de cristalización. Los efectos de estas variables siempre actúan de una manera sinérgica.

El objetivo de este capítulo es llevar a cabo la síntesis en microondas de algunas de las muestras sintetizadas en los capítulos anteriores y analizar y estudiar las diferencias entre los materiales sintetizados con ambas fuentes de energía.

10.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para poder llevar a cabo los objetivos propuestos en esta parte del trabajo, se han seleccionado una serie de composiciones realizadas en los capítulos anteriores y se ha llevado a cabo el tratamiento térmico en microondas en lugar de en una estufa. Se llevaron a cabo síntesis con y sin agitación. De esta manera se puede analizar de forma sistemática como influyen estas variables en parámetros como la distribución del silicio en la misma estructura, tamaño de cristal o en su actividad catalítica. Se prepararon los

distintos geles de síntesis según los procedimientos descritos en el capítulo III (Sección 3.2.5.).

Para los geles de síntesis se han seleccionado dos composiciones de entre las descritas en los capítulos 8 y 9 con las cuales se obtuvieron catalizadores que proporcionaron buenos resultados en la reacción MTO.

Los materiales SAPO-34 fueron sintetizados utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como ADE con distintas fuentes de aluminio (tricloruro de aluminio e isopropóxido de aluminio) y silicio (sílice coloidal LUDOX y TEOS), mientras que para preparar el material SAPO-18 se utilizó la N,N-diisopropiletilamina como ADE e hidróxido de aluminio y aerosil como fuentes de aluminio y silicio.

10.2.1. MATERIALES SAPO-34 SINTETIZADOS CON TRICLORURO DE ALUMINIO

Tomando como punto de partida los resultados obtenidos y presentados en el capítulo 8 de esta memoria, se sintetizaron materiales tipo SAPO-34 empleando como fuente de aluminio el AlCl_3 .

10.2.1.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

En este estudio, los materiales SAPO-34 fueron sintetizados con la siguiente composición molar: $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:x\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$ variando la cantidad de silicio, la fuente de silicio, el tiempo de síntesis y la agitación del sistema. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1. Síntesis de SAPO-34. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:x\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$. Las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotermal a 150°C en horno de microondas (“*” indica tratamiento en estufa y “A”, material amorfo).

Muestra	x	Fuente de silicio	Agit	pH gel	pH crist	Tiempo (horas)	Producto	ρ sólido
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-7A	0,6	LUDOX	SI		7,8	7	A	6,5
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-8A	0,6	LUDOX	SI		7,8	8	CHA	7,3
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10A	0,6	LUDOX	SI		7,9	10	CHA	9,0
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-15A	0,6	LUDOX	SI		8,1	15	CHA	7,3
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20A	0,6	LUDOX	SI	8,0	8,2	20	CHA	7,2
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-7SA	0,6	LUDOX	NO		7,9	7	A	7,6
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-8SA	0,6	LUDOX	NO		7,8	8	CHA+ A	6,8
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10SA	0,6	LUDOX	NO		8,0	10	CHA	6,4
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-15SA	0,6	LUDOX	NO		8,1	15	CHA	7,5
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20SA	0,6	LUDOX	NO		8,6	20	CHA	7,4
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-8A	0,8	LUDOX	SI		7,6	8	CHA	7,7
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10A	0,8	LUDOX	SI		7,8	10	CHA	7,4
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-15A	0,8	LUDOX	SI		7,7	15	CHA	6,8
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20A	0,8	LUDOX	SI	8,4	7,8	20	CHA	6,8
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-8SA	0,8	LUDOX	NO		7,5	8	CHA+A	6,7
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10SA	0,8	LUDOX	NO		7,9	10	CHA	8,2
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-15SA	0,8	LUDOX	NO		7,5	15	CHA	6,2
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20SA	0,8	LUDOX	NO		7,9	20	CHA	8,0
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-8A	0,6	TEOS	SI		6,8	8	A	10,2
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-10A	0,6	TEOS	SI		6,6	10	A	10,0
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-15A	0,6	TEOS	SI		7,9	15	CHA+A	7,0
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20A	0,6	TEOS	SI		7,8	20	CHA	6,6
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-8SA	0,6	TEOS	NO	7,9	6,8	8	A	10,2
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-10SA	0,6	TEOS	NO		6,1	10	CHA+A	9,7
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-15SA	0,6	TEOS	NO		7,8	15	CHA	8,0
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20SA	0,6	TEOS	NO		7,9	20	CHA	7,1
S-TEAOH-AlCl ₃ -L *	0,6	LUDOX	NO	8,5	9,3	120 *	CHA	8,2
S-TEAOH-AlCl ₃ -T *	0,6	TEOS	NO	8,5	8,4	120 *	CHA	2,8

10.2.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos se presentan en la Figura 10.1. En el caso de utilizar ludox se observa que la cristalización de la fase CHA es más rápida cuando se introduce agitación al sistema. Se observa que a partir de las 8 horas de tratamiento hidrotermal se empieza a obtener la fase deseada pura con las dos cantidades de silicio utilizadas, como se confirma por la posición e intensidades relativas de cada uno de los picos del difractograma que son las mismas que en la referencia publicada para este tipo de material [14]. A las 10 horas de tratamiento hidrotermal se obtiene la fase CHA muy cristalina. La cristalinidad de la muestra no aumenta más al prolongar más el tiempo con dicho tratamiento. En cambio, al emplear TEOS como fuente de silicio la velocidad de crecimiento de la fase CHA es mayor cuando no se utiliza agitación en el sistema, apareciendo los primeros picos característicos de este material en este caso a 10 horas, mientras que en agitación este tiempo se prolonga hasta las 15 horas. Por lo tanto, la cristalización de la fase CHA al emplear TEOS es ligeramente más lenta que cuando utilizamos ludox, aunque en ambos casos a 20 horas obtenemos materiales totalmente cristalinos de la fase deseada y perfectamente comparables entre sí. En cualquier caso, la velocidad de crecimiento de la fase CHA es mucho mayor al utilizar microondas que empleando el sistema de calefacción convencional ya que para la misma composición de gel se necesitan 5 días para que cristalice la misma fase cuando la síntesis se realiza en la estufa.

Comparando los difractogramas de rayos X (Figura 10.2) de las muestras obtenidas tras 20 horas de cristalización en horno de microondas con los de las muestras preparadas mediante el método convencional (calentamiento en estufa durante 5 días, capítulo 8) se observa que existen algunas diferencias en la anchura e intensidad de los picos. Este hecho sugiere que las muestras pueden presentar un tamaño o morfología de partícula diferente.

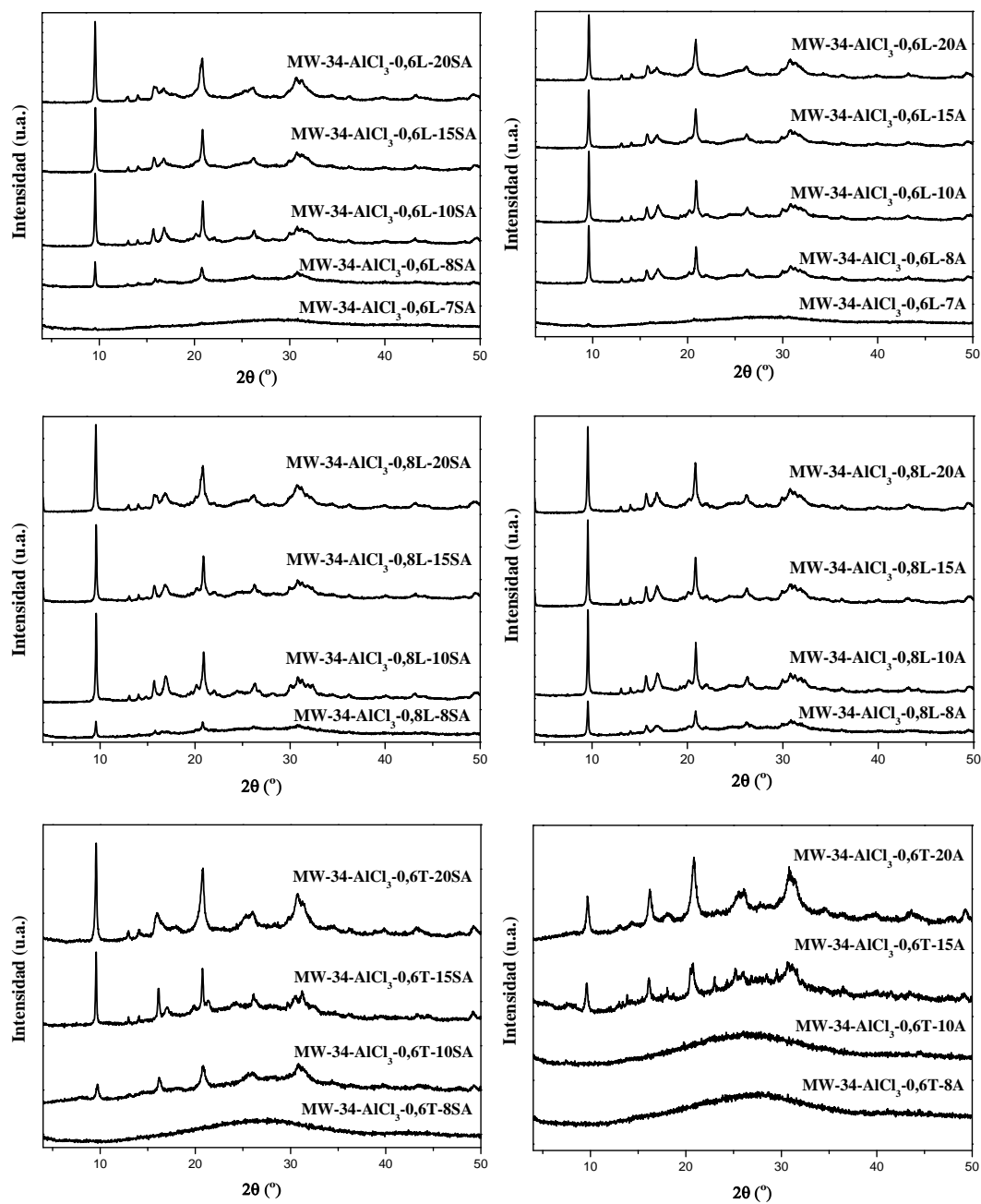


Figura 10.1. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis estudiadas para la obtención de SAPO-34.

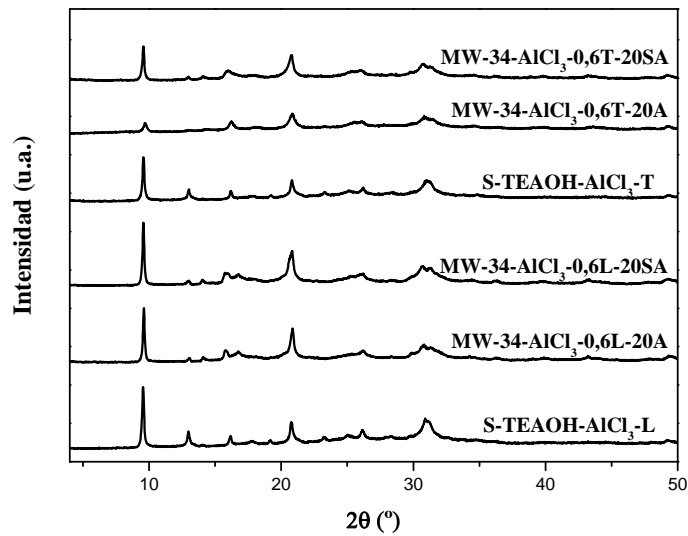


Figura 10.2. Difractogramas de rayos X de algunos materiales SAPO-34 obtenidos.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. En las Figuras 10.3-10.8 se presentan algunas micrografías seleccionadas. En concreto, en las Figuras 10.3 y 10.4 se muestran las micrografías a distintos tiempos de cristalización de los catalizadores preparados con ludox con y sin agitación. En ambos casos se observa que al tiempo de cristalización más bajo, 8 horas, la cristalización no es completa aunque ya se están empezando a formar las placas típicas de este material. Se puede apreciar que a 10 horas la cristalización es completa y la morfología no varía al prolongar más el tratamiento térmico. Tanto con agitación como sin agitación se observa una morfología bastante similar. Las muestras están formadas por placas rectangulares apiladas unas sobre otras. Estas placas tienen un tamaño aproximadamente de unos 100 x 300 nm de longitud y unos 30 nm de grosor. Se puede observar que la morfología obtenida en microondas es diferente a la que se obtuvo en la estufa en el capítulo 8 (Figura 10.5), que corresponde a romboedros de aproximadamente 200 x 300 x 200 nm.

Las muestras sintetizadas en horno de microondas con TEOS presentan una morfología muy diferente entre ellas. En las síntesis sin agitación, se obtienen placas de aproximadamente 500 x 300 nm de longitud y unos 100 nm de espesor (Figura 10.6), mientras que al utilizar agitación se obtienen esferas de unos 100-200 nm de diámetro formadas por agregados más pequeños de forma irregular (Figura 10.7). En este caso también se puede observar que la morfología obtenida en microondas es diferente a la que se obtuvo en estufa en el capítulo 8 (Figura 10.8), que corresponde a romboedros de aproximadamente 200 x 300 x 200 nm.

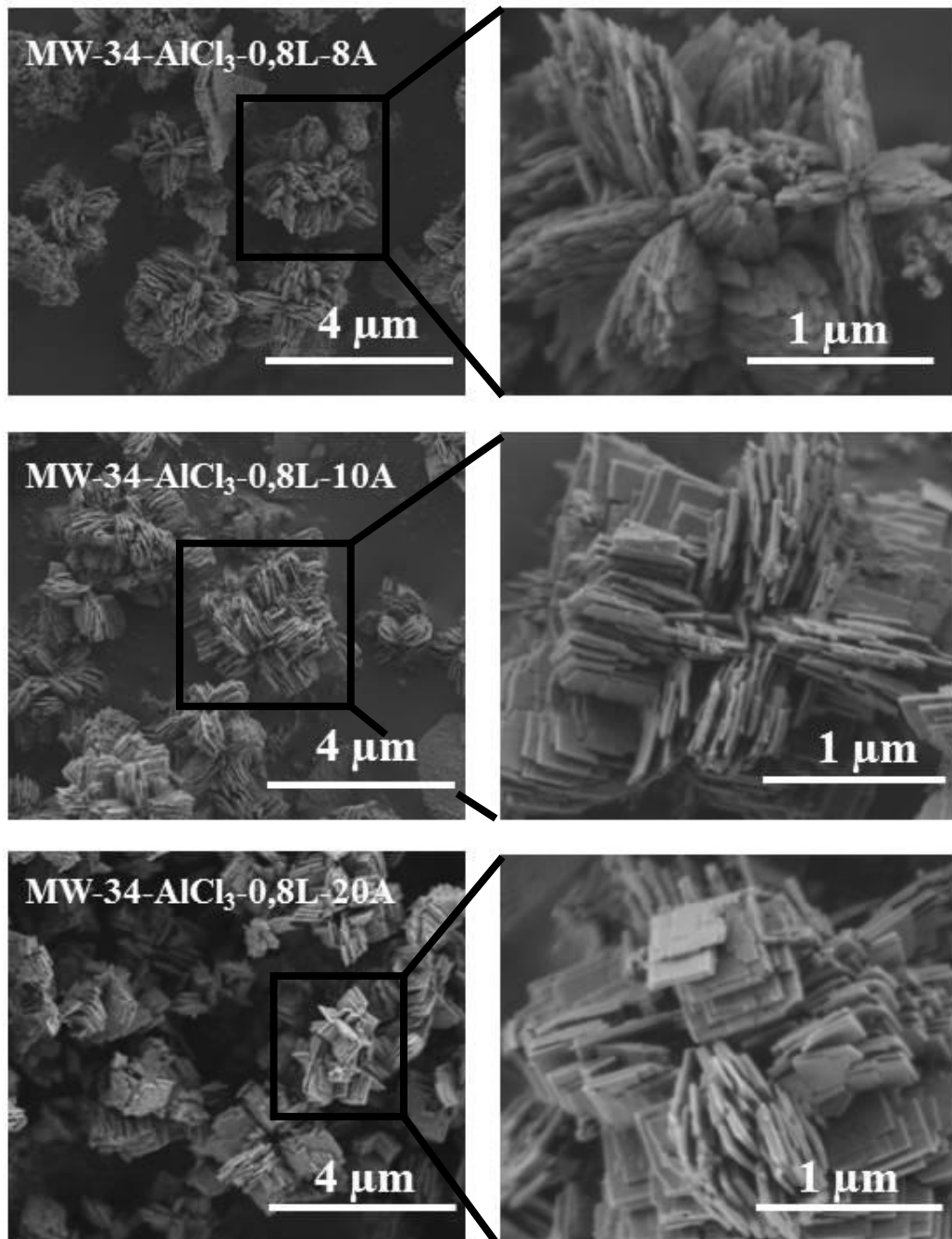


Figura 10.3. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con sílice coloidal, con agitación.

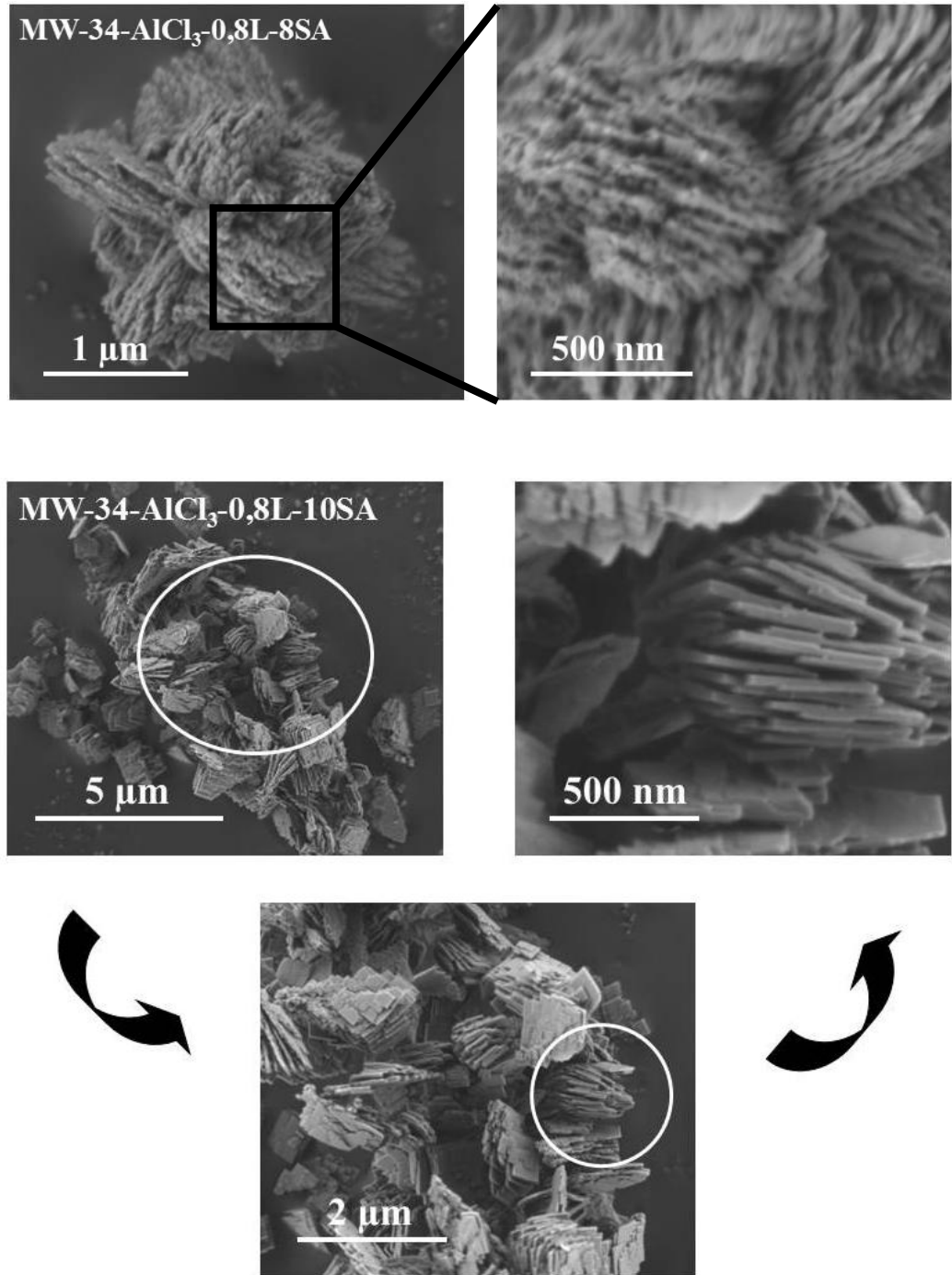


Figura 10.4. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con sílice coloidal sin agitación.

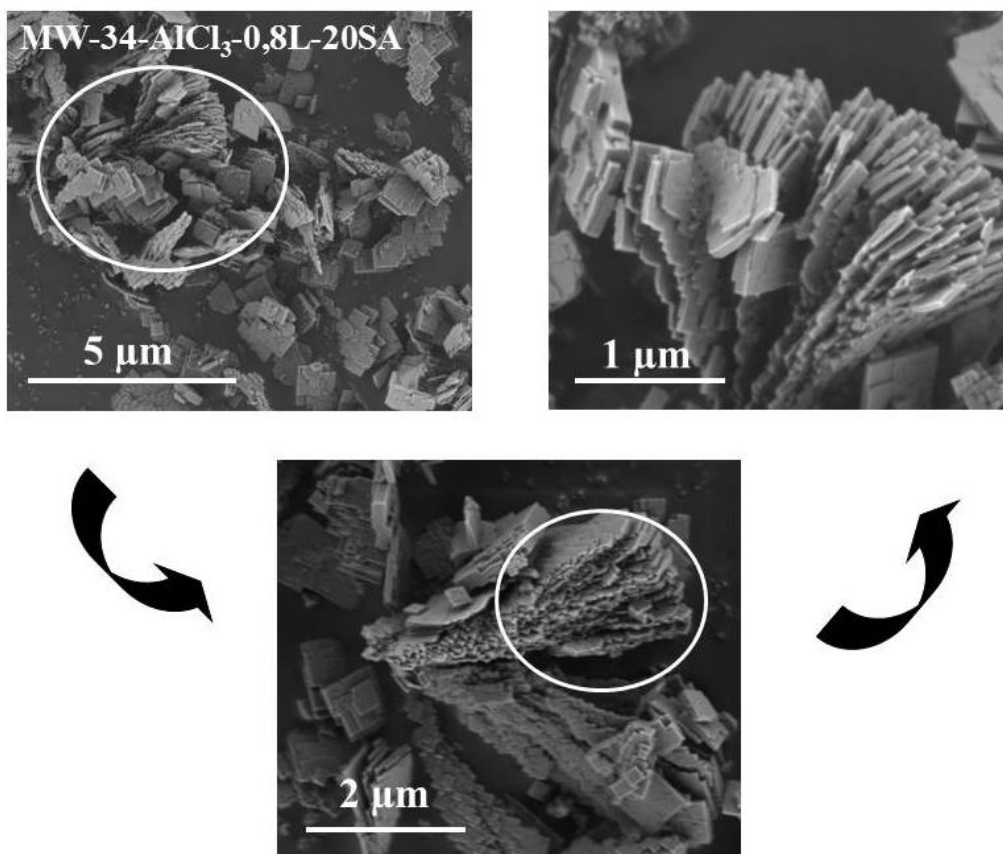


Figura 10.4 (cont). Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con sílice coloidal sin agitación.

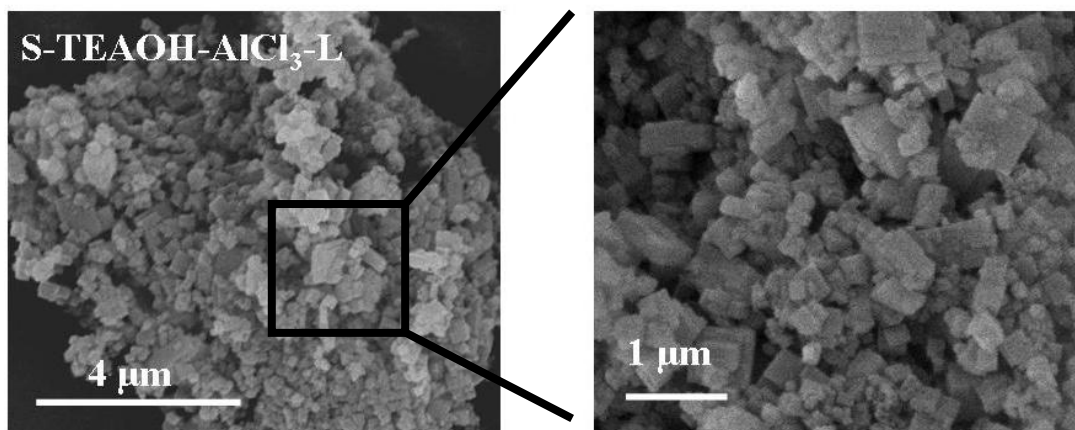


Figura 10.5. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con sílice coloidal en estufa.

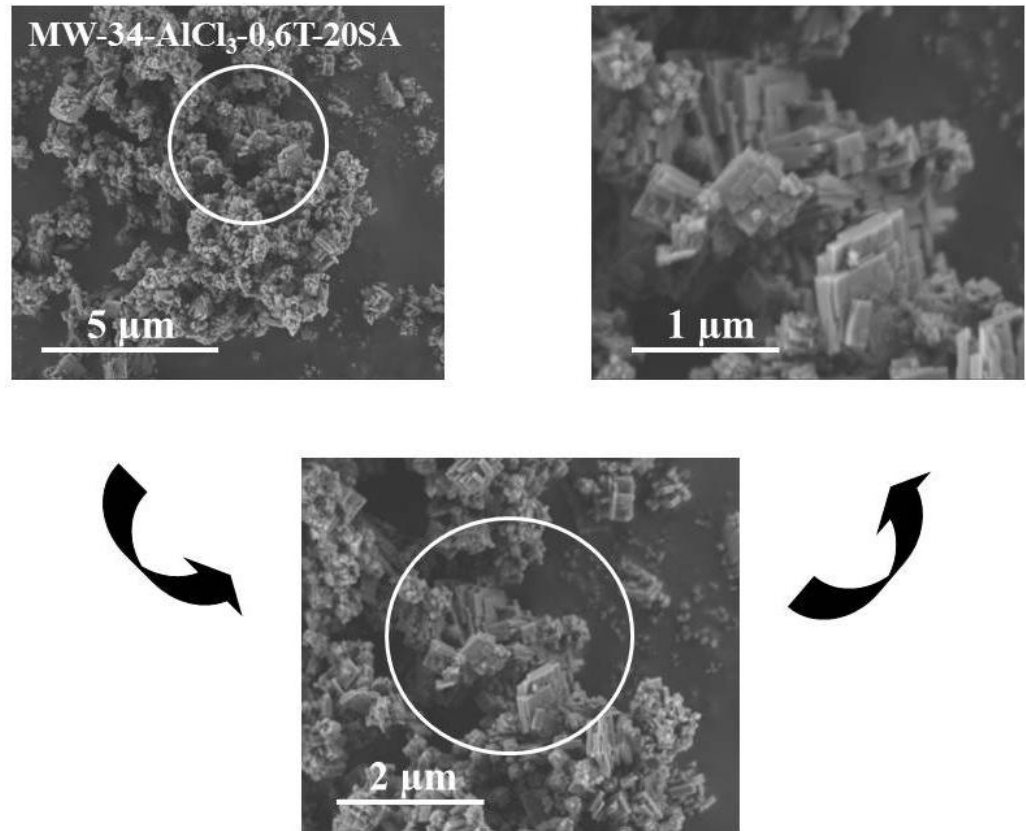


Figura 10.6. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con TEOS sin agitación.

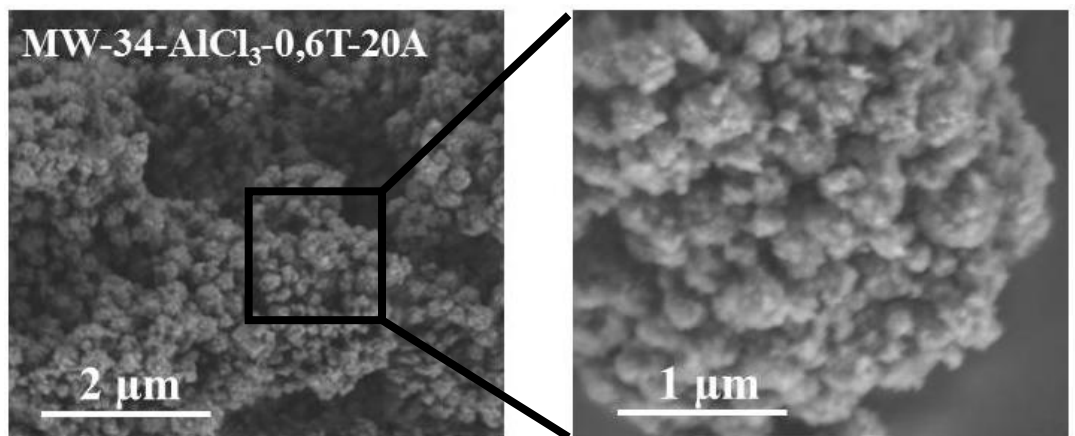


Figura 10.7. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con TEOS, con agitación.

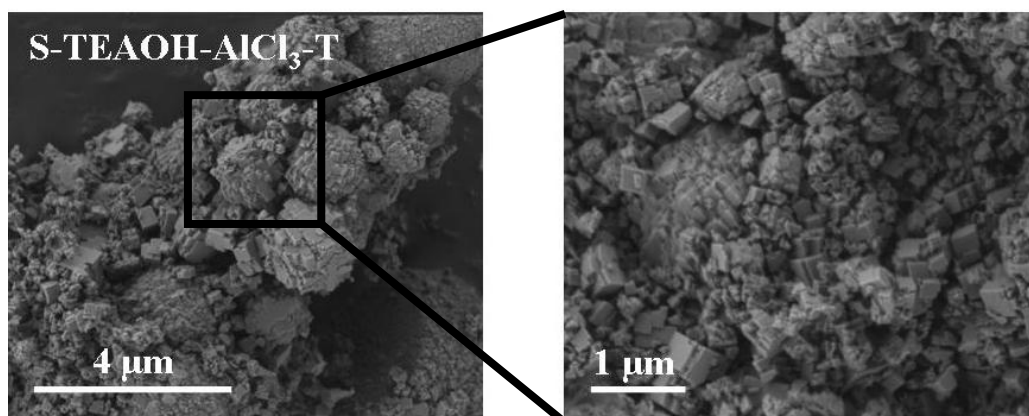


Figura 10.8. Micrograffias SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con TEOS en estufa.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 10.9. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos, pero a diferencia de las muestras preparadas en la estufa en este caso aparece un cuarto paso adicional. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 175°C, es debida a la desorción del agua. Entre 175 y 325°C tiene lugar la pérdida adicional (II), que en las muestras preparadas en la estufa no aparece. Esta pérdida es debida a la descomposición y oxidación del material orgánico, que en este tipo de muestras comienza a menor temperatura. Entre 325-520°C (III), que es cuando tienen lugar la gran pérdida de peso para las muestras preparadas en la estufa, continúa la descomposición del agente director de estructura empleado. Finalmente, la última pérdida de peso (IV), a temperaturas superiores a 520°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34.

Como se acaba de comentar, a partir de las derivadas de los análisis termogravimétricos (DTG) presentadas en la Figura 10.9, se puede observar que la descomposición del orgánico ocluido ocurre de un modo diferente para las muestras preparadas en microondas. Mientras para las dos muestras preparadas en la estufa el proceso de descomposición está asociado a un solo pico centrado en 450°C, para las otras muestras la descomposición ocurre en al menos, dos pasos diferentes, que comienzan en 200°C y terminan en 500°C aproximadamente. El hecho de que la descomposición del orgánico (TEAOH) comience a una temperatura inferior en estas muestras sugiere que parte del TEOH está unido a la red inorgánica mediante enlaces más débiles y entonces es necesario una menor temperatura para su eliminación. Estas diferencias son más notorias en las muestras preparadas con TEOS; ya que estas muestras preparadas en el microondas pierden casi todo el orgánico en torno a 275°C,

mientras que en el caso de las muestras preparadas con ludox la eliminación del orgánico se produce en un intervalo mayor de temperaturas.

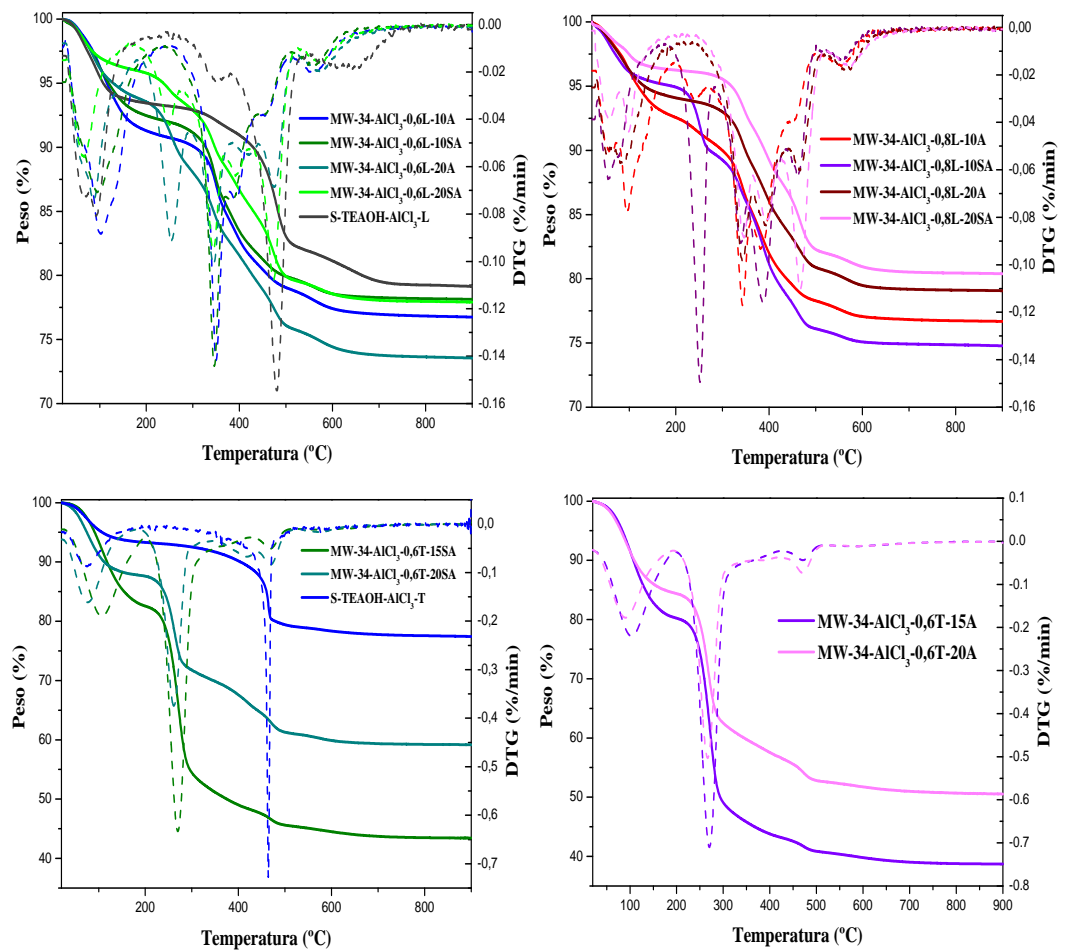


Figura 10.9. Análisis termogravimétrico de las distintas muestras SAPO-34 sin calcinar. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

En la Figura 10.9 y en la Tabla 10.4 se aprecia que los perfiles de ATG de las muestras preparadas con TEOS presentan una gran pérdida de peso en torno a temperaturas de 175-325°C. La pérdida de peso que tiene lugar a esas temperaturas corresponde a agua y TEAOH que se encuentra fisisorbido en la muestra y que por lo tanto se desprende a temperaturas más bajas.

Tabla 10.4. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido orgánico (%)
	I (T < 175°C)	II (175 < T < 325°C)	III (325 < T < 520°C)	IV (T > 520°C)	
MW-34-AICl ₃ -0,6L-10 A	9,25		11,8	2,19	13,99
MW-34-AICl ₃ -0,6L-20 A	6,21	5,66	12,28	2,24	20,18
MW-34-AICl ₃ -0,6L-10SA	7,91		12,21	1,71	13,92
MW-34-AICl ₃ -0,6L-20SA	3,97	2,50	13,95	1,64	18,09
MW-34-AICl ₃ -0,8L-10 A	7,13	1,84	12,46	1,58	15,88
MW-34-AICl ₃ -0,8L-20 A	5,80		13,13	1,65	14,78
MW-34-AICl ₃ -0,8L-10SA	4,90	5,44	13,54	1,30	20,28
MW-34-AICl ₃ -0,8L-20SA	3,81		14,16	1,60	15,76
MW-34-AICl ₃ -0,6T-15 A	19,94	33,61	5,98	2,00	35,61
MW-34-AICl ₃ -0,6T-20 A	15,55	25,11	6,71	2,05	33,87
MW-34-AICl ₃ -0,6T-15SA	17,46	32,16	4,84	2,01	34,17
MW-34-AICl ₃ -0,6T-20SA	12,25	16,99	9,8	1,78	28,57
S-TEAOH-AICl ₃ -L	6,41		11,46	2,82	14,28
S-TEAOH-AICl ₃ -T	6,74		14,36	1,45	15,82

Por otra parte, si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tabla 10.5), se observa la misma tendencia. El análisis químico elemental de los sólidos SAPO-34 sintetizados confirma que el ADE utilizado (TEAOH) es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorpora íntegramente en el interior de los canales del SAPO-34, ya que las relaciones C/N para todas las muestras son bastante próximas a la de la molécula en estado libre.

A partir de los resultados del análisis elemental, presentados en la Tabla 10.5, es posible calcular el empaquetamiento de la molécula de ADE en el interior de la estructura CHA. Para todas las muestras preparadas con sílice coloidal se observa la incorporación de una molécula de ADE por celda unidad, que es lo esperado para esta estructura con este ADE. Sin embargo, las muestras sintetizadas con TEOS incorporan 2 y 3 moléculas de ADE por caja, un resultado que no es lógico ya que no cabe más de una molécula de TEA⁺ en la caja de la chabacita. Este resultado tan alto puede ser debido a que estas muestras deben contener gran cantidad de ADE fisisorbido, y por lo tanto éste no se encuentra en el interior de la caja, sino en la superficie externa, entre cristales.

Tabla 10.5. Análisis químico elemental de las distintas muestras SAPO-34.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10A	7,96	2,83	1,17	7,93	8	11,96	0,79
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20A	12,23	3,51	1,79	7,99	8	17,53	1,27
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10SA	8,54	2,86	1,25	7,98	8	12,65	0,83
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20SA	11,24	3,00	1,65	7,97	8	15,89	1,10
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10A	9,17	2,99	1,34	8,01	8	13,50	0,91
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20A	8,95	2,79	1,31	7,97	8	13,05	0,86
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10SA	12,55	3,33	1,82	8,01	8	17,70	1,27
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20SA	10,14	2,71	1,48	8,02	8	14,33	0,96
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20A	20,69	5,94	2,99	8,08	8	29,61	3,09
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20SA	17,65	4,85	2,57	8,03	8	25,06	2,27
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	9,89	2,84	1,59	7,26	8	14,32	1,07
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	10,09	2,93	1,61	7,31	8	14,63	1,06

Para poder evaluar la acidez y la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los demás materiales descritos anteriormente, las muestras se calcinaron a 550°C. En la Figura 10.10 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcinar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque en algunos casos se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, la estructura del SAPO-34 resiste el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 10.11). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras y únicamente se observa una importante pérdida de peso, del orden del 20%, alrededor de 100°C, debida a la eliminación de agua adsorbida. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red, con pérdida de agua por condensación de grupos -OH, típica de este tipo de materiales.

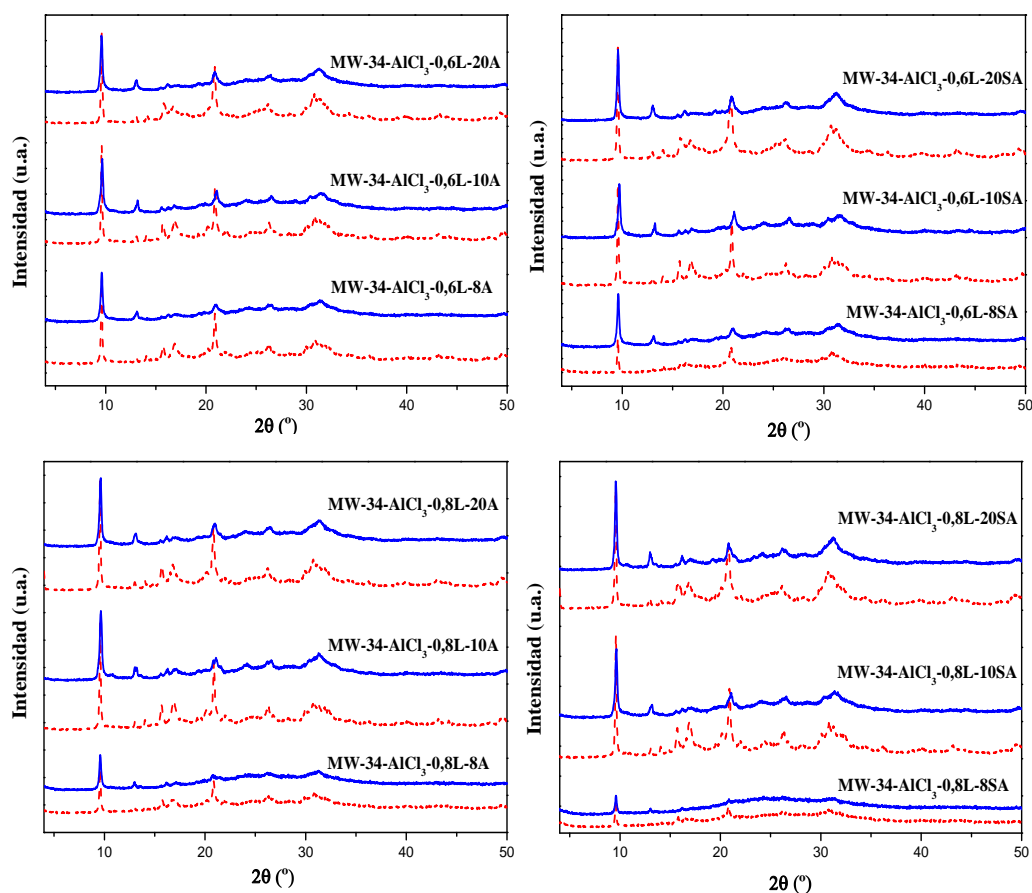


Figura 10.10. Difractogramas de rayos X de muestras SAPO-34 antes (línea discontinua) y después de calcar (línea continua).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 10.12) [15]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 10.6. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se observa que todas las muestras preparadas en microondas tienen valores de áreas superficiales bastante inferiores a las muestras preparadas en la estufa. Esta disminución del área es sobre todo del área microporosa, ya que el área no microporosa presenta valores similares o ligeramente superiores siendo por lo tanto la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ inferior para las muestras preparadas en el microondas. Se puede apreciar que las muestras preparadas con agitación y sin agitación no siguen la misma tendencia. En las muestras sintetizadas con

agitación se produce una disminución del área BET al aumentar el tiempo de síntesis. Esto se traduce en un aumento en la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$. Sin embargo, en las muestras preparadas sin agitación tiene lugar un aumento del área BET al aumentar el tiempo de síntesis. Este aumento es debido en gran medida a un aumento sustancial del área microporosa, mientras que el área no microporosa disminuye. Por lo tanto, en este caso, la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ también aumenta considerablemente.

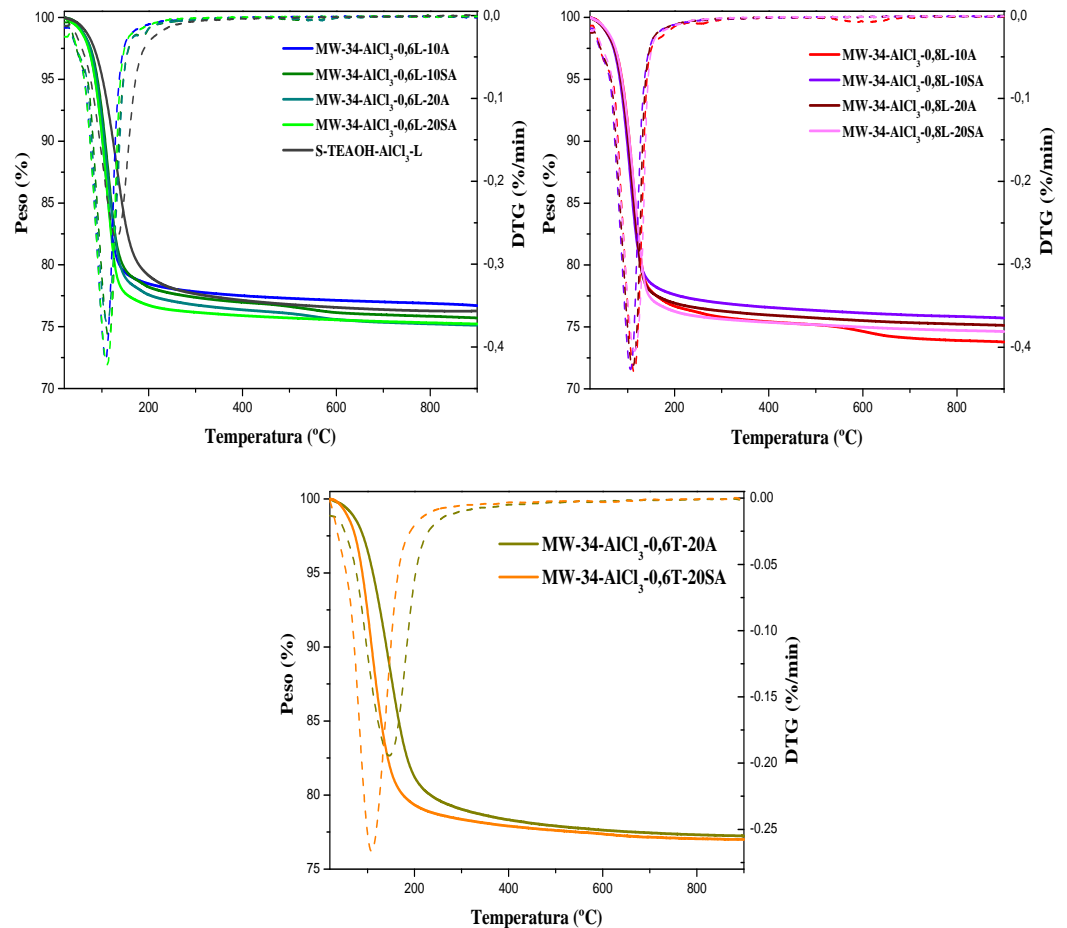


Figura 10.11. Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-34 calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Tabla 10.6. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10A	427	319	109	0,38	0,13	0,25	0,34
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20A	339	295	44	0,28	0,12	0,16	0,43
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10SA	376	305	70	0,33	0,13	0,20	0,39
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20SA	482	448	33	0,35	0,19	0,16	0,54
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10A	501	444	57	0,37	0,18	0,19	0,49
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20A	487	428	59	0,36	0,17	0,19	0,47
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10SA	396	300	96	0,34	0,12	0,22	0,35
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20SA	523	487	35	0,34	0,20	0,14	0,59
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20A	176	125	51	0,19	0,05	0,14	0,26
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-10SA	375	260	114	0,67	0,11	0,56	0,16
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20SA	418	342	76	0,33	0,14	0,19	0,42
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	619	588	31	0,42	0,25	0,17	0,60
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	633	558	76	0,59	0,23	0,60	0,39

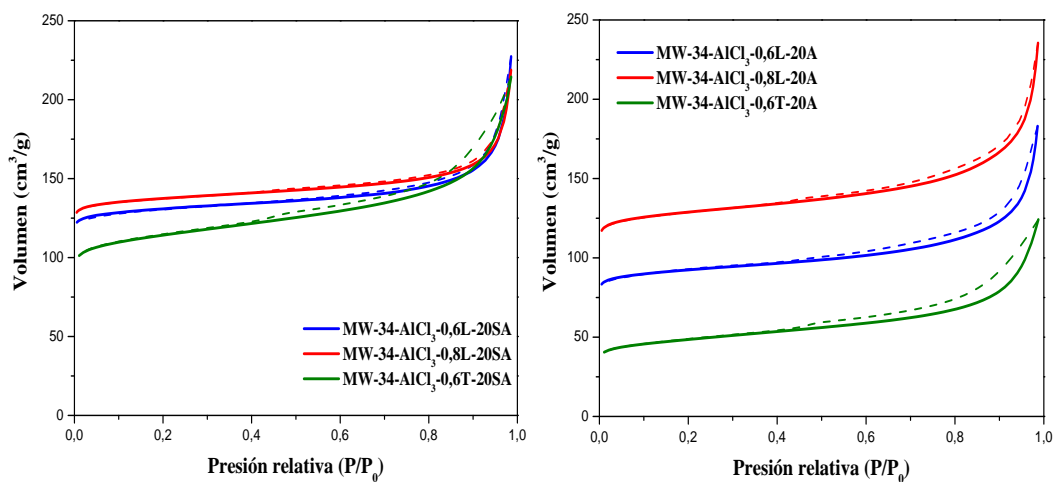


Figura 10.12. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO-34 se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 10.7. En todas las muestras preparadas en el horno de microondas se obtienen relaciones Si/(Al+P) bastante inferiores a la del gel de partida. Ni siquiera aumentando la proporción de silicio en el gel de 0,6 a 0,8 SiO₂/Al₂O₃ se obtiene una cantidad de silicio parecida a la de las muestras preparadas en la estufa. Por lo tanto, la incorporación de silicio es mucho menor en las muestras sintetizadas en el horno de microondas que en las muestras preparadas en la estufa. Cabe destacar que en el caso de las muestras preparadas con TEOS la incorporación de silicio es mayor que en las muestras sintetizadas con LUDOX, aunque siempre menor que en las muestras preparadas en la estufa.

Tabla 10.7. Análisis elemental de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10A	Si _{0,06} Al _{0,48} P _{0,46} O ₂	0,15	0,06	0,46
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20A	Si _{0,05} Al _{0,50} P _{0,45} O ₂	0,15	0,05	0,38
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-10SA	Si _{0,05} Al _{0,48} P _{0,47} O ₂	0,15	0,05	0,38
MW-34-AlCl ₃ -0,6L-20SA	Si _{0,05} Al _{0,50} P _{0,45} O ₂	0,15	0,06	0,38
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10A	Si _{0,07} Al _{0,48} P _{0,45} O ₂	0,20	0,07	0,54
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20A	Si _{0,05} Al _{0,50} P _{0,45} O ₂	0,20	0,05	0,38
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-10SA	Si _{0,09} Al _{0,46} P _{0,45} O ₂	0,20	0,09	0,69
MW-34-AlCl ₃ -0,8L-20SA	Si _{0,07} Al _{0,49} P _{0,44} O ₂	0,20	0,07	0,54
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-10A	Si _{0,10} Al _{0,50} P _{0,40} O ₂	0,15	0,11	0,77
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20A	Si _{0,07} Al _{0,51} P _{0,42} O ₂	0,15	0,08	0,54
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-10SA	Si _{0,10} Al _{0,50} P _{0,40} O ₂	0,15	0,11	0,77
MW-34-AlCl ₃ -0,6T-20SA	Si _{0,08} Al _{0,50} P _{0,42} O ₂	0,15	0,09	0,61
S-TEAOH-AlCl ₃ -L	Si _{0,13} Al _{0,48} P _{0,39} O ₂	0,15	0,15	1,00
S-TEAOH-AlCl ₃ -T	Si _{0,13} Al _{0,40} P _{0,47} O ₂	0,15	0,15	1,00

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{productos}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

10.2.1.3. DETERMINACIÓN DE LOS MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN MEDIANTE RMN DE ^{29}Si

Se realizaron análisis de resonancia Magnética Nuclear de silicio ^{29}Si -CP/MAS-RMN de algunas muestras calcinadas para conocer la distribución de los átomos de Si en su estructura.

En la Figura 10.13 se han representado los espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN de las muestras preparadas con ludox en horno de microondas sin agitación. En las muestras S-TEAOH- AlCl_3 -L y MW-34- AlCl_3 -0,8-20SA se observa una sola banda ancha centrada en -87 ppm, atribuida a entornos Si(4Al), lo que indica que los átomos de Si están en posiciones de fósforo, aunque la banda presenta cierta asimetría, mostrando una pequeña contribución a valores de campo más altos, que sugiere la presencia de algunos entornos Si(nAl) con n inferior a 4. Por lo tanto, en estas muestras se produce la sustitución de silicio mayoritariamente a través del mecanismo SM2 [16]. Este tipo de mecanismo da lugar a Si rodeado por cuatro átomos de Al en la segunda esfera de coordinación, creando una carga negativa por cada átomo de Si en la red, que en este caso va a ser compensada por la carga positiva de las moléculas orgánicas ocluidas dentro de la estructura microporosa original y por protones tras la calcinación de la muestra. Sin embargo, en el caso de las muestras MW-34- AlCl_3 -0,8-8SA y MW-34- AlCl_3 -0,8-10SA, además de esta banda centrada a -89 ppm, se pueden observar otras señales a -94, -99, -105 y -110 ppm, que corresponden a Si(3Al), Si(2Al), Si(Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que, en estos casos, la incorporación de silicio a la red se produce por la combinación de los dos mecanismos: el SM2, ya mencionado, y el SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si).

Se obtienen resultados muy diferentes con las tres muestras preparadas en microondas. En la muestra MW-34- AlCl_3 -0,8-8SA (8 horas de tratamiento térmico) se obtienen una señal de gran intensidad a -110 ppm, que corresponde a la presencia de entornos Si(0Al), indicando la formación de las denominadas “islas de silicio”, aunque teniendo en cuenta que esta muestra también contiene algo de amorfo, podría ser que parte de esta señal se deba a sílice amorfa. Según aumenta el tiempo de síntesis, esta señal disminuye en intensidad hasta ser prácticamente despreciable en la muestra MW-34- AlCl_3 -0,8-20SA (20 horas de tratamiento térmico). Las muestras MW-34- AlCl_3 -0,8-8SA y MW-34- AlCl_3 -0,8-10SA también poseen una componente importante a -105 y -99 ppm que corresponden a los entornos Si(1Al) y Si(2Al), respectivamente, mientras que a -87 ppm (correspondiente a los entornos Si(4Al)) la muestra MW-34- AlCl_3 -0,8-8SA presenta una intensidad nula y se observa sólo una pequeña contribución para la muestra MW-34- AlCl_3 -0,8-10SA. Por lo tanto, a tiempos cortos de cristalización predominan los entornos de silicio Si(nAl) con valores de “n” bajos, debido a que la

incorporación del silicio a la red tiene lugar mediante una combinación de los mecanismos SM2 y SM3. A medida que aumenta el tiempo de cristalización va disminuyendo la proporción de silicio en estos entornos y el silicio se va incorporando también en posiciones Si(4Al), de forma que, en la muestra obtenida a 20 horas de cristalización, casi todo el silicio se ha incorporado a la red mediante el mecanismo SM2 dando lugar a un espectro de ^{29}Si RMN con una sola banda centrada a -87 ppm que corresponde con los entornos Si(4Al).

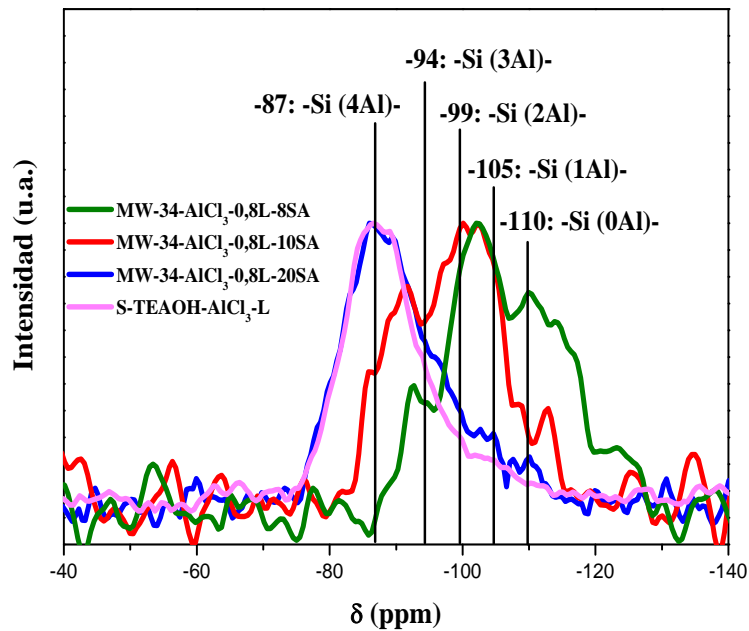


Figura 10.13. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-34 calcinadas preparadas con ludox sin agitación.

La fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si(4Al)) y la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ [17]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 10.13, cabría esperar que los materiales obtenidos posean una concentración de centros ácidos mayor a medida que aumenta el tiempo de cristalización, pero con fuerza ácida progresivamente menor.

En la Figura 10.14 se comparan dos muestras con similar composición obtenidas en horno de microondas con y sin agitación. Se obtienen dos espectros bastante parecidos salvo que el espectro de la muestra preparada con agitación está un poco más desplazado hacia campos más bajos comparado con la muestra sin agitación. Esto es indicativo de que la muestra preparada bajo agitación presenta una proporción

ligeramente mayor de entornos Si(nAl) con $n < 4$ y, por lo tanto, cabría esperar que ésta muestra presente centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que la muestra obtenida sin agitación (MW-34-AlCl₃-0,8-20SA).

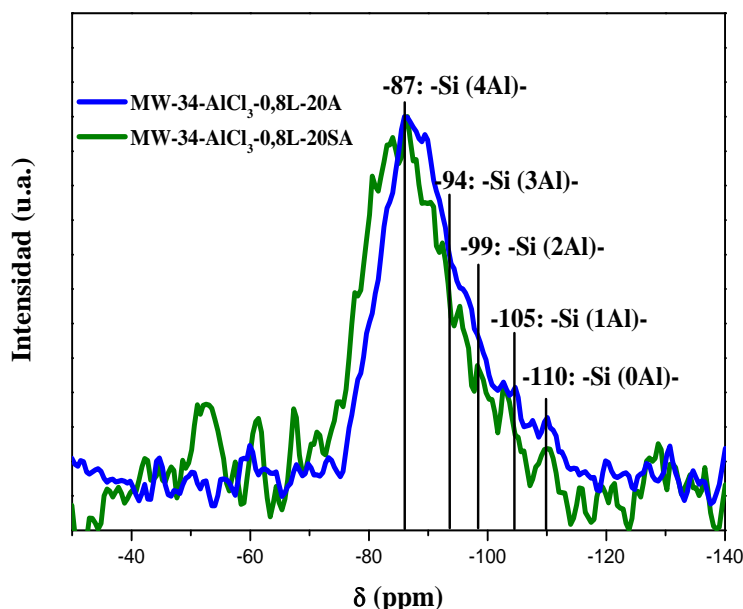


Figura 10.14. Espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN de muestras SAPO-34 calcinadas preparadas con sílice coloidal con y sin agitación.

En la Figura 10.15 se comparan dos muestras obtenidas a partir de geles de la misma composición pero con diferente fuente de silicio, sintetizadas en horno de microondas sin agitación, que poseen similar proporción de Si en la red. En la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA (preparada con ludox) se observa una banda ancha centrada en -87 ppm, atribuida a entornos Si(4Al), lo que indica que los átomos de Si están en posiciones de fósforo, aunque la banda presenta cierta asimetría, mostrando una pequeña contribución a valores de campo más altos, que sugiere la presencia de algunos entornos Si(nAl) con n inferior a 4. En la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA (preparada con TEOS), la proporción de silicio en estos entornos parece ligeramente mayor, especialmente la de los entornos Si(0Al), como indica la mayor intensidad de la banda a -110 ppm, lo que indica que esta muestra posee mayor proporción de silicio formando las denominadas “islas de silicio”. Como se acaba de comentar anteriormente, la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados (Si(4Al)) y la fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, Si(OAl) _{n} (OSi)_{4- n} [17]. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 10.15, cabría

esperar que la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA presente centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA.

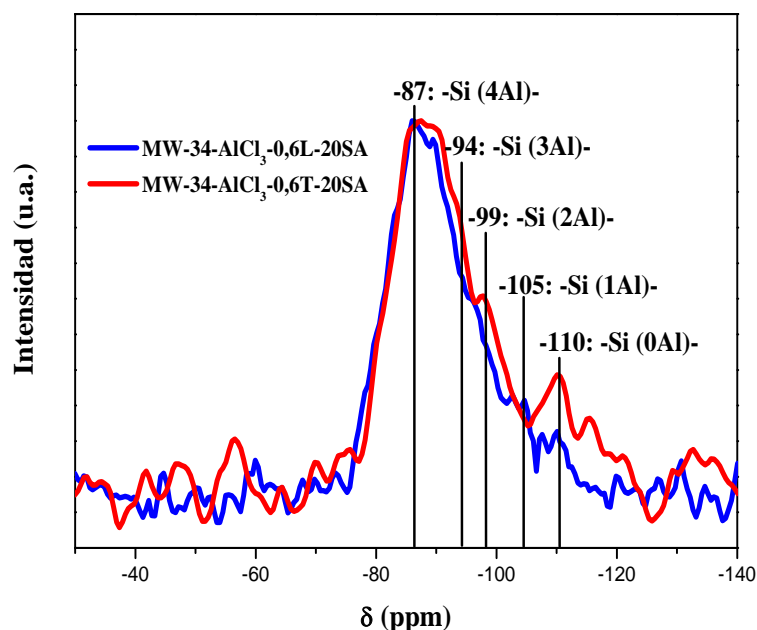


Figura 10.15. Espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN de muestras SAPO-34 calcinadas preparadas con sílice coloidal y TEOS sin agitación.

10.2.1.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se ha estudiado el comportamiento catalítico en la reacción MTO de los materiales sintetizados en horno de microondas. Al igual que en los capítulos anteriores se llevaron a cabo test catalíticos empleando una velocidad espacial (WHSV) de 1,2 h⁻¹ a diferentes temperaturas.

A) MUESTRAS PREPARADAS CON LUDOX

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de 1,2 h⁻¹ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C₂⁻-C₄⁻) para los materiales SAPO-34 preparados con ludox con una composición de gel 1Al₂O₃:1P₂O₅:0,8SiO₂:6TEAOH:110H₂O se presentan en la Figura 10.16. Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a

350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante tres horas en el mejor caso. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente y se obtienen mejores resultados. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C manteniendo la conversión por encima del 80% para el mejor catalizador durante 18 horas a 400°C y 9 horas a 450°C.

Se observa claramente que a todas las temperaturas el comportamiento catalítico depende en gran medida del tiempo de síntesis de los catalizadores. Por una parte, como se ha comentado anteriormente a través de los patrones de rayos X, las muestras a 8 horas son menos cristalinas, con picos de la fase CHA menos intensos y mostrando cierta proporción de fase amorfa. Por otra parte, el RMN de Si a 8 horas muestra que el Si está principalmente en entornos Si(nAl) con $n < 4$, de manera que tendrán baja concentración de centros ácidos, que mayoritariamente serán de fuerza relativamente alta. Debido a ambos factores, la estabilidad de las muestras preparadas a 8 horas (MW-34-AlCl₃-0,8L-8A y MW-34-AlCl₃-0,8L-8SA) es bastante inferior a las otras muestras.

Entre las muestras preparadas a 10 y 20 horas de cristalización la diferencia en estabilidad en el proceso MTO no es tan notoria aunque siempre se obtienen mejores resultados con las muestras de mayor tiempo de cristalización. Conforme aumenta el tiempo de cristalización, va aumentando la dispersión del Si (va aumentando la proporción de Si aislados y disminuyendo los Si(nAl) con $n < 4$) y, por lo tanto, debe de ir aumentando el número total de centros ácidos, pero aumentando la cantidad de los más débiles y disminuyendo la de los más fuertes. Como ya se ha discutido en capítulos anteriores, mayor cantidad de centros ácidos más débiles conduce a mayor estabilidad (a T suficientemente elevada, 400 y 450°C, como para que los centros más débiles sean activos). Los resultados indican que es más favorable tener el Si más disperso y por eso las muestras preparadas a 20 horas son las que presentan mayor estabilidad en el proceso MTO. Entre las dos muestras preparadas a 20 horas, se obtienen siempre mejores resultados con la muestra preparada sin agitación. Así por ejemplo, a 400°C con la muestra MW-34-AlCl₃-0,8L-20 A se mantienen valores de conversión superiores al 80% durante 17 horas y 18 horas para la muestra MW-34-AlCl₃-0,8L-20SA (sin agitación). Esta ligera mejoría en la estabilidad se debe a la mayor área superficial que posee la muestra MW-34-AlCl₃-0,8L-20SA, y por lo tanto facilita la accesibilidad a los centros activos [18].

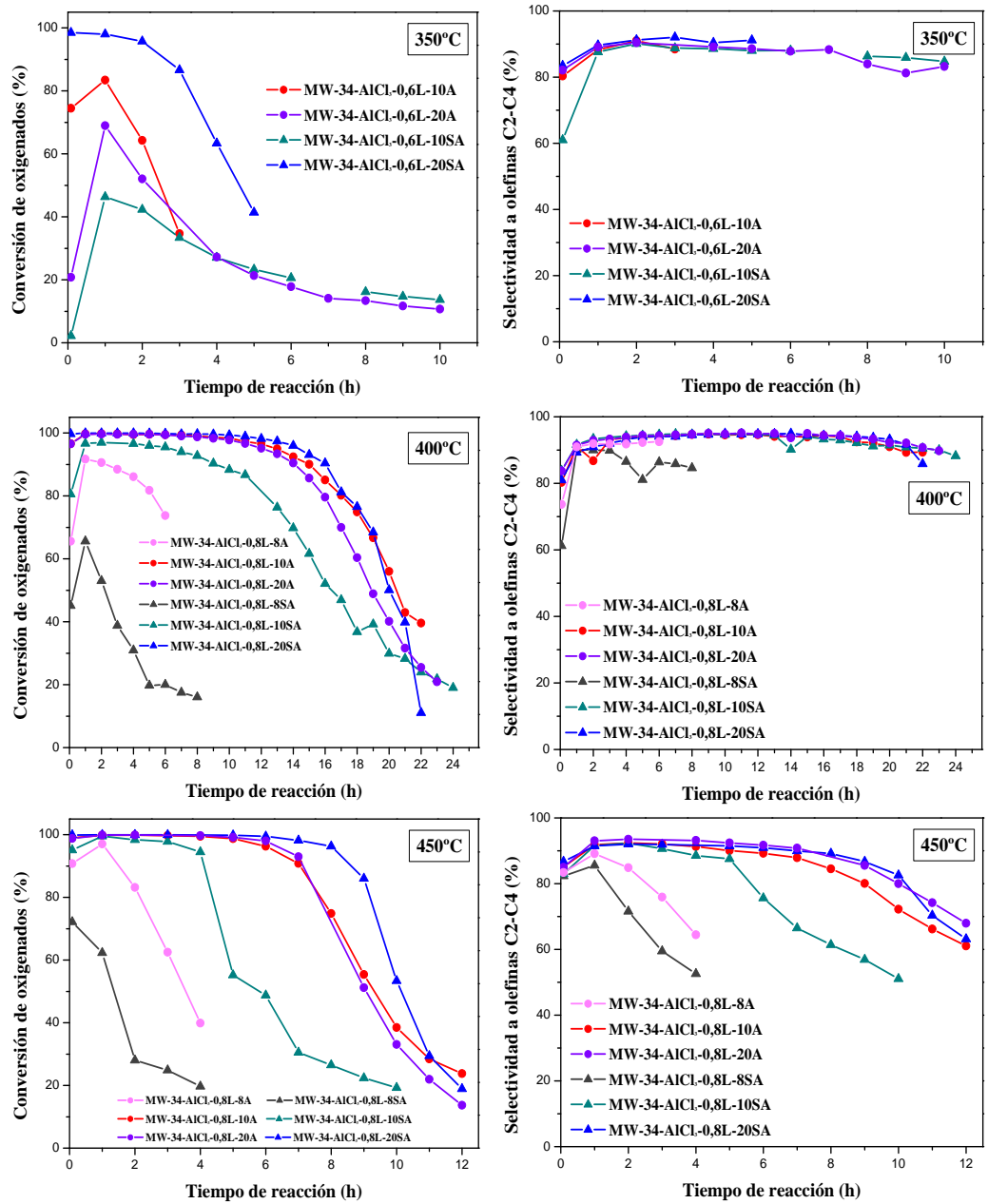


Figura 10.16. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados con sílice coloidal a partir de geles de composición: $1\text{Al}_2\text{O}_3; 1\text{P}_2\text{O}_5; 0,8\text{SiO}_2; 6\text{TEAOH}; 110\text{H}_2\text{O}$. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas muestras cuando mantienen conversiones similares (Figura 10.16). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. A 350 y 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 80%) durante todo el proceso de reacción mientras que a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos [19] a estas temperaturas, que produce que a tiempos largos de reacción se formen importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C)

La relación C_2^-/C_3^- (Figura 10.17) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C (de 0,75 a 0,90) y de 400 a 450°C (de 0,90 a 1,25-1,5). Este incremento de la relación C_2^-/C_3^- es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [20, 21]. A 350°C se observa que la relación C_2^-/C_3^- es prácticamente la misma para todas las muestras. Sin embargo, a 400 y 450°C en las muestras preparadas sin agitación se observa que esta relación aumenta a medida que aumenta el tiempo del tratamiento de síntesis. Esto es debido a que estas muestras presentan una acidez bastante diferente como se dedujo a a partir de los espectros de RMN de ^{29}Si . Esta es la razón por la cual con la muestra MW-34- AlCl_3 -0,6L-20SA se obtiene mayor cantidad de etileno y menor cantidad de propileno, olefinas C_4^- y compuestos C5-C7 que con las otras muestras a 400 y 450°C.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en los Anexos 10.4, 10.5 y 10.6 para los distintos catalizadores. Al igual que con las muestras anteriores, se produce un aumento de la selectividad a metano a 450°C con el tiempo de reacción con todas las muestras, debido al craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior. También se observa que a esta temperatura la cantidad de compuestos pesados y aromáticos es elevada. Esto es debido a que a estas temperaturas se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a estos compuestos y a depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos [22].

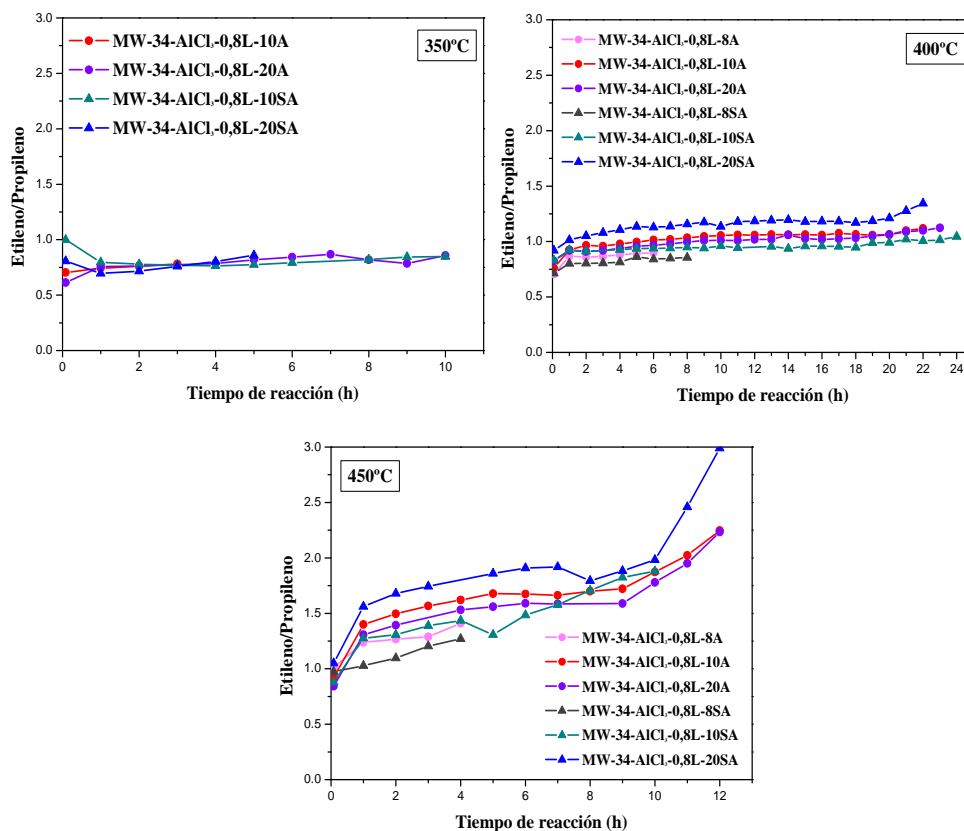


Figura 10.17. Relación Etileno/Propileno a diferentes temperaturas para materiales preparados con sílice coloidal a partir de geles de composición: $\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,8\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

Al igual que con los materiales anteriores, se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores preparados con menor contenido de silicio a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta ($\text{C}_2^- - \text{C}_4^-$) para los materiales SAPO-34 preparados con ludox con una composición de gel $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$ se presentan en la Figura 10.18. De la misma manera que con las muestras preparadas con menor contenido de silicio se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada, obteniéndose resultados similares a los catalizadores que se acaban de comentar. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante cuatro horas en el mejor caso. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente y se obtienen mejores resultados. El tiempo de vida del catalizador disminuye

cuando pasamos de 400 a 450°C manteniendo la conversión por encima del 80% para el mejor catalizador durante 19 horas a 400°C y 9 horas a 450°C.

De la misma manera que los materiales anteriores preparados con mayor contenido de silicio, se observa claramente que a todas las temperaturas el comportamiento catalítico depende en gran medida del tiempo de síntesis de los catalizadores. Asumiendo que la incorporación de silicio en la red en estas muestras tiene lugar de forma similar a la que se ha visto cuando en gel se introduce $0,8 \text{ SiO}_2$, conforme aumenta el tiempo de cristalización, va aumentando la dispersión del Si (va aumentando la proporción de Si aislados y disminuyendo los Si(nAl) con $n < 4$) y, por lo tanto, debe de ir aumentando el número total de centros ácidos, pero aumentando la cantidad de los más débiles y disminuyendo la de los más fuertes. Por lo tanto, cuanto mayor sea el tiempo de síntesis habrá mayor cantidad de centros ácidos más débiles y en consecuencia mayor será la estabilidad en el proceso MTO a temperaturas suficientemente elevadas (400 y 450°C) como para que los centros más débiles sean activos. De esta manera tenemos, por ejemplo con las muestras preparadas sin agitación a 400°C, que se obtienen conversiones superiores al 80% durante 5, 16 y 18 horas para las muestras MW-34-AlCl₃-0,6L-8SA, MW-34-AlCl₃-0,6L-10SA y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA respectivamente. Algo parecido ocurre con los catalizadores preparados con agitación.

Cabe destacar que existen ciertas diferencias en la estabilidad entre los catalizadores preparados con o sin agitación. Así por ejemplo, la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA (sin agitación) mantiene conversiones superiores al 80% durante 4 horas a 350°C, 18 horas a 400°C y 9 horas a 450°C. Mientras que con la muestra análoga preparada con agitación, MW-34-AlCl₃-0,6L-20A, estos tiempos se reducen a 2, 16 y 7 horas a 350, 400 y 450°C respectivamente. Esto es debido a que la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA posee mejores propiedades texturales, teniendo un área superficial de 482 m²/g frente a 339 m²/g de la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20A y un volumen de poro de 0,35 cm³/g frente a 0,28 cm³/g. Estas diferencias hacen que con la muestra MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA se facilite la accesibilidad del metanol a los centros ácidos manteniendo conversiones altas durante más tiempo. De todas formas, ambas muestras mejoran considerablemente los valores de conversión obtenidos para la muestra preparada en la estufa debido a que la morfología obtenida en el microondas formada por placas de 300 x 400 nm de apenas unos 30 nm de grosor disminuye mucho los problemas difusionales de este tipo de catalizadores ya que se reduce mucho el camino de difusión y por lo tanto se disminuye el tiempo de residencia de los hidrocarburos en el interior de los microporos del catalizador [18].

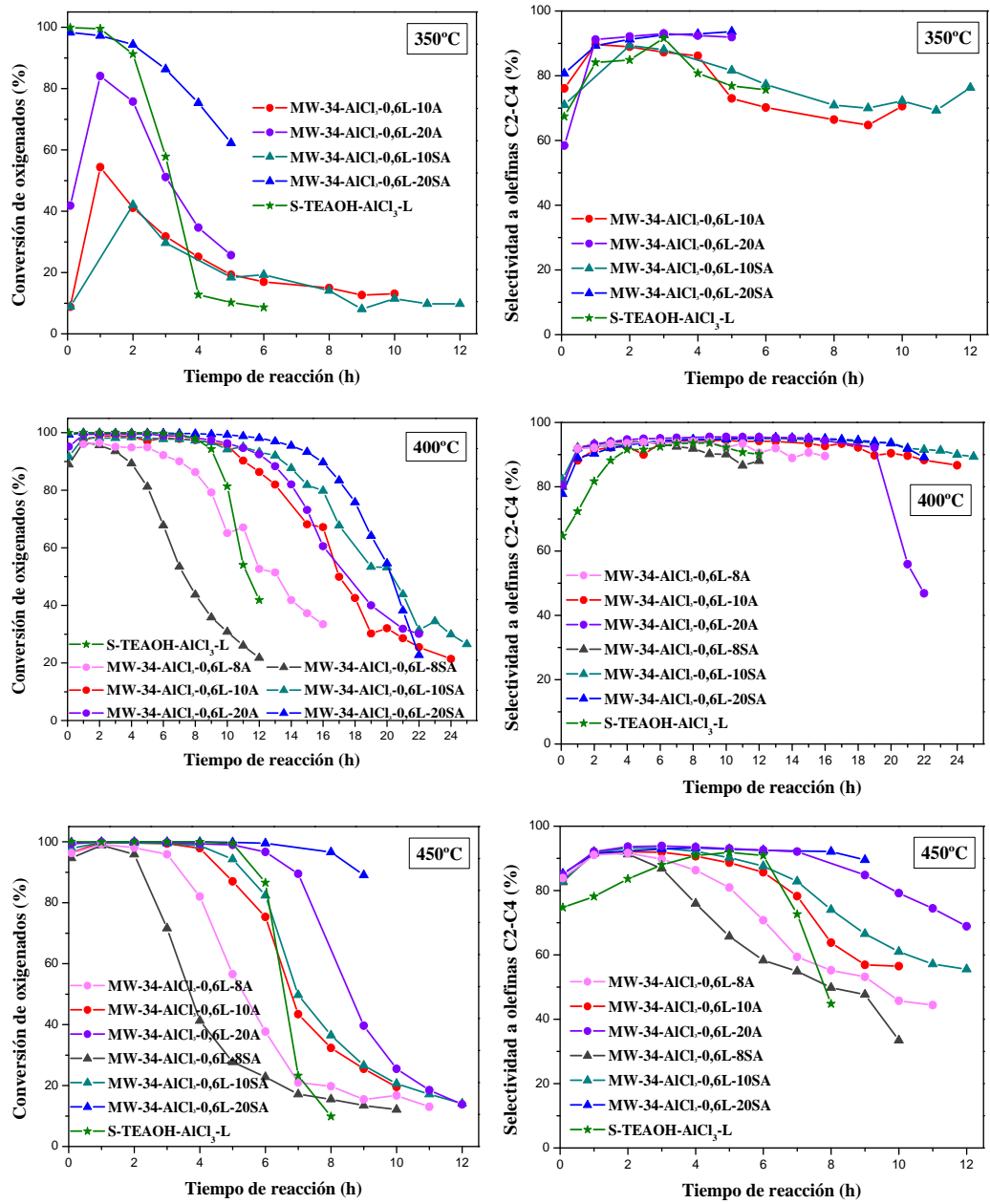


Figura 10.18. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados con sílice coloidal con gels de composición: $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:6\text{TEAOH}:110\text{H}_2\text{O}$. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar para todas las muestras cuando mantienen conversiones similares (Figura 10.18). Mientras que se tienen conversiones cercanas al 100%, la selectividad a olefinas ligeras es en torno al 90% para todos los casos. Sin embargo, a 350 y 400°C se obtienen selectividades altas (mayores del 80%) durante todo el proceso de reacción, mientras que a 450°C no se mantienen estas selectividades durante toda la reacción. Esto es debido a la mayor desactivación de los centros ácidos [19] a estas temperaturas, que conduce a que a tiempos largos de reacción se formen importantes cantidades de metano y aromáticos (sobre todo a 450°C).

La relación $C_2^= / C_3^=$ (Figura 10.19) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400°C y de 400 a 450°C. Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [20, 21]. Se puede observar que tanto a 400 como a 450°C las muestras preparadas a mayor tiempo de síntesis (MW-34-AlCl₃-0,6L-20A y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA) presentan relaciones $C_2^= / C_3^=$ ligeramente superiores al resto.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en los Anexos 10.1, 10.2 y 10.3 para los distintos catalizadores. En general, la selectividad a los distintos productos de reacción es similar para todas las muestras mientras mantienen conversiones parecidas. Es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior. También se observa que a esta temperatura la cantidad de compuestos pesados y aromáticos es elevada. Esto es debido a que a estas temperaturas se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a estos compuestos dando lugar a depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos [22].

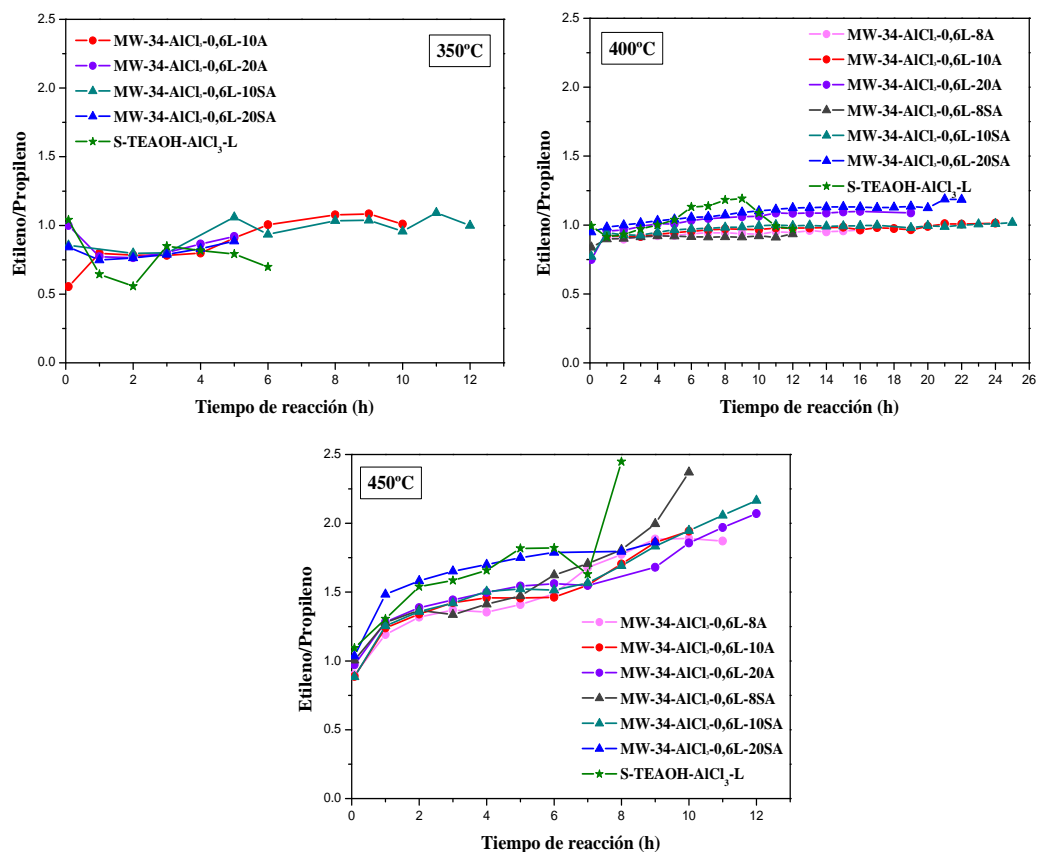


Figura 10.19. Relación Etileno/Propileno a diferentes temperaturas para materiales preparados con sílice coloidal a partir de geles de composición: Al_2O_3 : $1\text{P}_2\text{O}_5$: $0,6\text{SiO}_2$: 6TEAOH : $110\text{H}_2\text{O}$. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

B) MUESTRAS PREPARADAS CON TEOS

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de $1,2 \text{ h}^{-1}$ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2^- - C_4^-) para los materiales SAPO-34 preparados con TEOS se presentan en la Figura 10.20. En todos los casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo ya que sólo se obtienen altas conversiones durante tres horas en los mejores casos. El tiempo de vida del catalizador disminuye cuando pasamos de 400 a 450°C . Para las mejores muestras, durante las 6 primeras horas de reacción se obtienen conversiones alrededor del 100% para las dos temperaturas. Sin embargo, a 450°C la conversión empieza a ser menor del 80% a las 7 horas, y en el caso de 400°C se mantienen hasta las 11-15 horas de reacción. Como se

ha comentado repetidamente, en los primeros pasos de la reacción se desactivan los centros ácidos de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción.

En la Figura 10.20 se observa que existen bastantes diferencias en la estabilidad en el proceso MTO entre los distintos catalizadores. A 350°C el catalizador que presenta mejores resultados es la muestra preparada en microondas sin agitación, MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA manteniendo conversiones superiores al 80% durante 3 horas de reacción. Con la muestra S-TEAOH-AlCl₃-T (preparada en la estufa) se obtiene un resultado ligeramente inferior, mientras que la muestra preparada en microondas bajo agitación (MW-34-AlCl₃-0,6T-20A) solo mantiene estos valores de conversión durante la primera hora de reacción. A 400°C es cuando se hacen más notorias estas diferencias ya que con las muestras MW-34-AlCl₃-0,6T-20A (microondas y agitación) y S-TEAOH-AlCl₃-T (estufa) la conversión de oxigenados mayor del 80% se mantienen ahora durante 9 horas mientras que con la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA se llegan a alcanzar estos valores durante 14 horas. A 450°C, con los catalizadores MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA y S-TEAOH-AlCl₃-T se obtienen resultados parecidos de conversión, manteniendo durante 7 horas altas conversiones, mientras que en el caso de la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20A estos valores sólo se alcanzan durante 4 horas.

Por lo tanto, existe una gran diferencia en la estabilidad entre las dos muestras preparadas en microondas con y sin agitación. La principal diferencia fisicoquímica entre ambas muestras son las propiedades texturales que poseen, ya que la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20A tiene un área superficial de 170 m²/g y un volumen de poro de 0,19 cm³/g mientras que con la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA estos valores son 418 y 0,33, respectivamente. Estas diferencias hacen que con la muestra MW-34-AlCl₃-0,6T-20SA se facilite la accesibilidad del metanol a los centros ácidos manteniendo conversiones altas durante más tiempo [18].

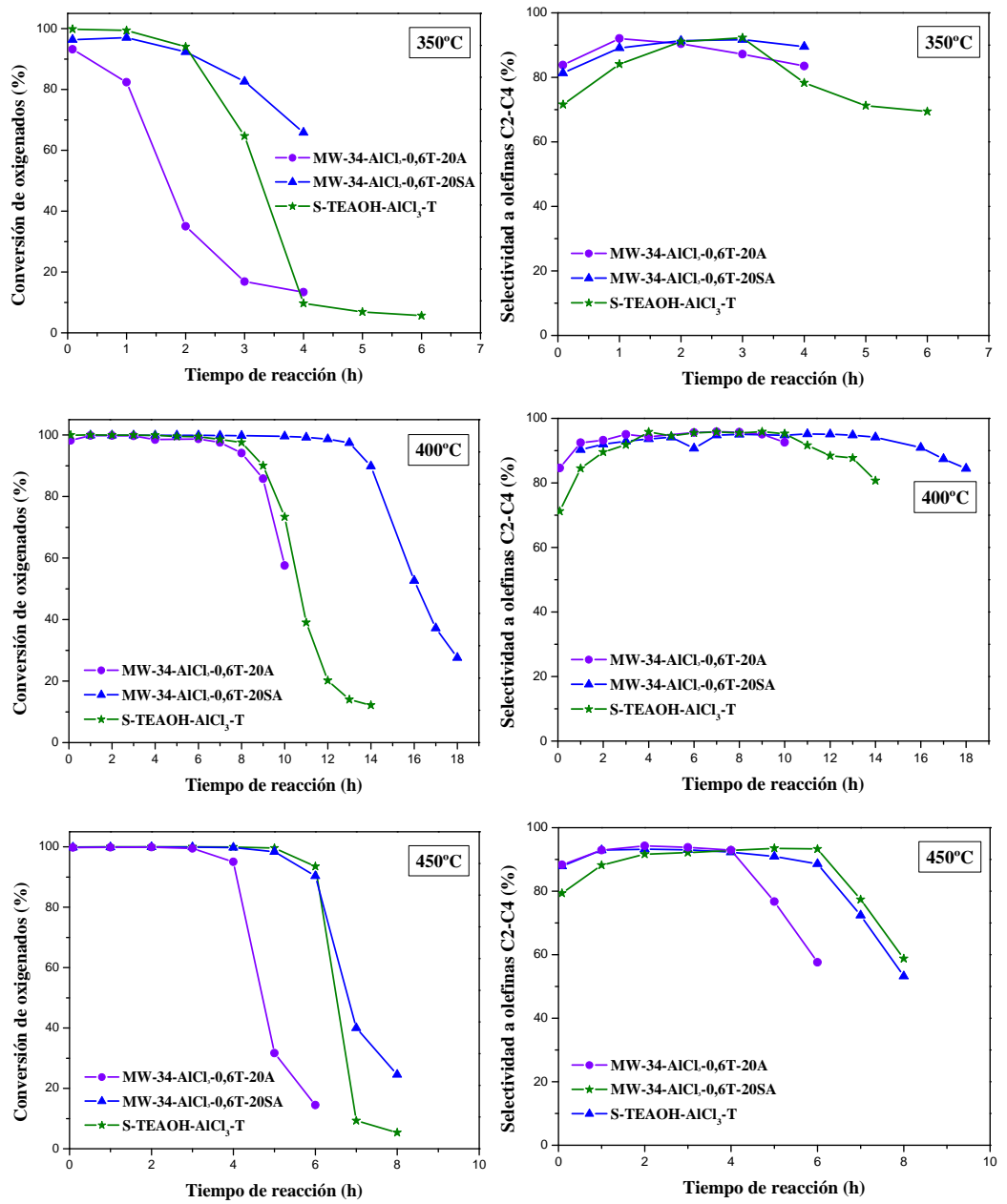


Figura 10.20. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados con TEOS. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

Al igual que sucede con los demás catalizadores comentados anteriormente, la relación C_2^-/C_3^- (Figura 10.21) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400 °C (de 0,7 a 1,2) y de 400 a 450°C (de 1,2 a 1,5) debido a que a altas temperaturas se favorece la formación de etileno [20, 21].

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en el Anexo 10.7 para los distintos catalizadores. Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares. Se observa que la selectividad de metano aumenta considerablemente a 450°C con el tiempo de reacción. Esto es debido a que se obtienen como producto de craqueo de compuestos de cadena más larga y esta reacción se ve favorecida a elevadas temperaturas al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior.

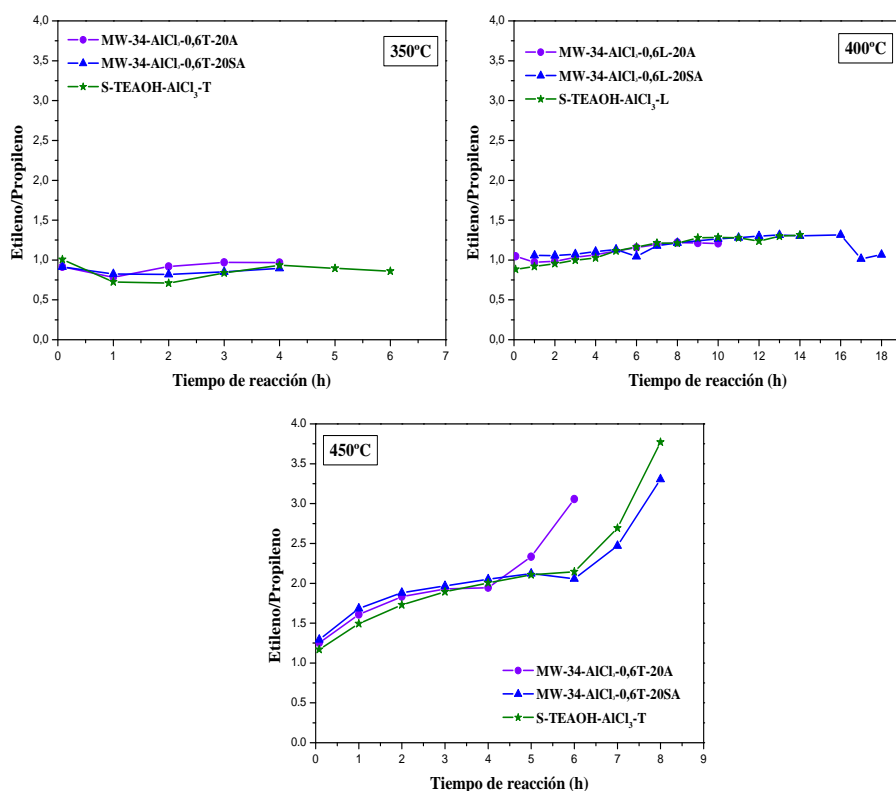


Figura 10.21. Relación Etileno/Propileno a diferentes temperaturas de reacción para los materiales preparados con TEOS. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

10.2.2. MATERIALES SAPO-34 SINTETIZADOS CON ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO

A la vista de los resultados presentados en el Capítulo 9 de esta memoria se prepararon en horno de microondas distintos SAPO-34 empleando como fuente de aluminio el isopropóxido.

10.2.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Los materiales SAPO-34 fueron sintetizados con la siguiente composición molar: $1\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:4\text{TEAOH}:75\text{H}_2\text{O}$, que es con la que mejores resultados de actividad se obtuvieron en el estudio descrito en el capítulo anterior. Se realizaron síntesis con dos fuentes de silicio (Ludox y TEOS). La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 10.8.

Tabla 10.8. Síntesis de SAPO-34. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:4\text{TEAOH}:75\text{H}_2\text{O}$. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en estufa o en horno de microondas a 170°C .

Catalizador	Fuente de silicio	Agit	pH gel	pH crist	Tiempo (horas)	Producto	ρ sólido
MICROONDAS							
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6L-20SA	LUDOX	NO	7,9	8,23	20	CHA	4,8
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6T-20SA	TEOS	NO	8,0	8,56	20	CHA	8,2
ESTUFA							
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-L	LUDOX	NO	8,1	8,9	24	CHA	5,2
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-T	TEOS	NO	8,2	8,5	24	CHA	7,8

10.2.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos se presentan en la Figura 10.22. En todos los casos se obtiene la fase CHA [14]. Tanto en las muestras preparadas con ludox como en las sintetizadas con TEOS, la cristalinidad de los sólidos obtenidos es mayor en el caso de utilizar la estufa en lugar del horno de microondas. Cabe destacar que las muestras preparadas en el horno de microondas poseen reflexiones ligeramente más anchas que sus análogas en la estufa. Esto se observa claramente en la parte derecha de la Figura 10.22, donde se representa ampliado el pico de difracción más intenso, ya que las muestras preparadas en el microondas tienen los picos más anchos, menos intensos y ligeramente desplazados a valores de ángulo

menores con respecto a las muestras correspondientes preparadas en estufa, lo que sugiere, en todos los casos, un menor tamaño de cristal cuando se emplea el tratamiento en horno de microondas.

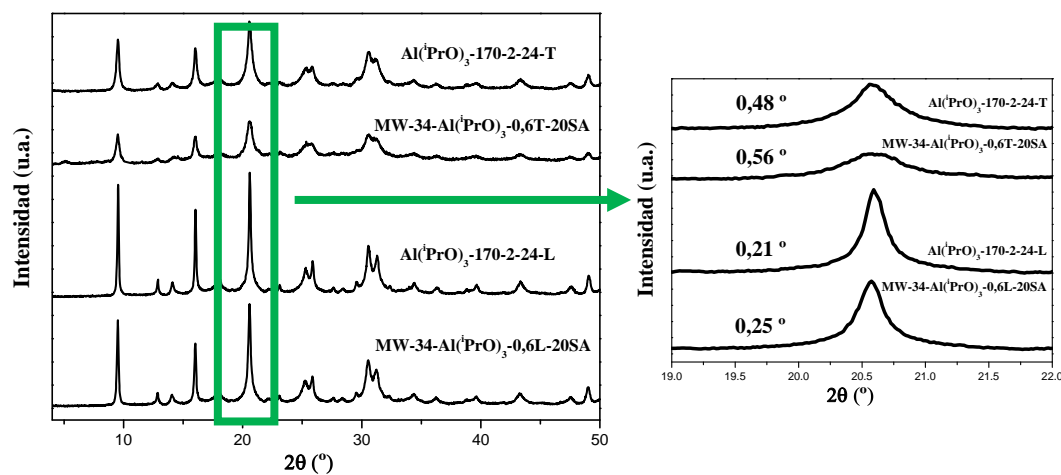


Figura 10.22. Difractogramas de rayos X de algunos materiales SAPO-34 obtenidos. A la derecha se muestra ampliado el pico de difracción más intenso y se indica su anchura a media altura.

La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido. Se observó que el tamaño y morfología de las muestras depende del tipo de tratamiento térmico empleado (estufa u horno de microondas). En la Figura 10.23 se presentan las muestras preparadas con ludox. En este caso se obtienen placas constituidas por cristales romboédricos alineados. El tamaño de esos cristales oscila entre 200 y 500 nm para la muestra preparada en la estufa y entre 100 y 300 nm para la muestra sintetizada en el horno de microondas. Las muestras sintetizadas con TEOS se presentan en la Figura 10.24. Se obtienen partículas esféricas con un tamaño alrededor de 100 nm, constituidas por cristales mucho más pequeños, en el caso de preparar la muestra en la estufa. En la síntesis en el horno de microondas se obtienen agregados de forma irregular de tamaño muy pequeño (50 nm).

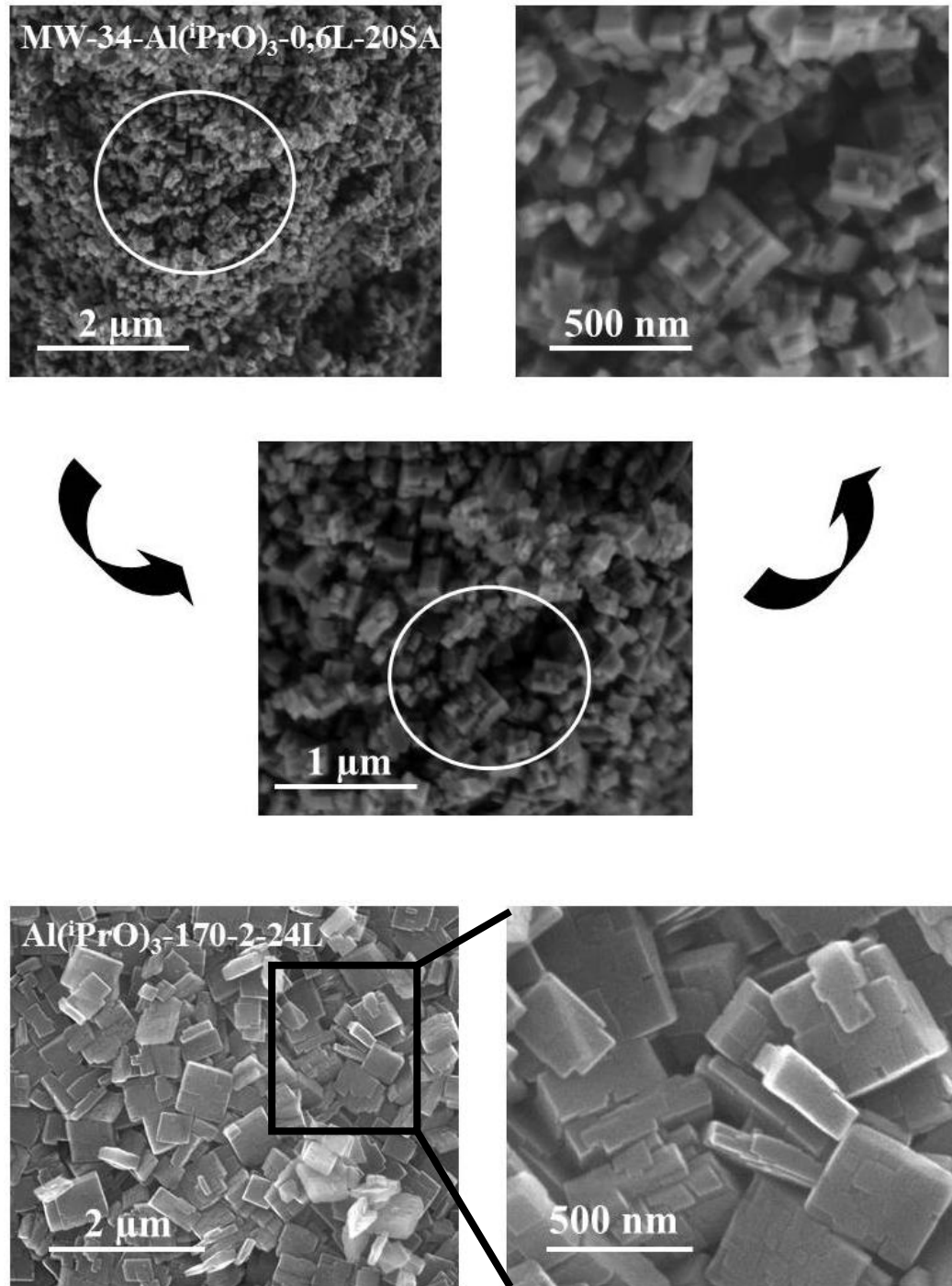


Figura 10.23. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con ludox.

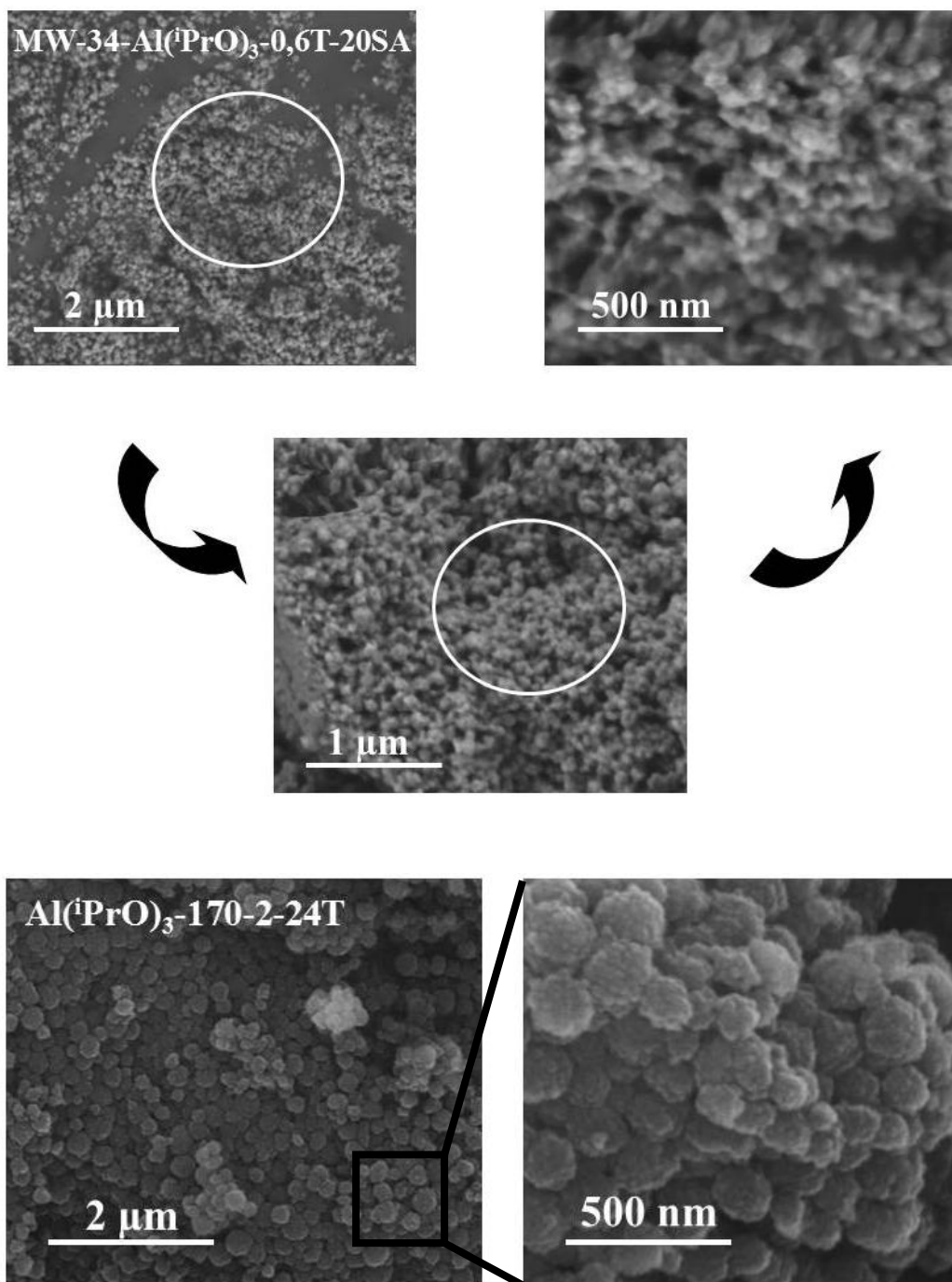


Figura 10.24. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-34 preparados con TEOS.

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 10.25. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos. En el caso de las muestras preparadas con ludox las dos muestras presentan el mismo perfil de ATG con tres pérdidas de peso bien diferenciadas. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 175°C, es debida a la desorción del agua. A continuación tiene lugar la pérdida principal de peso para las dos muestras (II) entre 300 y 480°C. Esta pérdida es debida a la descomposición y oxidación del material orgánico. Finalmente, la última pérdida de peso (III), a temperaturas superiores a 520°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-34. Sin embargo, en el caso de la muestra preparada con TEOS en horno de microondas (MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6T-20SA) tiene lugar una gran pérdida de peso adicional y que además es la principal pérdida de peso en torno a 250-300°C. Esta pérdida de peso corresponde a TEAOH que se encuentra encapsulado entre los pequeños cristales que forman los agregados.

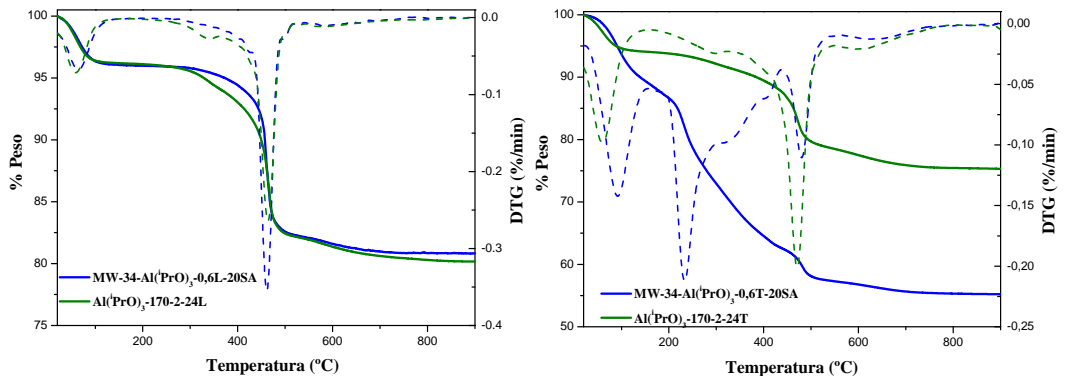


Figura 10.25. Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-34 calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

En la Tabla 10.9 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Las dos muestras preparadas con ludox, tanto en la estufa como en el horno de microondas, incorporan la misma cantidad de orgánico en su estructura, mientras que en el caso de las muestras preparadas con TEOS, la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6T-20SA presenta una pérdida de orgánico mucho mayor que su muestra análoga preparada en la estufa. Como se acaba de comentar, esto es debido a que esta muestra presenta gran cantidad de TEAOH encapsulado entre los cristales agregados, lo que también se observa en los análisis de CHN.

Tabla 10.9. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido orgánico (%)
	I (T < 175°C)	II (175 < T < 225°C)	III (225 < T < 520°C)	IV (T > 520°C)	
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6L-20SA	4,02		13,81	1,32	15,13
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6T-20SA	11,99	22,49	7,98	2,17	32,64
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-L	3,82		14,03	1,96	15,99
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-T	5,91		15,35	3,40	18,75

Si se comparan las pérdidas de peso de orgánico obtenidas por esta técnica con los resultados de contenido orgánico obtenidos mediante el análisis elemental de HCN (Tablas 10.9 10.10), se observa una buena correlación entre ambas técnicas. El análisis químico elemental de los diferentes sólidos (Tabla 10.10) también confirma que el ADE empleado (TEAOH) es estable durante el tratamiento hidrotermal de síntesis y se incorpora íntegramente en el interior de los poros del SAPO-34, ya que las relaciones C/N son bastante próximas a las de las moléculas en estado libre en todos los casos.

Tabla 10.10. Análisis químico de las distintas muestras.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6L-20SA	10,69	2,79	1,58	7,92	8	15,06	1,02
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6T-20SA	21,74	5,81	3,11	8,17	8	30,65	2,93
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-L	10,59	2,77	1,58	7,82	8	14,94	1,03
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-T	13,33	3,34	1,96	7,95	8	18,63	1,36

A partir de los resultados de análisis elemental, presentados en la Tabla 10.10, es posible calcular el empaquetamiento de las moléculas de ADE en el interior de la estructura CHA. Para las muestras MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA, Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-L y Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T tiene lugar la incorporación de una molécula de ADE por celda unidad, que es lo que corresponde con este ADE para esta estructura. Sin embargo, la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6T-20SA incorpora 3 moléculas de ADE por celda unidad, un resultado que no es lógico ya que no caben tres moléculas de TEA⁺ en la celda unidad de la chabacita. Como se acaba de comentar, este resultado tan alto es debido a que esta muestra contiene gran cantidad de ADE encapsulado entre los pequeños cristales que forman los agregados, ya que en la caja no pueden acomodarse dos moléculas de TEA⁺. Este efecto se observa también, pero en menor medida, con la

muestra de TEOS en estufa, que tiene más de 1 ADE por celda unidad (1,38). El 0,36 debe de corresponder al ADE encapsulado entre cristales.

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los materiales sintetizados en los capítulos anteriores, las muestras se calcinaron a 550°C.

En la Figura 10.26 se comparan los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calentar. En ellos se puede apreciar que los picos característicos de la estructura se mantienen, aunque se observan ciertos cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción, lo cual puede atribuirse a un aumento de la simetría del cristal debido a la eliminación de las moléculas de orgánico. Por lo tanto, las estructuras de los materiales SAPO-34 resisten el proceso de calcinación en las condiciones experimentales propuestas.

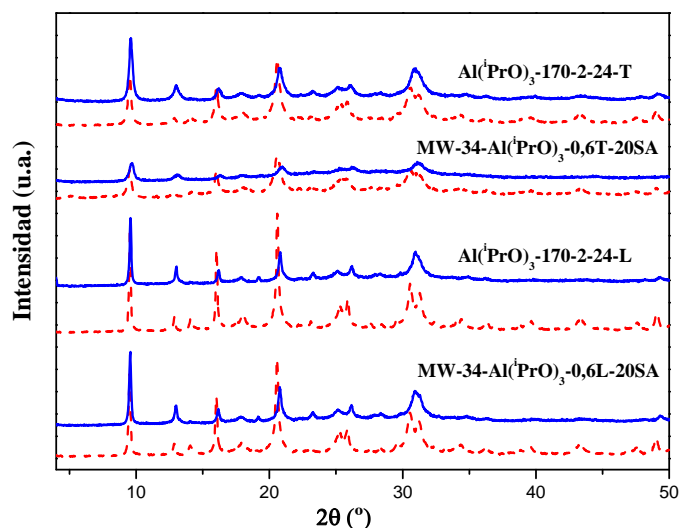


Figura 10.26. Difractogramas de rayos X de muestras antes (línea discontinua) y después de calentar (línea continua).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 10.27). Se puede apreciar que tras la calcinación, efectivamente, se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. A temperaturas inferiores a 200°C se observa la pérdida del agua adsorbida. Se observa que esta pérdida es muy superior para la muestra preparada con TEOS, lo que sugiere que esta muestra es más hidrofílica. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red.

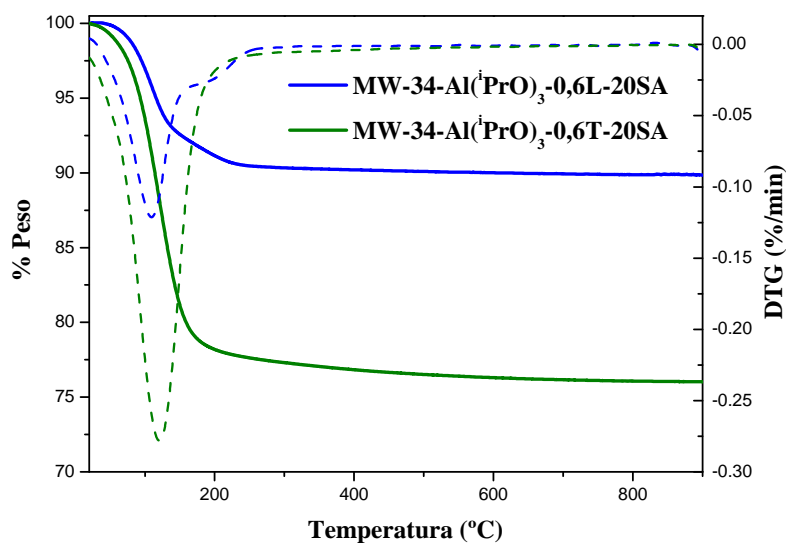


Figura 10.27. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 10.28) [15]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 10.11. Teniendo en cuenta todas las limitaciones derivadas de la aplicación de esta técnica al análisis de sólidos microporosos, se observa que las muestras preparadas con ludox, tanto en la estufa como en el microondas, poseen áreas superficiales prácticamente iguales. La diferencia entre estas muestras es que la muestra preparada en horno de microondas (MW-34-Al(iPrO)₃-0,6L-20SA) presenta un mayor volumen de poro externo, y por lo tanto la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ es inferior para dicha muestra. Esto quiere decir que esta muestra al poseer mayor volumen de poro externo va a facilitar la accesibilidad del metanol a los centros activos. En el caso de las muestras preparadas con TEOS existe una gran diferencia en estas propiedades. Los datos obtenidos con la muestra preparada en horno de microondas (MW-34-Al(iPrO)₃-0,6T-20SA) son valores muy bajos de área superficial y volumen de poro. Esto sugiere que la mayor parte de la microporosidad es inaccesible al nitrógeno. Esto puede ser debido a la forma en que se agregan cristales tan pequeños bloqueando el acceso del nitrógeno al interior de los cristales y, además, dejando un volumen muy pequeño entre cristales (como se aprecia por las imágenes de SEM).

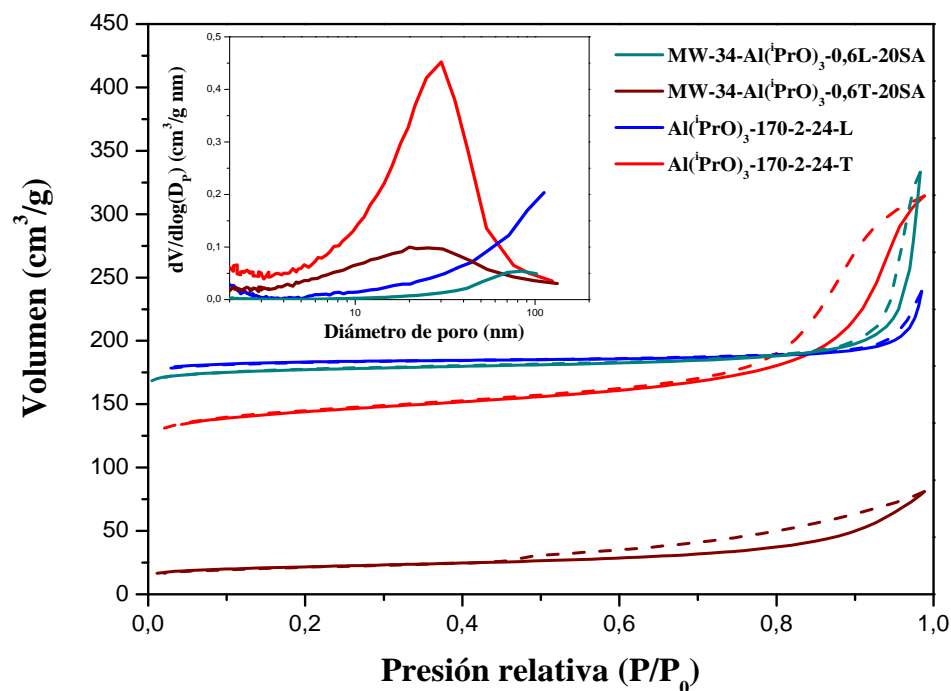


Figura 10.28. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas. En el recuadro se muestran las distribuciones de poro BJH.

Tabla 10.11. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
MW-34-Al(PrO) ₃ -0,6L-20SA	654	630	14	0,52	0,26	0,26	0,50
MW-34-Al(PrO) ₃ -0,6T-20SA	79	45	34	0,13	0,02	0,11	0,15
Al(PrO) ₃ -170-2-24-L	674	663	11	0,37	0,28	0,09	0,76
Al(PrO) ₃ -170-2-24-T	527	443	84	0,48	0,19	0,29	0,40

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla 10.12. La cantidad de silicio incorporada en los sólidos es sensiblemente diferente. En el caso de las muestras preparadas con ludox, es la muestra sintetizada en horno de microondas en la que se incorpora mayor cantidad de silicio, mientras que al emplear TEOS ocurre lo contrario, ya que en este caso se incorpora más cantidad de silicio en la muestra preparada en la estufa. De todas formas, las muestras preparadas con TEOS (tanto en la estufa como en el microondas) incorporan mayor cantidad de silicio que sus

análogas preparadas con ludox, lo que, en parte, justifica la mayor incorporación de ADE, como se ha visto en los análisis termogravimétricos y de CHN.

Tabla 10.12. Análisis elemental de las muestras calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6L-20SA	Si _{0,08} Al _{0,50} P _{0,42} O ₂	0,10	0,09	0,88
MW-34-Al(ⁱ PrO) ₃ -0,6T-20SA	Si _{0,14} Al _{0,45} P _{0,41} O ₂	0,10	0,16	1,54
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-L	Si _{0,06} Al _{0,49} P _{0,45} O ₂	0,10	0,06	0,66
Al(ⁱ PrO) ₃ -170-2-24-T	Si _{0,28} Al _{0,43} P _{0,29} O ₂	0,10	0,39	3,08

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación

$$[Si/(Si+Al+P)]_{\text{productos}}/[Si/(Si+Al+P)]_{\text{gel}}$$

10.2.2.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de 1,2 h⁻¹ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C₂⁼-C₄⁼) para los distintos materiales SAPO-34 preparados se presentan en la Figura 10.29. El catalizador que mejores resultados presenta a todas las temperaturas es la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA.

A 350°C, con la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA se obtienen conversiones superiores al 80% durante casi 8 horas, mientras que con la muestra Al(ⁱPrO)₃-170-2-24L tan sólo se mantienen esos valores durante 2 horas. Esta gran diferencia se debe a que la muestra preparada en horno de microondas incorpora mayor contenido de silicio y posiblemente tenga mayor contenido de centros ácidos fuertes, que son básicamente los responsables de la transformación del DME a olefinas ligeras a bajas temperaturas. Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. En el caso de trabajar a 400°C las diferencias también son notorias ya que con la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA se obtienen conversiones superiores al 80% durante casi 16 horas, mientras que con la muestra Al(ⁱPrO)₃-170-2-24L tan sólo se mantienen esos valores durante 11 horas. A 450°C las diferencias no son tan grandes pero se sigue la misma tendencia ya que con la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA se obtienen conversiones superiores al 80% durante casi 8 horas, mientras que con la muestra Al(ⁱPrO)₃-170-2-24L tan sólo se mantienen esos valores durante 6 horas. En el caso de 400 y 450°C aparte de la mayor acidez que presenta la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA, su mayor estabilidad en el proceso MTO también se debe al menor tamaño de partícula que presenta. De esta manera se está facilitando el acceso a los centros activos y se prolonga

la vida útil del catalizador [18]. Cabe destacar que la muestra MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6L-20SA es la que mejores resultados nos ha dado hasta ahora tanto a 350 como a 400°C.

En el caso de las muestras preparadas con TEOS el comportamiento que se observa no es el mismo. En todas las temperaturas estudiadas, la estabilidad es mucho mayor para el catalizador preparado en la estufa, Al(ⁱPrO)₃-170-2-24T. Esto puede atribuirse a que ambas muestras tienen unas propiedades texturales muy diferentes. La muestra preparada en la estufa, Al(ⁱPrO)₃-170-2-24T, que está constituida por agregados esféricos de unos 100 nm formados por cristales más pequeños, tiene un área superficial de 527 m²/g y un volumen de poro de 0,48 cm³/g, mientras que la muestra preparada en el horno de microondas, MW-34-Al(ⁱPrO)₃-0,6T-20SA, está formada por agregados más pequeños y tan sólo presenta un área superficial de 79 m²/g y un volumen de poro de 0,11 cm³/g. Estas diferencias en las propiedades texturales hacen que la muestra Al(ⁱPrO)₃-170-2-24T facilite mucho mejor el acceso del metanol a los centros activos y se prolongue la vida útil del catalizador.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en los Anexos 10.8, 10.9 y 10.10 para los distintos catalizadores. Al igual que sucede con los demás catalizadores comentados anteriormente, la relación C₂⁼/C₃⁼ (Figura 10.30) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400 °C (de 0,75 a 1,00) y de 400 a 450°C (de 1,00 a 1,5). Este incremento de la relación C₂⁼/C₃⁼ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que a esta temperatura estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno [20, 21]. En este sentido también es significativo el aumento de la selectividad a metano que se observa a 450°C con el tiempo de reacción, como producto que se puede obtener a partir del craqueo de compuestos de cadena más larga, reacción que se verá favorecida al aumentar el tiempo que permanecen estas moléculas en el interior de los canales por efecto de la mayor dificultad para difundir al exterior [22].

Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares.

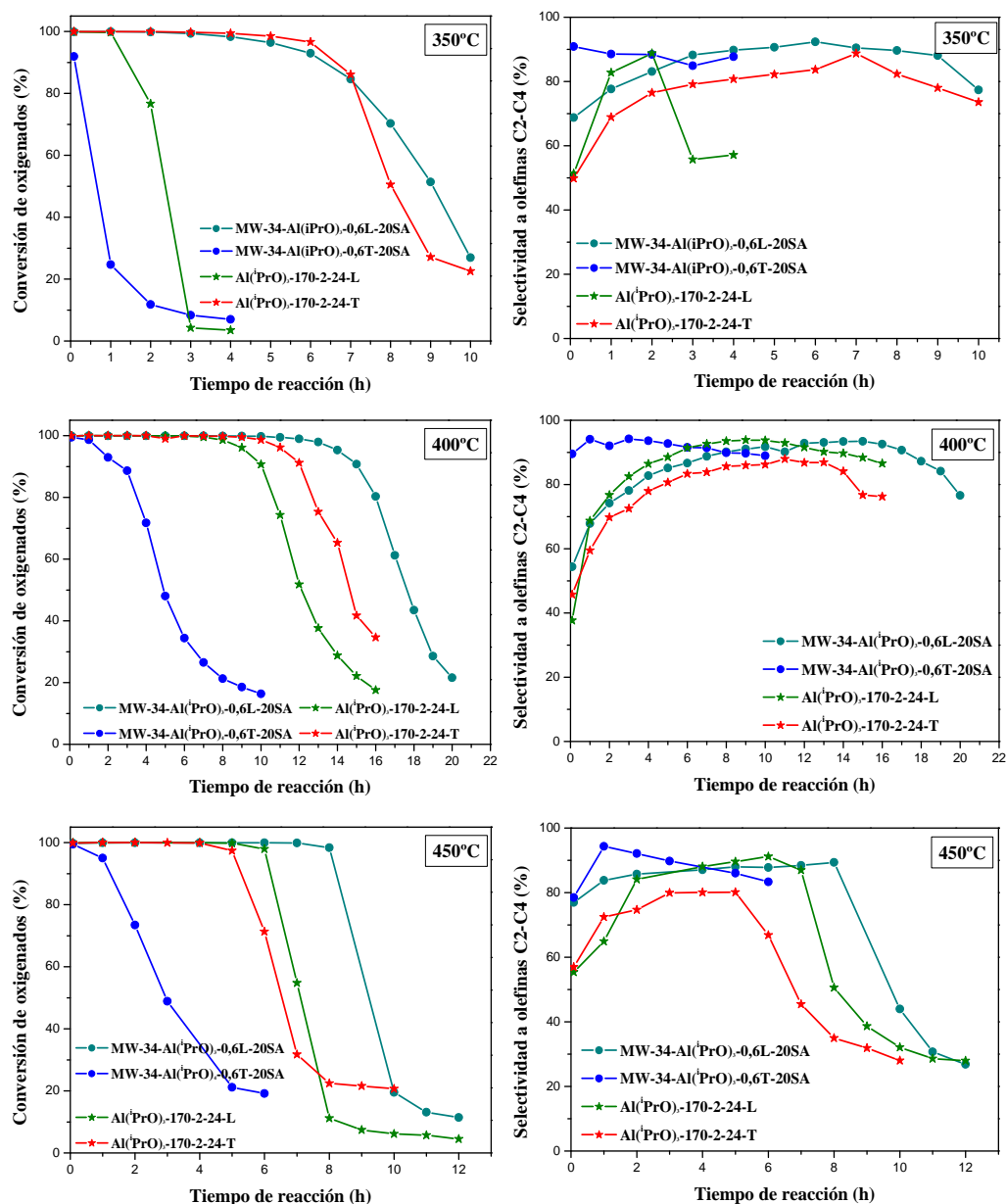


Figura 10.29. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales preparados con isopropóxido de aluminio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

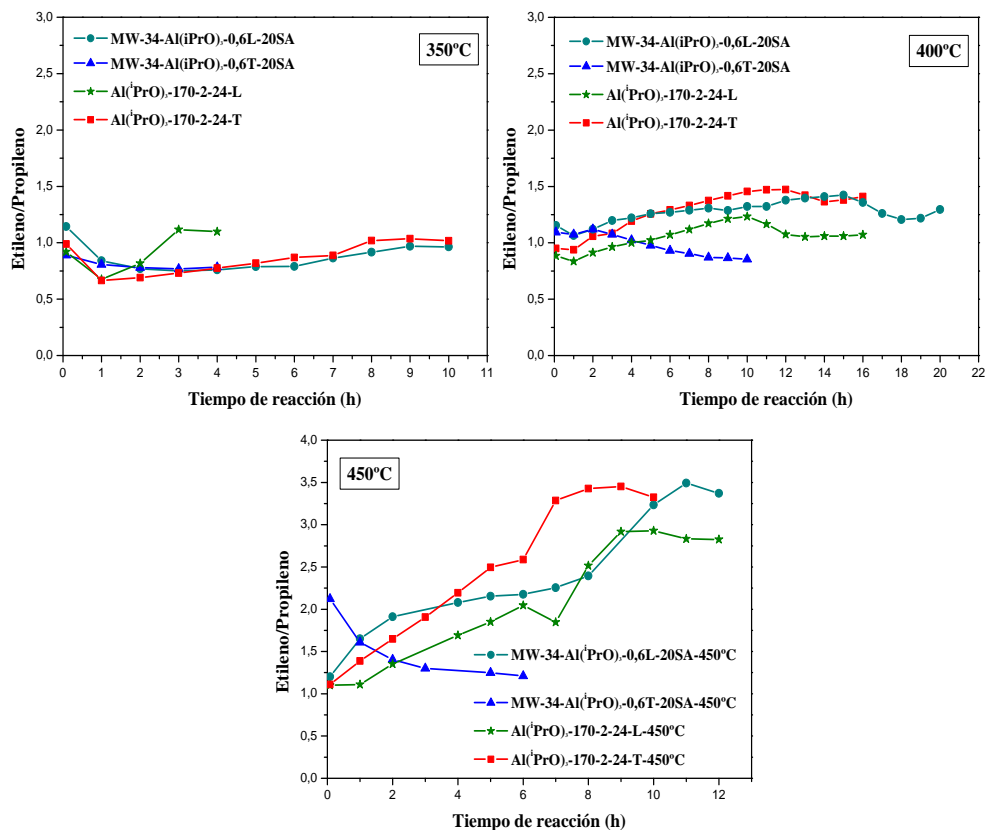


Figura 10.30. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales preparados con isopropóxido de aluminio. Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

10.2.3. MATERIALES SAPO-18

Al igual que en los capítulos anteriores, se emplearon condiciones de síntesis similares a las que dieron lugar a la formación de SAPO-18, sustituyendo el tratamiento térmico en estufa por el tratamiento en horno de microondas.

10.2.3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MICROPOROSOS

Los materiales SAPO-18 fueron sintetizados con la siguiente composición molar: $1\text{Al}_2\text{O}_3:0,8\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1,6\text{DPREt}:25\text{H}_2\text{O}$ (muestra del capítulo 4) a distintos tiempos de síntesis y con y sin agitación en el sistema. La composición molar de los geles y las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la Tabla 10.13.

Tabla 10.13. Síntesis de SAPO-18. Características de los distintos experimentos. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3:0,8\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:1,6\text{DPREt}:25\text{H}_2\text{O}$. Las muestras se sometieron a un tratamiento hidrotermal a 160°C en horno de microondas (“*” indica tratamiento en estufa).

Catalizador	Agit	pH gel	pH crist	Tiempo (horas)	Producto	ρ sólido
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-0,5 A	SI		8,3	0,5	AEI	19,9
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-1 A	SI		8,5	1	AEI	19,7
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-1,5 A	SI		8,5	1,5	AEI	24,7
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2 A	SI		9,8	2	AEI	33,9
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2,5 A	SI	7,7	8,8	2,5	AEI	37,1
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-5 A	SI		9,0	5	AEI	39,1
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-7,5 A	SI		9,2	7,5	AEI	35,4
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10 A	SI		9,6	10	AEI	40,7
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-20 A	SI		7,7	20	AEI	38,5
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40 A	SI		8,4	40	AEI	41,8
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-1SA	NO		7,9	1	Amorfo	-
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2SA	NO		8,4	2	AEI+AFI	40,9
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-5SA	NO		9,3	5	AEI	38,2
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-7,5SA	NO	7,0	8,0	7,5	AEI	37,8
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10SA	NO		10,3	10	AEI	38,7
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-20SA	NO		8,9	20	AEI	37,9
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40SA	NO		9,4	40	AEI	37,2
S-18-160B-6 *	NO	8,6	9,3	144	AEI	49,7

10.2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos a los distintos tiempos de cristalización con y sin agitación se presentan en la Figura 10.31. En el caso de utilizar agitación en el sistema, la velocidad de crecimiento de la fase AEI es más rápida. Se observa que utilizando agitación, a partir de media hora de tratamiento hidrotermal se empieza a obtener la fase deseada pura, como se confirma por la posición e intensidades relativas de cada uno de los picos del difractograma que son las mismas que en la referencia publicada para este tipo de material [23]. En cambio, sin agitación no cristaliza la fase deseada hasta las 2 horas de reacción, con pequeñas impurezas de la fase AFI, y no es hasta las 5 horas cuando se obtiene la fase AEI pura.

Se puede apreciar que la máxima cristalinidad se alcanza a las 5 horas empleando agitación y a las 7,5 horas cuando no hay agitación en el sistema.

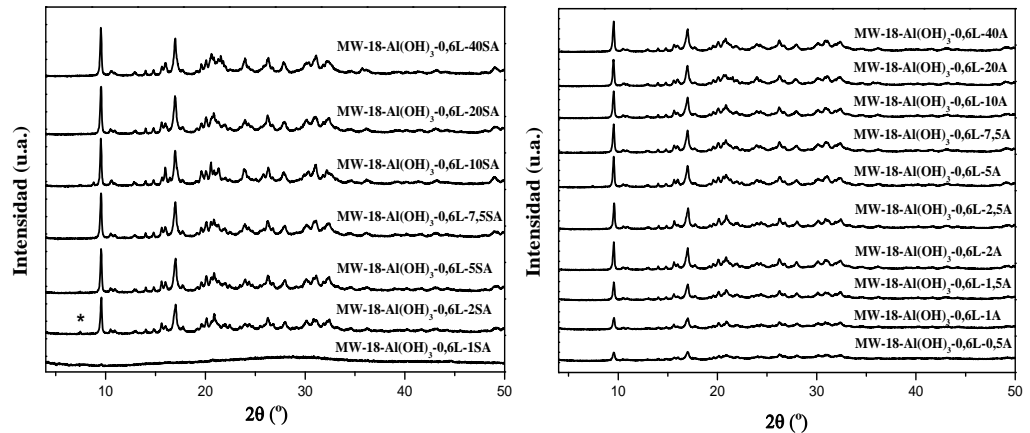


Figura 10.31. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-18 obtenidos. Se señala con un asterisco (*) una impureza de la fase AFI obtenida a bajos tiempos de cristalización.

La morfología de algunas muestras obtenidas se estudió por microscopía electrónica de barrido (Figuras 10.32, 10.33 y 10.34). En la Figura 10.32 se observa la morfología obtenida con agitación. Se observa que a las diez horas de síntesis se forman una serie de láminas que se agregan entre sí formando una especie de abanicos. A su vez, estos abanicos se agrupan de una manera determinada dando lugar a algunas esferas de unas 5 μm de diámetro. A las 20 horas de síntesis se observa que la presencia de estas esferas es mucho más abundante.

En la Figura 10.33 se muestran algunas imágenes de las muestras preparadas sin agitación. En la muestra obtenida a 10 horas de síntesis se consigue diferenciar la agrupación de una serie de placas en forma de abanicos (pero estas agrupaciones son mucho menos numerosas que cuando hay agitación). A las 20 horas de agitación lo más frecuente es observar los agregados en forma de abanicos, aunque estos empiezan a su vez a agruparse dando lugar a alguna esfera. Por lo tanto las muestras preparadas con y sin agitación presentan una morfología bastante parecida, aunque los agregados de placas tienen una apariencia menos compacta en el caso de la síntesis sin agitación. Como se ha visto, la principal diferencia entre ambas síntesis es la velocidad de crecimiento.

Las muestras preparadas en horno de microondas presentan una morfología ligeramente diferente de la que se obtenía al utilizar el tratamiento en la estufa (Figura 10.34), ya que esta muestra está formada por aglomerados de pequeñas placas, con tamaño de cristal promedio alrededor de 0,4 x 0,3 μm .

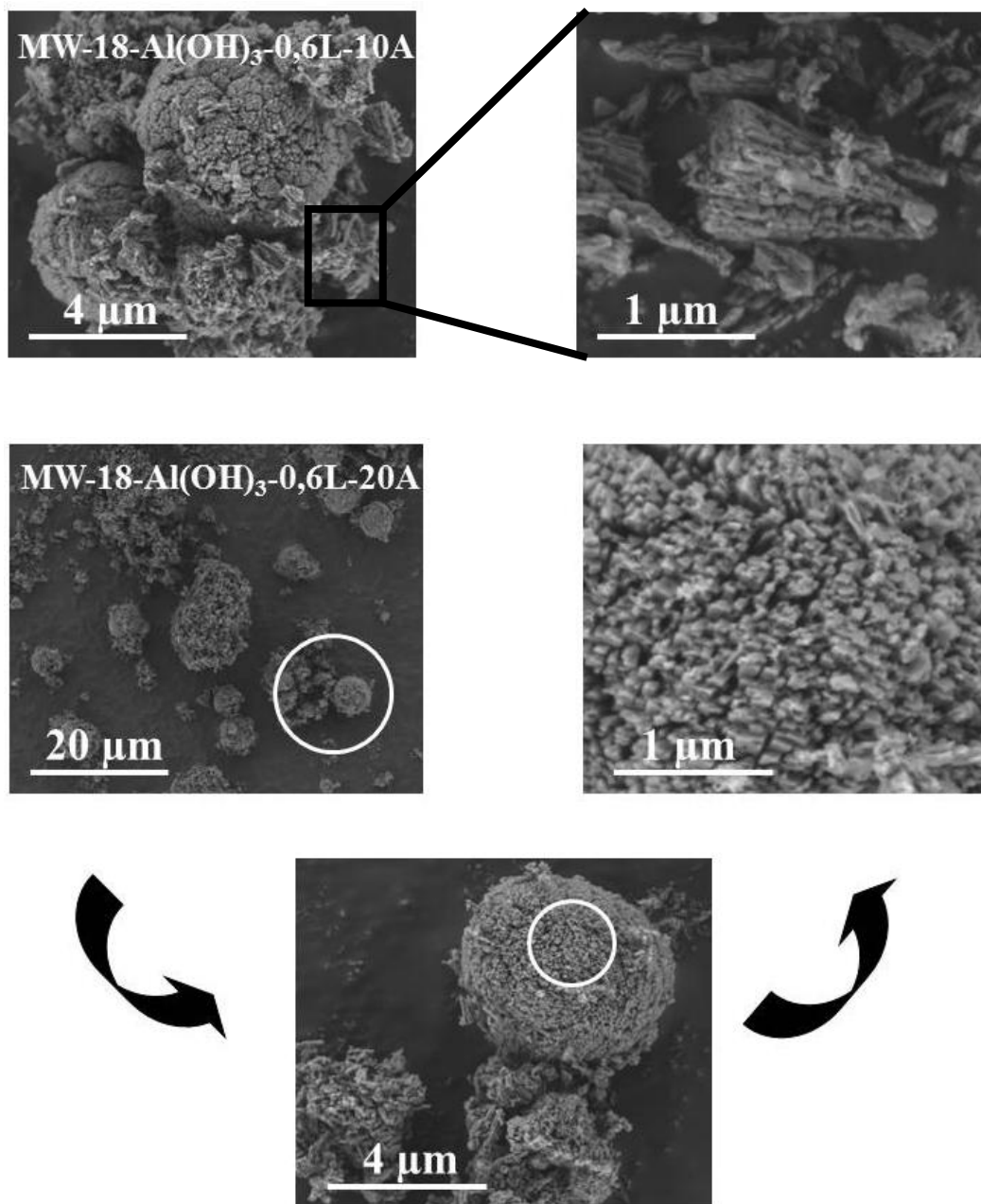


Figura 10.32. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-18 preparados con agitación a 10 y 20 horas con agitación (M-18-Al(OH)₃-0,6L-10A y M-18-Al(OH)₃-0,6L-20A).

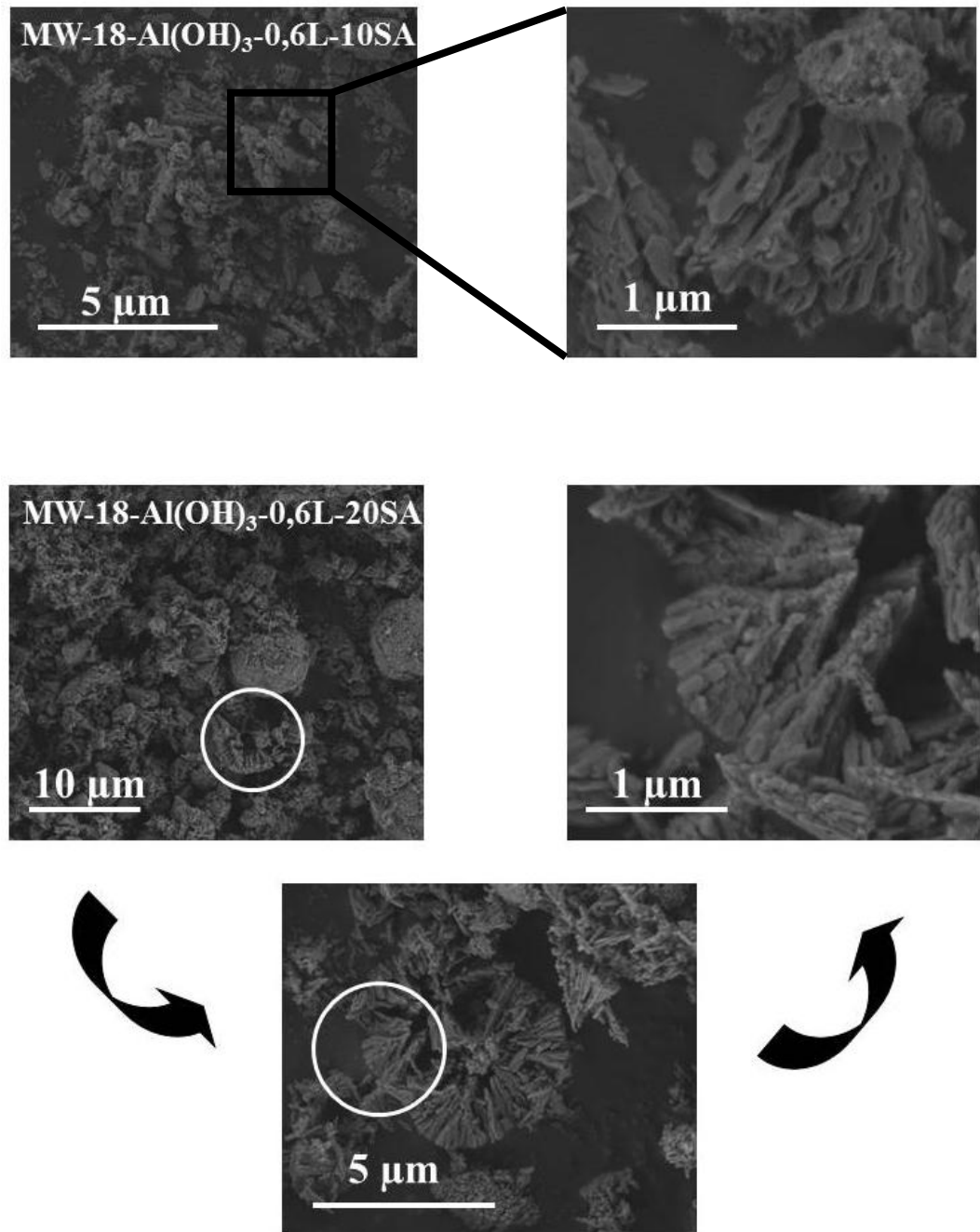


Figura 10.33. Micrografías SEM de los sólidos SAPO-18 preparados sin agitación a 10 y 20 horas sin agitación (M-18-Al(OH)₃-0,6L-10A y M-18-Al(OH)₃-0,6L-20A).

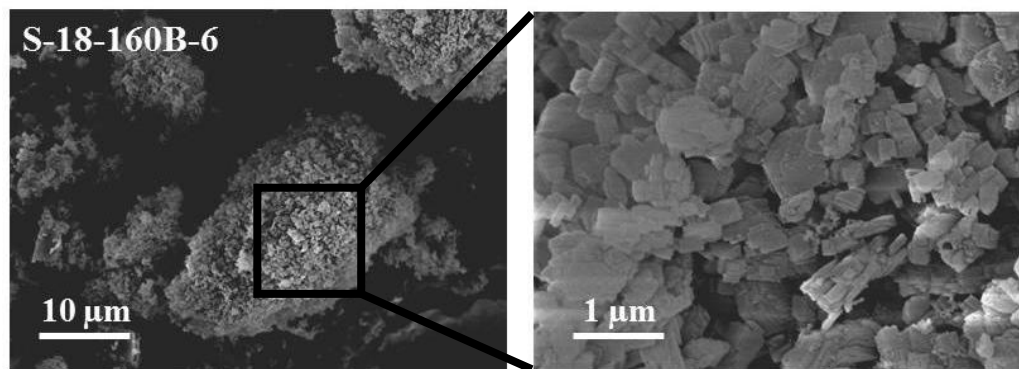


Figura 10.34. Micrografías SEM de la muestra preparada en la estufa (S-18-160B-6).

Se realizaron análisis termogravimétricos para verificar la incorporación del ADE en la estructura del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 10.35. Estos resultados muestran que la combustión del orgánico en el interior de los canales de la estructura se realiza en diferentes pasos, de la misma manera que la muestra preparada en la estufa. La primera pérdida de peso (I), a temperaturas menores de 175°C, es debida a la desorción del agua. Entre 175 y 225°C tiene lugar una pequeña pérdida de peso (II) que puede ser atribuida a que parte del aluminio de la red se encuentra coordinado octaédricamente a cuatro átomos de oxígeno, unidos a cuatro átomos de fósforo, y a dos grupos hidroxilo, se reordena y queda coordinado tetraédricamente perdiéndose dos hidroxilos en forma de agua a temperatura superior a la del agua fisisorbida en los canales del material. Este hecho ya ha sido descrito para otros silicoaluminofosfatos [24]. A continuación tiene lugar la pérdida principal de peso para todas las muestras (III). Esta pérdida es debida a la descomposición y oxidación del material orgánico. Finalmente, la última pérdida de peso (IV), a temperaturas superiores a 520°C, está asociada a la eliminación de restos de residuos orgánicos ocluidos en los canales y cajas del SAPO-18.

En la Tabla 10.14 se han cuantificado los valores de las diferentes pérdidas de peso. Se puede apreciar que tanto en agitación como sin agitación, a medida que aumenta el tiempo de síntesis aumenta ligeramente el contenido de orgánico ocluido en la estructura (pérdidas III y IV) y disminuye la cantidad de agua fisisorbida en los sólidos y el aluminio hexacoordinado (pérdidas I y II) teniendo las muestras MW-18-Al(OH)₃-0,6L-40A y MW-18-Al(OH)₃-0,6L-40SA prácticamente la misma cantidad de orgánico que la muestra preparada en la estufa (S-18-160B-6).

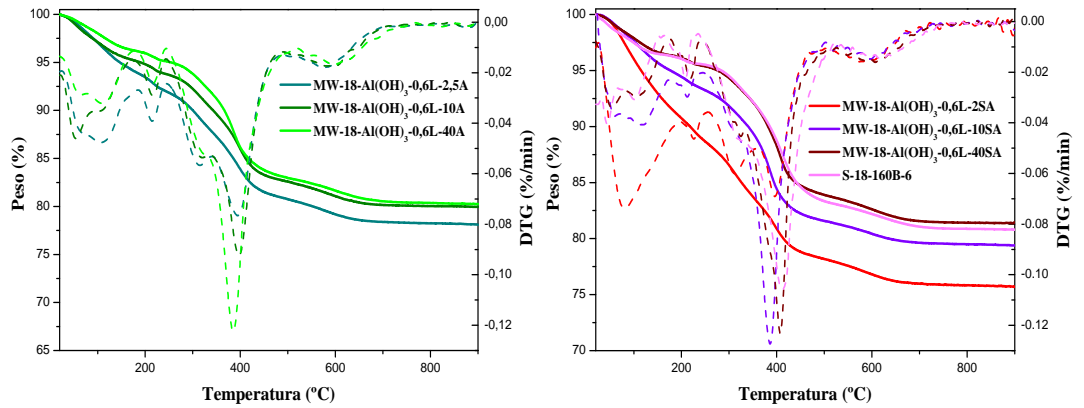


Figura 10.35. Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-18 calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Tabla 10.14. Porcentaje de pérdida de peso de las muestras SAPO-34 sintetizadas obtenido a partir de los análisis termogravimétricos y contenido estimado de orgánico.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				Contenido orgánico (%)
	I (T < 175°C)	II (175 < T < 225°C)	III (225 < T < 520°C)	IV (T > 520°C)	
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2,5A	6,02	2,01	10,95	2,79	13,74
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10A	4,71	1,49	11,25	2,58	13,83
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40A	3,74	1,11	12,27	2,6	14,87
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2SA	9,19	2,43	9,83	2,79	12,62
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10SA	5,13	1,47	11,91	2,07	13,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40SA	3,64	0,86	11,81	2,27	14,08
S-18-160B-6	3,59	0,79	12,61	2,28	14,89

Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante análisis elemental de HCN (presentados en la Tabla 10.15), se confirma la asignación de las pérdidas de peso anteriormente mencionadas, por lo que, de nuevo, los resultados de ambas técnicas están en buena concordancia. El análisis químico elemental también permite confirmar que la N,N-diisopropiletilamina se incorpora de manera íntegra en el interior de los canales del SAPO-18, ya que la relación C/N obtenida para todas las muestras es bastante próxima a la de la molécula en estado libre (8). A partir de estos análisis se ha calculado el empaquetamiento de la N,N-diisopropiletilamina (ADE utilizado) y se ha estimado que se incorpora una molécula de ADE por celda unidad (Tabla 10.15).

Tabla 10.15. Análisis químico de las distintas muestras.

Muestra	C	H	N	C/N exp	C/N teórico	% orgánico	moles de ADE/c.u.
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2,5A	10,17	2,85	1,5	7,91	8	14,52	0,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10A	9,81	2,66	1,46	7,84	8	13,93	0,94
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40A	10,55	2,82	1,57	7,86	8	14,93	1,01
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2SA	9,86	2,84	1,47	7,85	8	14,16	0,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10SA	10,05	2,8	1,5	7,81	8	14,34	0,97
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40SA	9,52	2,55	1,43	7,79	8	13,50	0,91
S-18-160B-6	9,82	2,63	1,61	7,11	8	14,06	1,04

Para poder evaluar la actividad catalítica de los materiales, es necesario eliminar la materia orgánica ocluida en el interior de la estructura. Al igual que para los materiales sintetizados en los capítulos anteriores, las muestras se calcinaron a 550°C.

En la Figura 10.36 se comparan los difractogramas de rayos X de las muestras antes y después de calcar. Se puede apreciar que los picos característicos de esta estructura se mantienen, aunque se observan algunos cambios en las intensidades relativas. Como ya se comentó, esto puede atribuirse a que la estructura SAPO-18 es muy flexible y las dimensiones de la celda unidad sufren cambios considerables al pasar de la forma recién preparada a la calcinada y estos cambios se ven reflejados en los patrones de difracción pero la topología se mantiene durante este proceso, siendo mayor la simetría al producirse la calcinación [25, 26].

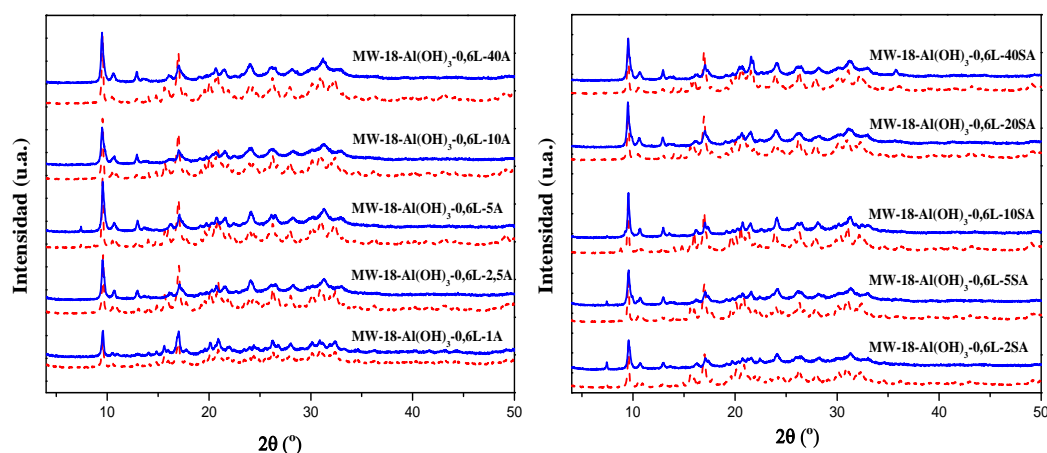


Figura 10.36. Difractogramas de rayos X de muestras antes (línea discontinua) y después de calcar (línea continua).

Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos orgánicos en el interior de la estructura se vuelven a hacer ensayos termogravimétricos (Figura 10.37). Se puede apreciar que tras la calcinación se elimina toda la materia orgánica de las distintas muestras. La mínima pérdida de peso (inferior al 0,4%), que se puede observar ahora a temperaturas superiores a 300°C puede ser explicada por la deshidroxilación de la red. Los termogramas muestran que, en ambos sistemas, las muestras preparadas a menor tiempo de cristalización contienen mayor cantidad de agua adsorbida (pérdida de peso a temperatura inferior a 150°C).

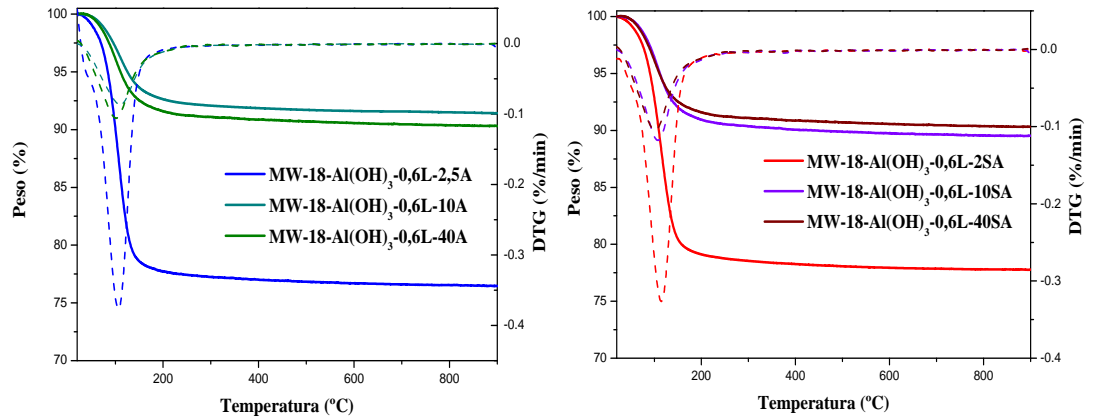


Figura 10.37. Análisis termogravimétrico de las muestras calcinadas. En línea continua se representa la variación de peso y en línea discontinua su derivada (DTG).

Los materiales calcinados fueron analizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales. Todas las muestras presentan isothermas tipo I, típicas de materiales microporosos (Figura 10.38) [15]. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 10.16. Al contrario que ocurría con los materiales SAPO-34 se observa que todas las muestras preparadas en horno de microondas tienen valores de áreas superficiales bastante superiores a la muestra preparada en la estufa. En general, se produce un aumento en el área microporosa, el área externa y el volumen de poro tanto microporoso como externo. Por lo tanto la síntesis en microondas ha producido una gran mejora de las propiedades texturales de este material.

Las muestras preparadas en microondas con agitación y sin agitación siguen la misma tendencia, ya que en ambos casos tienen lugar un aumento del área BET al aumentar el tiempo de síntesis. Este aumento es debido en gran medida a un aumento sustancial del área microporosa, mientras que el área no microporosa disminuye. Por lo tanto, la relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ aumenta. Cabe destacar que las muestras preparadas con

agitación presentan, en todos los casos, valores superiores de todas estas magnitudes y teniendo siempre una menor relación $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$, esto quiere decir que estas muestras preparadas con agitación puedan favorecer mejor la accesibilidad del metanol a los centros activos.

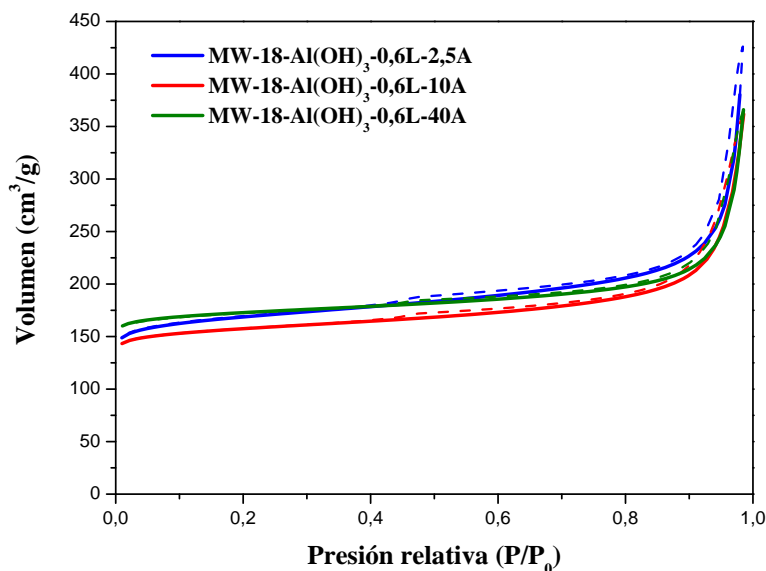


Figura 10. 38. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas.

Tabla 10.16. Propiedades texturales de las muestras SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen (cm ³ /g)			
	A _{BET}	A _{micro}	A _{ext}	V _{tot}	V _{micro}	V _{ext}	V _{micro} /V _{total}
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2,5A	619	518	101	0,66	0,22	0,44	0,33
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10A	579	502	77	0,56	0,21	0,35	0,38
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40A	636	573	63	0,57	0,24	0,33	0,42
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2SA	485	396	89	0,47	0,17	0,30	0,36
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10SA	537	467	70	0,45	0,19	0,26	0,42
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40SA	536	485	51	0,44	0,20	0,24	0,45
S-18-160B-6	369	343	26	0,24	0,10	0,14	0,42

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO-18 se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados se presentan en la Tabla

10.17. En todas las muestras preparadas en el horno de microondas se obtienen relaciones Si/(Al+P) similares a la del gel de partida y a la obtenida para la muestra preparada en la estufa. Por lo tanto, no se observan grandes diferencias en la incorporación de silicio en las distintas muestras sintetizadas.

Tabla 10.17. Análisis elemental de las muestras SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2,5A	Si _{0,14} Al _{0,44} P _{0,42} O ₂	0,17	0,17	0,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10A	Si _{0,14} Al _{0,47} P _{0,39} O ₂	0,17	0,16	0,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40A	Si _{0,14} Al _{0,44} P _{0,43} O ₂	0,17	0,16	0,98
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-2SA	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,17	0,19	1,12
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-10SA	Si _{0,17} Al _{0,45} P _{0,38} O ₂	0,17	0,21	1,19
MW-18-Al(OH) ₃ -0,6L-40SA	Si _{0,14} Al _{0,44} P _{0,43} O ₂	0,17	0,17	0,98
S-18-160B-6	Si _{0,16} Al _{0,43} P _{0,41} O ₂	0,17	0,19	1,12

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación

$$[Si/(Si+Al+P)]_{\text{productos}}/[Si/(Si+Al+P)]_{\text{gel}}$$

10.2.3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL PROCESO MTO

Se llevaron a cabo tests catalíticos con los distintos catalizadores a velocidad espacial de 1,2 h⁻¹ y a distintas temperaturas. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C₂⁻-C₄⁻) para los materiales SAPO-18 se presentan en la Figura 10.39. A 350 y 400°C las muestras preparadas en horno de microondas presentan una estabilidad mayor que el catalizador preparado en la estufa, pero a 450°C es ésta muestra, S-18-160B-6, con la que se obtienen mejores resultados. A diferencia de los catalizadores SAPO-34 preparados en horno de microondas con los cuales se obtenían siempre los mejores resultados de estabilidad con las muestras con mayor tiempo de tratamiento térmico, en este caso esto no ocurre siempre. A 350°C, los mejores catalizadores son los obtenidos tras 10 horas de cristalización en el horno microondas, mejorando mucho los datos obtenidos con la muestra preparada en la estufa. Con las muestras MW-18-AlCl₃-0,6L-10A y MW-18-AlCl₃-0,6L-10SA se mantienen conversiones superiores al 80% durante 5 y 6 horas, respectivamente, mientras que con la muestra S-18-160B-6 sólo se obtienen estos resultados durante 1 hora. A 400°C es con el catalizador MW-18-AlCl₃-0,6L-40A con el que se obtienen mejores resultados, manteniendo conversiones superiores al 80% durante 18 horas. Con la muestra MW-18-AlCl₃-0,6L-10A se mantienen estos valores durante 15 horas mientras que con las muestras MW-18-AlCl₃-0,6L-10SA, MW-18-AlCl₃-0,6L-40SA y S-18-160B-6 se obtienen estos valores 14 horas. A 450°C los resultados obtenidos son

ligeramente diferentes, obteniéndose los mejores resultados con la muestra S-18-160B-6 que mantienen altas conversiones durante 6 horas. Con las muestras MW-18-AlCl₃-0,6L-10A, MW-18-AlCl₃-0,6L-40A y MW-18-AlCl₃-0,6L-10SA se alcanzan estos valores durante 5 horas y con la muestra MW-18-AlCl₃-0,6L-40SA durante 4 horas.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que tanto la cantidad de silicio y posiblemente su manera de incorporarse a la red, como la morfología y tamaño de los cristales influyen en la actividad de las muestras.

Al igual que sucede con los demás catalizadores comentados anteriormente, la relación C_2^-/C_3^- (Figura 10.40) aumenta significativamente al pasar de 350 a 400 °C (de 0,5 a 0,75) y de 400 a 450°C (de 0,75 a 1,25). Se obtienen relaciones C_2^-/C_3^- similares para todas las muestras aunque con la muestra S-18-160B-6 se obtienen valores ligeramente superiores a 350 y 400°C.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción se muestra en los Anexos 10.11, 10.12 y 10.13 para los distintos catalizadores. Por lo general, no se observan grandes diferencias en la distribución de los productos de reacción para los distintos catalizadores, ya que se obtienen cantidades parecidas de los diferentes productos cuando se tienen conversiones similares.

Como se ha visto a lo largo de este capítulo se ha conseguido sintetizar materiales SAPO-34 y SAPO-18 en horno de microondas con y sin agitación. Los sólidos obtenidos presentan, en algunos casos, propiedades fisicoquímicas diferentes a las obtenidas en la síntesis convencional en estufa. Estas diferencias proporcionan a estos materiales unas características especiales que mejoran en gran medida la estabilidad del material en el proceso MTO, ralentizando la desactivación del catalizador.

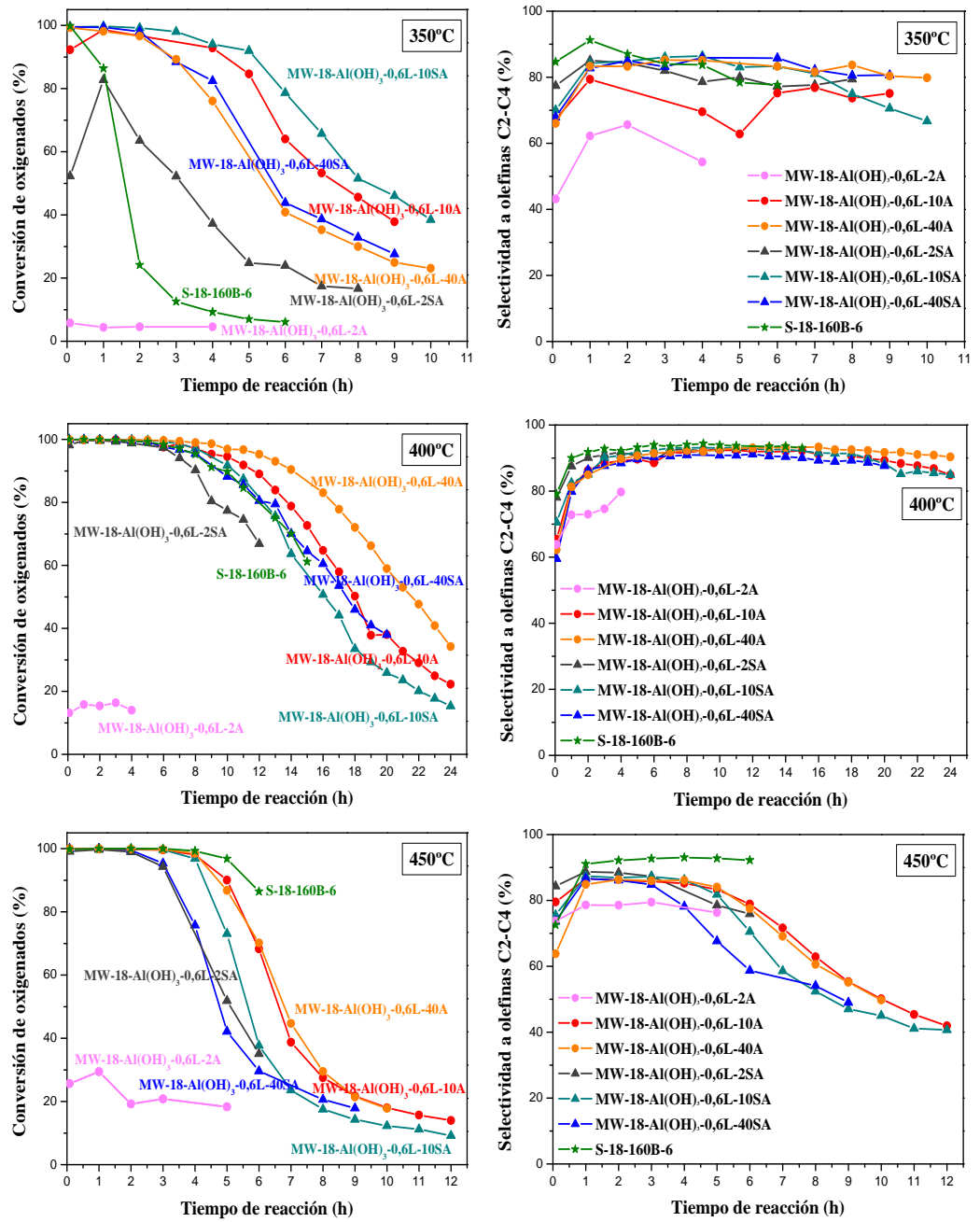


Figura 10.39. Conversión de oxigenados (MEOH + DME) vs tiempo de reacción y selectividad a olefinas ligeras vs tiempo de reacción a 350, 400 y 450°C para los materiales SAPO-18 sintetizados. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.

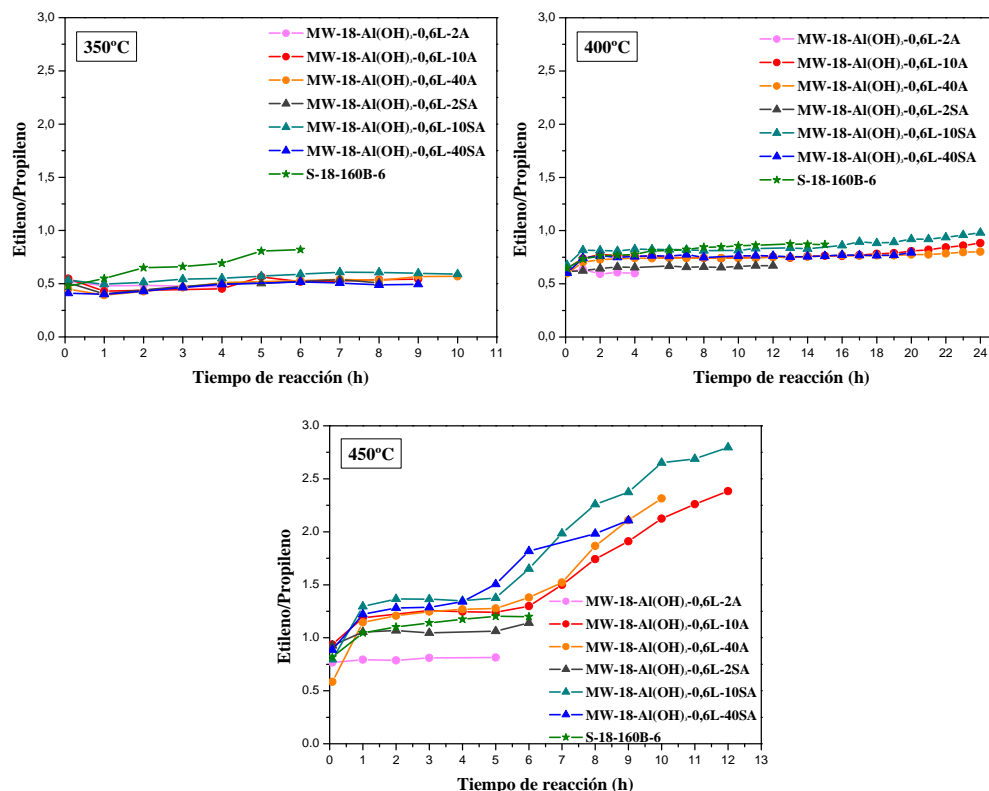


Figura 10.40. Relación Etileno/Propileno a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas para los materiales SAPO-18 sintetizados. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27 (1998) 213.
- [2] S.E. Park, D.S. Kim, J.S. Chang, W.Y. Kim, *Catal. Today*, 44 (1998) 301.
- [3] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 195.
- [4] D.P. Serrano, M.A. Uguina, R. Sanz, E. Castillo, A. Rodriguez, P. Sanchez, *Microporous Mesoporous Mater.*, 69 (2004) 197.
- [5] C.S. Cundy, J.O. Forrest, *Microporous Mesoporous Mater.*, 72 (2004) 67.
- [6] S.H. Jung, J.S. Chang, J.S. Hwang, S.E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 64 (2003) 33.
- [7] S.H. Jung, J.S. Chang, Y.K. Hwang, S.E. Park, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 280.
- [8] Y.K. Hwang, J.S. Chang, Y.U. Kwon, S.E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 68 (2004) 280.
- [9] J.C. Lin, J.T. Dipre, M.Z. Yates, *Langmuir*, 20 (2004) 1039.

-
- [10] Y.K. Hwang, J.S. Chang, S.E. Park, D.S. Kim, Y.U. Kwon, S.H. Jhung, J.S. Hwang, M.S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 556.
- [11] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 296.
- [12] Wm.C. Conner, G. Tompsett, K.H. Lee, K.S. Yngvesson, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 13913.
- [13] J.A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G.F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 15791.
- [14] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *U.S. Patent* 4440871 (1984).
- [15] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [16] C.S. Blackwell, R.L. Patton, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6135.
- [17] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 731
- [18] Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto, *Catal. Lett.*, 140 (2010) 22
- [19] J. W. Beeckman, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 805.
- [20] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 169 (1998) 227.
- [21] X. Wu, M.G. Abraha, R.G. Anthony, *Appl. Catal. A: Gen.*, 260 (2004) 63.
- [22] B.P.C. Hereijgers, F. Bleken, M.H. Nilsen, S. Svelle, K. Lillerud, M. BjØrgen, B.M. Weckhuyen, Unnie Olsbye, *J. Catal.*, 264 (2009) 77.
- [23] J. Chen, J.M. Thomas, R.P. Townsend, C.M. Lok, *U.K. Patent Application* 9318644.3 (1993).
- [24] A. Buchholz, W.Wang, A.Arnold, M.Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 57 (2003) 157.
- [25] H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10385.
- [26] A. Simmen, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, *Zeolites*, 11 (1991) 654.



**RECOPIACIÓN
GENERAL DE LOS
RESULTADOS**

CAPÍTULO 11

RECOPIACIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

En los capítulos anteriores se han descrito diferentes estrategias de síntesis para el SAPO-34 y SAPO-18 proporcionando materiales con distintas propiedades fisicoquímicas. Al poseer unas características diferentes, su comportamiento catalítico en el proceso MTO, como se ha podido observar, es diferente.

En este capítulo se pretende recopilar los resultados más revelantes y comparar los distintos materiales obtenidos para tratar de explicar cuales son las principales diferencias entre ellos. Para ello, se han seleccionado los mejores materiales obtenidos de cada capítulo (Figura 11.1).

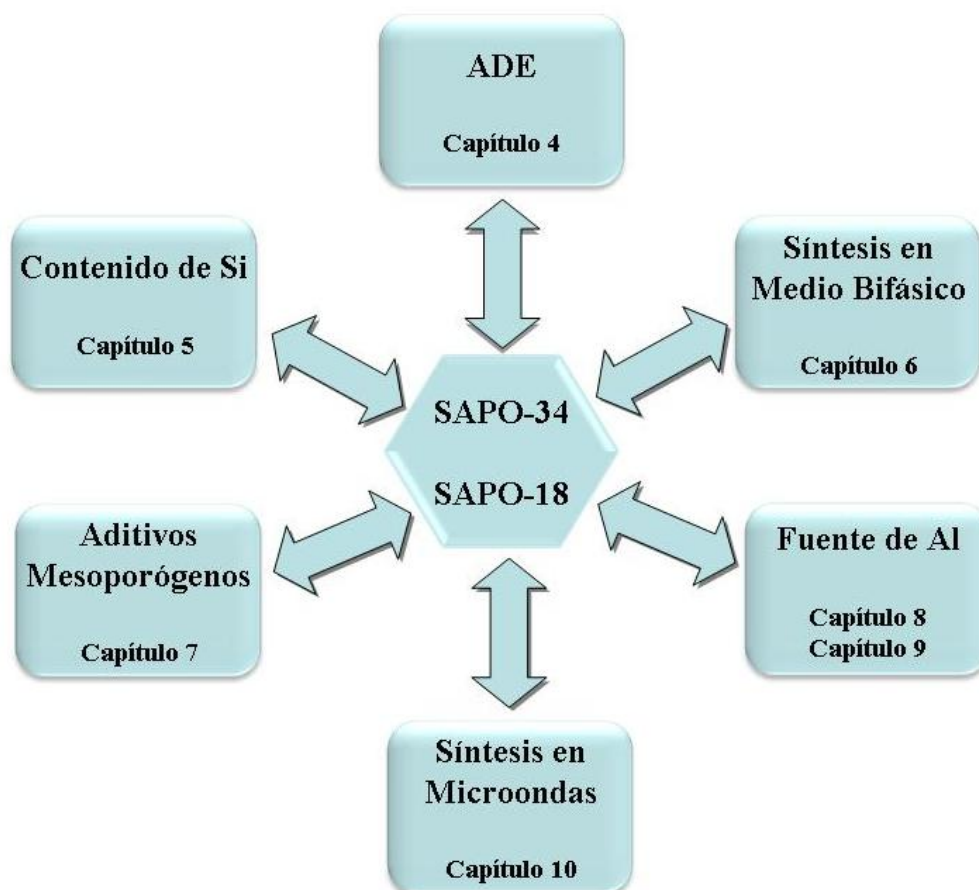


Figura 11.1. Esquema de los capítulos presentados en este trabajo.

11. Recopilación general de los resultados

11.1. MATERIALES SAPO-34

En la Tabla 11.1 se indican los materiales seleccionados y las condiciones de síntesis utilizadas, así como el capítulo correspondiente en el que se describen detalladamente la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de cada muestra. Entre las muestras seleccionadas, se ha incluido también como referencia una de las muestras de tamaño de cristal grande (S-DEA-5).

Tabla 11.1. Condiciones de síntesis de muestras SAPO-34 seleccionadas.

Muestra	Fuente Al	Fuente Si	ADE	Medio	Aditivo	Tratam. térmico	Cap.
S-DEA-5	Al(OH) ₃	Ludox	DEA	acuoso	---	estufa	4
S-TEAOH-5	Al(OH) ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	estufa	4
B-CTABr-L4	Al(OH) ₃	Ludox	TEAOH	bifásico	CTABr negro de carbón	estufa	6
C-TEAOH-3	Al(OH) ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	estufa	7
S-TEAOH-AlCl₃-L	AlCl ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	estufa	8
Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T	Al(ⁱ PrO) ₃	TEOS	TEAOH	acuoso	---	estufa	9
MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA	AlCl ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	microondas	10

Las propiedades texturales, características morfológicas y la composición química de estos materiales, que ya se han comentado a lo largo de este trabajo, se resumen comparadas en las Tablas 11.2, 11.3 y 11.4. Como se puede apreciar en ellas, existen ciertas diferencias en las propiedades texturales, tamaño y morfología de los cristales, composición química y grado de incorporación de silicio.

Las propiedades texturales (Tabla 11.2) varían considerablemente de unas muestras a otras, con valores de área BET que oscilan entre 480 y 650 m²/g y volumen total de poro entre 0,35 y 0,55 cm³/g. Sin embargo, el volumen correspondiente a microporos es similar en todas las muestras, alrededor de 0,2-0,25 cm³/g. También es similar el área superficial no microporosa, entre aproximadamente 30 y 50 m²/g en todas las muestras, con las excepciones de Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T, que presenta un valor significativamente superior (84 m²/g) y S-DEA-5 que no presenta prácticamente nada de superficie externa (12 m²/g).

La morfología y tamaño de cristal de las distintas muestras están resumidos en la Tabla 11.3. Por lo general, utilizando hidróxido de tetraetilamonio como ADE se obtienen cristales de hábito romboédrico pseudocúbico, típicos de esta estructura, o en forma de placas, de tamaños entre 500 y 300 nm. Con la muestra S-DEA-5, preparada

utilizando como ADE la dietilamina, también se obtienen cristales romboédricos pero de un tamaño mucho mayor (20 x 20 x 5 μm). En el caso de la muestra $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-T}$ (sintetizada con isopropóxido de aluminio y TEOS) se obtienen agregados de forma esférica de 100 nm de diámetro constituidos por cristales mucho más pequeños. Cabe destacar, que las muestras sintetizadas en microondas presentan un tamaño de cristal bastante más pequeño.

Tabla 11.2. Propiedades texturales de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Área específica (m^2/g)			Volumen de Poro (cm^3/g)			
	A_{total}	A_{micro}	$A_{\text{no micro}}$	V_{total}	V_{micro}	$V_{\text{no micro}}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$
S-DEA-5	555	543	12	0,31	0,23	0,08	0,74
S-TEAOH-5	652	608	44	0,55	0,26	0,29	0,47
B-CTABr-L4	547	493	54	0,36	0,21	0,15	0,58
C-TEAOH-3	506	454	52	0,51	0,19	0,32	0,37
S-TEAOH-$\text{AlCl}_3\text{-L}$	619	588	31	0,42	0,25	0,17	0,60
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-T}$	527	443	84	0,48	0,19	0,29	0,40
MW-34-$\text{AlCl}_3\text{-0,6L-20SA}$	482	448	33	0,35	0,19	0,16	0,54

Tabla 11.3. Morfología y tamaño de partícula de las muestras SAPO-34.

Muestra	Descripción
S-DEA-5	Morfología cúbica-romboédrica de 20 x 20 x 5 μm .
S-TEAOH-5	Placas de 500 x 300 nm.
B-CTABr-L4	Morfología cúbica-romboédrica de 200 x 300 x 200 nm.
C-TEAOH-3	Placas de 500 x 300 nm.
S-TEAOH-$\text{AlCl}_3\text{-L}$	Morfología cúbica-romboédrica de 200 x 300 x 200 nm.
$\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-T}$	Aglomerados esféricos de 100 nm de diámetro constituidos por cristales mucho más pequeños.
MW-34-$\text{AlCl}_3\text{-0,6L-20SA}$	Placas rectangulares apiladas de 100 x 300 x 30 nm.

En la Tabla 11.4 se presenta la composición química de las diferentes muestras. Se observa que hay ciertas diferencias entre ellas y que el grado de incorporación de silicio no es un valor constante en todas ellas. Por lo general, la cantidad de silicio incorporada es equivalente a entre 1 y 1,5 veces el valor de su proporción en el gel de síntesis, menos para la muestra $\text{Al}(\text{PrO})_3\text{-170-2-24-T}$ (sintetizada con isopropóxido de aluminio y TEOS) que incorpora gran cantidad de silicio (contiene una proporción de Si igual a 3 veces el valor en el gel de síntesis) y para la muestra preparada en el horno de

11. Recopilación general de los resultados

microondas, en la cual la cantidad de silicio incorporado es mucho menor (incorpora una proporción de Si inferior al 40% de la contenida en el gel de síntesis).

Tabla 11.4. Análisis elemental de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Muestra	Composición molar del sólido	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si ^a
S-DEA-5	Si _{0,16} Al _{0,56} P _{0,24} O ₂	0,17	0,20	1,21
S-TEAOH-5	Si _{0,17} Al _{0,43} P _{0,40} O ₂	0,15	0,20	1,31
B-CTABr-L4	Si _{0,20} Al _{0,44} P _{0,36} O ₂	0,15	0,25	1,53
C-TEAOH-3	Si _{0,15} Al _{0,47} P _{0,39} O ₂	0,15	0,17	1,14
S-TEAOH-AlCl₃-L	Si _{0,13} Al _{0,48} P _{0,39} O ₂	0,15	0,15	1,00
Al(ⁱPrO)₃-170-2-24-T	Si _{0,28} Al _{0,43} P _{0,29} O ₂	0,10	0,39	3,08
MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA	Si _{0,05} Al _{0,50} P _{0,45} O ₂	0,15	0,06	0,38

^a El nivel de incorporación de silicio viene definido como la relación

$$[Si/(Si+Al+P)]_{\text{productos}}/[Si/(Si+Al+P)]_{\text{gel}}$$

En la Figura 11.2 se presentan los espectros RMN de silicio de las distintas muestras. Se pueden distinguir varias señales en el intervalo de desplazamiento químico de -89 a -120 ppm, que son atribuidas a los distintos entornos Si(nAl), señalados en la figura. Es importante destacar que los distintos materiales presentan espectros claramente diferentes unos de otros. En las muestras S-DEA-5, S-TEAOH-AlCl₃-L y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA se observa una sola banda ancha centrada en -89 ppm, atribuida a entornos Si(4Al), aunque la banda presenta cierta asimetría, con un pequeño aumento de intensidad hacia campo más alto. Esto indica que los átomos de Si están principalmente en posiciones de fósforo, rodeados por cuatro átomos de Al en la segunda esfera de coordinación. Por lo tanto se crea una carga negativa por cada átomo de Si en la red, que en este caso va a ser compensada por la carga positiva de las moléculas orgánicas ocluidas dentro de la estructura microporosa original y por protones tras la calcinación de la muestra, generando un centro ácido Brönsted. Sin embargo, en el caso de las muestras S-TEAOH-5, B-CTABr-L4, C-TEAOH-3 y Al(ⁱPrO)₃-170-2-24T además de esta banda centrada a -89 ppm, se pueden observar otras señales a -94, -100, -106 y -110 ppm, que corresponden a Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) y Si(0Al), respectivamente. La presencia de estas señales indica que, en estos casos, la incorporación de silicio a la red se produce por una combinación de los dos mecanismos de sustitución SM2 (el Si se incorpora en la posición de un átomo de P, generando una carga negativa en la red) y SM3 (sustitución simultánea de un par de átomos adyacentes de Al y P por dos átomos de Si, que no genera carga en la red y, por lo tanto, tampoco un centro ácido Brönsted).

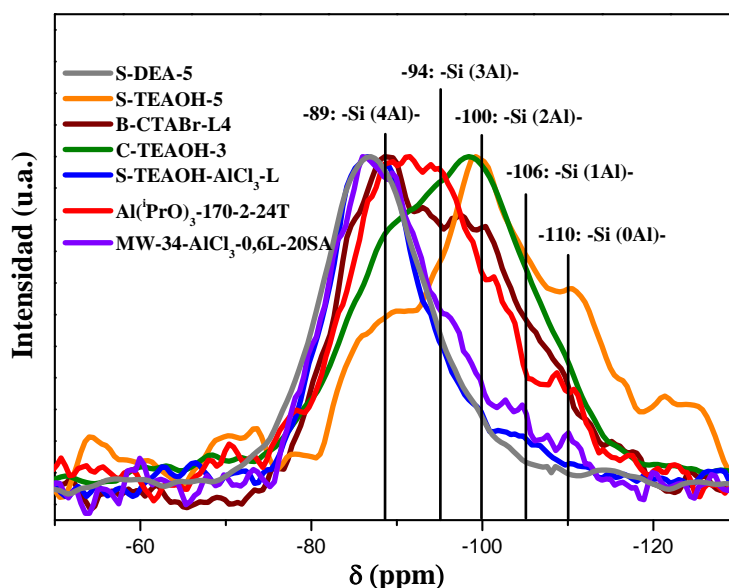


Figura 11.2. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-34 calcinadas.

Dependiendo de cuál de los dos mecanismos de sustitución sea el predominante, el tamaño y la concentración de las islas de Si será diferente y, por lo tanto, también el número total de centros ácidos para una concentración dada de silicio. Por otra parte, la fortaleza de los centros ácidos generados en el borde de las islas de silicio es mayor que la de los centros ácidos creados por átomos de silicio aislados ($\text{Si}(4\text{Al})$) y esta fuerza ácida aumenta a medida que el valor de n disminuye, en los diferentes entornos de Si, $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$. Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 11.2, cabría esperar que las muestras S-TEAOH-5, B-CTABr-L4, C-TEAOH-3 y $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ -170-2-24T presenten centros ácidos con una mayor fortaleza ácida que el resto de muestras, debido a la importante presencia relativa de este tipo de entornos en esta muestra. Estas muestras presentarían diferente valor promedio de fuerza ácida, que debe disminuir a medida que el centro de gravedad de la envolvente de las distintas señales del espectro RMN de Si se desplaza hacia campo más bajo.

Debido a todas a estas diferencias en las propiedades fisicoquímicas, las muestras van a presentar un comportamiento catalítico diferente unas de otras. Los resultados de actividad catalítica para el proceso MTO a 400°C se comparan en la Figura 11.3. Se observa una tendencia general en la cual, a medida que el valor n aumenta en los diferentes entornos de silicio, $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$, aumenta la estabilidad en el proceso MTO, ya que las muestras que presentan una acidez más moderada permiten transformar el metanol en olefinas de cadena corta evitando las transformaciones de éstas en productos más pesados que desactivan el catalizador. De esta manera, la muestra MW-34- AlCl_3 -0,6L-20SA (prácticamente solo tiene entornos

11. Recopilación general de los resultados

Si(4Al) y por lo tanto presenta una acidez más débil que si hubiera mayor cantidad de los demás entornos de Si) es la que presenta mejores resultados en el proceso MTO, manteniendo conversiones superiores al 80% durante 18 horas. Sin embargo la distribución del silicio en el sólido no es el único factor determinante en la estabilidad del catalizador en el proceso MTO. Se observa claramente que las muestras S-DEA-5, S-TEAOH-AlCl₃-L y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA presentan prácticamente la misma distribución de silicio (básicamente entornos Si(4Al)) y sin embargo su actividad catalítica es muy diferente. La muestra S-DEA-5 mantiene conversiones de oxigenados superiores al 80% tan solo durante 1 hora de reacción, mientras que con las muestras S-TEAOH-AlCl₃-L y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA ese tiempo se incrementa hasta las 10 y 18 horas, respectivamente. Estas grandes diferencias en la estabilidad de los catalizadores se deben al tamaño de partícula que presentan. En el caso de la muestra S-DEA-5 se obtienen cristales de grandes dimensiones, romboedros de 20 x 20 x 5 μm, que dificultan mucho la difusión de los productos, bloqueando las cavidades de la estructura y desactivando el catalizador rápidamente. Las muestras S-TEAOH-AlCl₃-L y MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA tienen la misma composición de gel y se diferencian en la fuente de energía que proporciona el calor, en el primer caso es una estufa y en el segundo caso es un microondas. Con la síntesis en microondas se facilita el control del tamaño de partícula de los cristales y su morfología, se reduce el tiempo de síntesis de 5 días a 20 horas y se consigue una mayor uniformidad en el tamaño de los cristales. Con la muestra preparada en la estufa, S-TEAOH-AlCl₃-L se obtienen romboedros de 200 x 300 x 200 nm mientras que utilizando la radiación de microondas (MW-34-AlCl₃-0,6L-20SA) se obtienen placas rectangulares apiladas de 100 x 300 nm de tan sólo 30 nm de espesor. Esta morfología tan peculiar, reduce en gran medida el camino de difusión de reactivos y productos y consecuentemente mejora el acceso a las cavidades internas características de este material, y junto con la acidez moderada que posee esta muestra retardan la desactivación del catalizador, aumentando su vida útil del mismo.

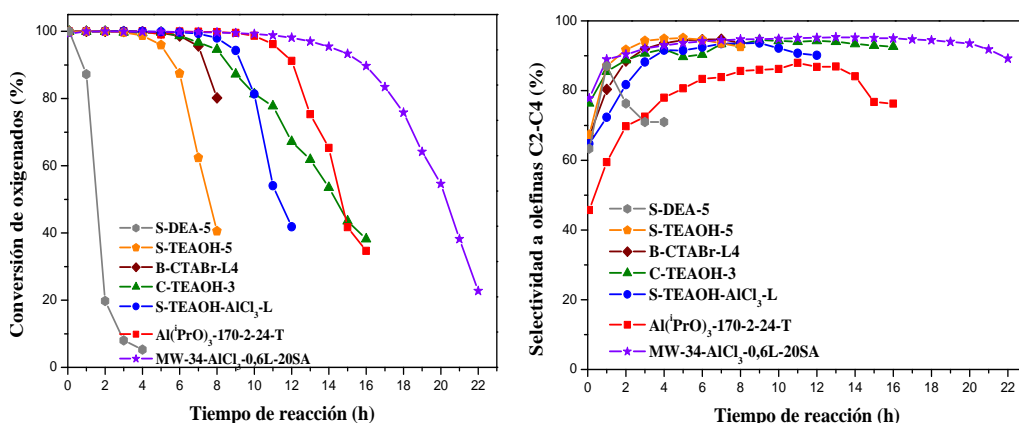


Figura 11.3. Conversión de oxigenados y selectividad a olefinas C₂-C₄ para distintos materiales SAPO-34. Condiciones de reacción: temperatura = 400°C y WHSV = 1,2 h⁻¹.

11.2. MATERIALES SAPO-18

Los materiales seleccionados y las condiciones de síntesis utilizadas, así como el capítulo correspondiente en el que se describen detalladamente la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de cada muestra, se indican en la Tabla 11.5.

Tabla 11.5. Condiciones de síntesis de muestras SAPO-18 seleccionadas.

Muestra	Fuente Al	Fuente Si	ADE	Medio	Aditivo	Tratam. térmico	Cap.
S-18-160B-6	Al(OH) ₃	Aerosyl	DPREt	acuoso	---	estufa	4
CHI-18-2	Al(OH) ₃	Aerosy	DPREt	acuoso	quitosano	estufa	7
S-18-AlCl₃-T	AlCl ₃	TEOS	DPREt	acuoso	---	estufa	8
Al(ⁱPrO)₃-150-24-L	Al(ⁱ PrO) ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	estufa	9
Al(ⁱPrO)₃-150-3-24-L	Al(ⁱ PrO) ₃	Ludox	TEAOH	acuoso	---	estufa	9
MW-18-Al(OH)₃-0,6L-40A	Al(OH) ₃	Ludox	DPREt	acuoso	---	microondas	10

Las principales propiedades fisicoquímicas de estos materiales, que ya se han comentado a lo largo de este trabajo, se presentan en las Tablas 11.6, 11.7 y 11.8. Como se puede apreciar en ellas, existen ciertas diferencias en las propiedades texturales, tamaño y morfología de los cristales, composición química y grado de incorporación de silicio.

Las propiedades texturales (Tabla 11.6) varían considerablemente de unas muestras a otras. Los valores de área BET oscilan entre 370 y 650 m²/g y los de volumen de poro entre 0,25 y 0,60 cm³/g. Hay que destacar, además, que la muestra S-18-AlCl₃-T presenta valores tanto de volumen de poro como de área superficial correspondientes a mesoporos significativamente superiores al resto de las muestras.

Tabla 11.6. Propiedades texturales de las muestras SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)			Volumen de Poro (cm ³ /g)			
	A _{total}	A _{micro}	A _{no micro}	V _{total}	V _{micro}	V _{no micro}	V _{micro} /V _{total}
S-18-160B-6	369	343	26	0,24	0,10	0,10	0,42
CHI-18-2	557	537	20	0,37	0,23	0,23	0,62
Al(ⁱPrO)₃-150-24-L	650	611	39	0,49	0,26	0,26	0,53
Al(ⁱPrO)₃-150-3-24-L	617	565	52	0,41	0,24	0,24	0,59
S-18-AlCl₃-T	457	312	145	0,48	0,13	0,35	0,27
MW-18-Al(OH)₃-0,6L-40A	636	573	63	0,57	0,24	0,24	0,42

11. Recopilación general de los resultados

La morfología y tamaño de cristal de las distintas muestras está resumida en la Tabla 11.7. Para las muestras S-18-160B-6 y CHI-18-2 se obtienen aglomerados de pequeñas placas de 400-300 nm. En el caso de utilizar isopropóxido de aluminio y TEOH como ADE se obtiene una morfología diferente. Con la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$ se obtienen romboedros de 100 x 200 x 200 nm y con la muestra $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-24-L}$ se obtienen placas de 300 x 400 x 50 nm formadas por pequeños cristales de forma irregular. Sin embargo, con la muestra preparada en horno de microondas se obtienen esferas de 5 μm de diámetro formadas por láminas de 2 μm de longitud y 50 nm de espesor.

Tabla 11.7. Morfología y tamaño de partícula de las muestras SAPO-18.

Muestra	Descripción
S-18-160B-6	Aglomerados de pequeñas placas de 400 x 300 nm.
CHI-18-2	Aglomerados de pequeñas placas de 350 x 250 nm.
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$	Placas romboédricas de 100 x 200 x 20 nm.
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-24-L}$	Placas de forma cilíndrica de 300 x 400 x 50 nm formadas por pequeños cristales de forma irregular.
S-18-$\text{AlCl}_3\text{-T}$	Cubos-romboédricos de 10 x 10 x 15 μm .
MW-18-$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-0,6L-40A}$	Esferas de 5 μm de diámetro formadas por láminas de 2 μm de longitud y unos 50 nm de espesor.

En la Tabla 11.8 se presenta la composición química de las diferentes muestras. Se observa que hay ciertas diferencias entre ellas y que el grado de incorporación de silicio no es un valor constante en todas ellas. Las muestras preparadas con hidróxido de aluminio (S-18-160B-6, CHI-18-2 y MW-18- $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-0,6L-40A}$) incorporan una proporción de silicio muy próxima a la del gel de síntesis, mientras que con las demás muestras, preparadas con tricloruro de aluminio e isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$, $\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-24-L}$, y S-18- $\text{AlCl}_3\text{-T}$) la incorporación de silicio es bastante menor.

Tabla 11.8. Análisis elemental de las muestras SAPO-18 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Al+P) gel	Si/(Al+P) muestra	Incorporación de Si
S-18-160B-6	$\text{Si}_{0,16}\text{Al}_{0,43}\text{P}_{0,41}\text{O}_2$	0,16	0,14	0,93
CHI-18-2	$\text{Si}_{0,13}\text{Al}_{0,46}\text{P}_{0,41}\text{O}_2$	0,16	0,15	0,95
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-24-L}$	$\text{Si}_{0,06}\text{Al}_{0,54}\text{P}_{0,40}\text{O}_2$	0,15	0,06	0,46
$\text{Al}(\text{iPrO})_3\text{-150-3-24-L}$	$\text{Si}_{0,02}\text{Al}_{0,49}\text{P}_{0,49}\text{O}_2$	0,08	0,02	0,29
S-18-$\text{AlCl}_3\text{-T}$	$\text{Si}_{0,09}\text{Al}_{0,50}\text{P}_{0,41}\text{O}_2$	0,16	0,10	0,63
MW-18-$\text{Al}(\text{OH})_3\text{-0,6L-40A}$	$\text{Si}_{0,14}\text{Al}_{0,44}\text{P}_{0,43}\text{O}_2$	0,16	0,16	0,98

Debido a todas a estas diferencias en las propiedades fisicoquímicas, las muestras van a presentar un comportamiento catalítico diferente unas de otras. Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta (C_2-C_4) para los distintos materiales SAPO-18 a 400°C se presentan en la Figura 11.4. En ella se puede observar como los diferentes sólidos preparados tienen un comportamiento diferente en la reacción MTO. La muestra S-18-AlCl₃-T es la que se desactiva antes. Sólo es capaz de mantener altas conversiones de oxigenados durante el comienzo de reacción, ya que transcurrida una hora se obtiene un 70% de conversión y a las dos horas tan sólo hay un 15% de conversión. Esto es debido a que esta muestra tiene un tamaño de cristal bastante grande ya que está formada por romboedros de 10 x 10 x 15 µm. Por lo tanto, al tener un gran tamaño de partícula, se dificulta la accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos y por consiguiente, la desactivación del catalizador es muy rápida. La muestra Al(ⁱPrO)₃-150-3-24L presenta un perfil ligeramente diferente a las demás muestras, ya que no se llega a obtener el 100% de conversión, siendo los valores máximos entorno al 90%. Sin embargo la velocidad de desactivación de este material es ligeramente más lenta, ya que se mantienen conversiones superiores al 70% durante 16 horas. La menor actividad de este material puede ser debida a que esta muestra incorpora una cantidad muy baja de silicio y por lo tanto presenta una concentración de centros ácidos muy inferior al resto de las muestras.

Las otras cuatro muestras presentan un perfil bastante similar aunque con ciertas diferencias. La muestra S-18-160B es la que se desactiva antes ya que mantiene conversiones altas (superiores al 80%) durante 12 horas de reacción. Para la muestra en la que se adiciona quitosano (CHI-18-2) como aditivo ese tiempo se alarga hasta las 16 horas. Esto es debido a que esta muestra posee un tamaño cristalino ligeramente menor, lo cual facilita la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos haciendo que este catalizador se desactive más lentamente que el S-18-160B. Con la muestra Al(ⁱPrO)₃-150-24L se obtiene conversiones similares a la muestra CHI-18-2 ya que también mantiene conversiones altas durante 15-16 horas. Esto es debido a que aunque la muestra Al(ⁱPrO)₃-150-24L posee un bajo contenido de silicio, sus mejores propiedades texturales (con área superficial de 650 m²/g y volumen de poro de 0,49 cm³/g) y menor tamaño cristalino (romboedros de 100 x 200 x 20 nm) también facilita la accesibilidad a los centros activos retardando la desactivación del catalizador. La muestra preparada en el microondas (MW-18-Al(OH)₃-0,6L-40A) es la que presenta mejores resultados. Con ella se mantienen conversiones altas durante 18 horas de reacción. Con esta muestra se mejora considerablemente los valores de conversión obtenidos para la muestra preparada con la misma composición de gel pero realizando el tratamiento hidrotérmico en la estufa (S-18-160B). Esta mejora de la estabilidad se puede atribuir al cambio en la morfología obtenida al emplear la radiación microondas. Esta muestra presenta agregados esféricos de 5 µm de diámetro, constituidos por

11. Recopilación general de los resultados

láminas de 2 μm de longitud de apenas unos 50 nm de espesor, lo que mejora mucho los problemas difusionales de este tipo de catalizadores ya que se reduce mucho el camino de difusión y por lo tanto se disminuye el tiempo de residencia de los hidrocarburos en el interior de los microporos del catalizador.

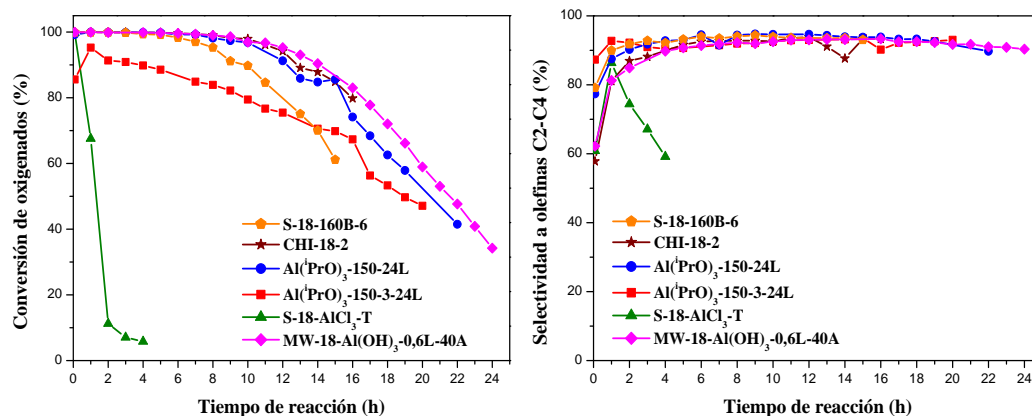


Figura 11.4. Conversión de oxigenados y selectividad a olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ para distintos materiales SAPO-18. Condiciones de reacción: temperatura = 400°C y $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$.

11.3. CONSIDERACIÓN FINAL. SAPO vs ZEOLITA

Finalmente, como colofón del estudio, se presentan de forma comparativa los resultados obtenidos con los dos mejores catalizadores preparados en este trabajo (SAPO-34: MW- AlCl_3 -0,6-20SA y SAPO-18: MW-18- $\text{Al}(\text{OH})_3$ -0,6-40A) optimizados para la producción de olefinas, con una zeolita ZSM-5 comercial (CBV 5020, Si/Al=25) representativa de un catalizador óptimo para la producción de gasolina mediante el proceso MTG. En este punto se va a destacar el comportamiento totalmente diferente de ambos tipos de catalizadores (SAPO-Zeolita), como se ha comentado repetidamente, asociado a sus diferencias en estructura y acidez.

Como es bien conocido, la **ZSM-5** es una zeolita con estructura tridimensional formada por un sistema de canales sinusoidales y otro de canales rectos paralelos entre sí, y perpendiculares a los primeros. Ambos canales se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño. Los poros del sistema sinusoidal presentan dimensiones de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, mientras que los del recto muestran un tamaño de $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$, por lo que la ZSM-5 se engloba en las zeolitas de poro medio.

Los resultados de conversión y selectividad a olefinas de cadena corta ($\text{C}_2\text{-C}_4$) para los distintos materiales a 400°C se presentan en la Figura 11.5. En ella se puede

observar cómo los diferentes sólidos preparados tienen un comportamiento muy distinto en la reacción MTO. Con los dos materiales SAPO se obtienen resultados bastante parecidos manteniendo altas conversiones de oxigenados (mayores del 70%) durante 18 horas en ambos casos. Mientras que con la ZSM-5, durante todo el proceso de reacción estudiado (24 horas) se mantiene el 100% de conversión.

En comparación con los materiales SAPO, la zeolita ZSM-5 presenta una mayor estabilidad en el proceso MTO, siendo su proceso de desactivación más lento. El tamaño de las cavidades es el principal responsable de esta desactivación. La desactivación se inicia cuando se forman compuestos aromáticos y compuestos ramificados en el interior de las cajas de mayor tamaño. Estas moléculas no pueden difundir a través de las estructuras porosas de los SAPO porque sus diámetros son mayores que la apertura de sus cajas. Por lo tanto, permanecen en el interior de las cajas dando lugar a depósitos carbonosos bloqueando las aperturas de los poros e impidiendo el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos.

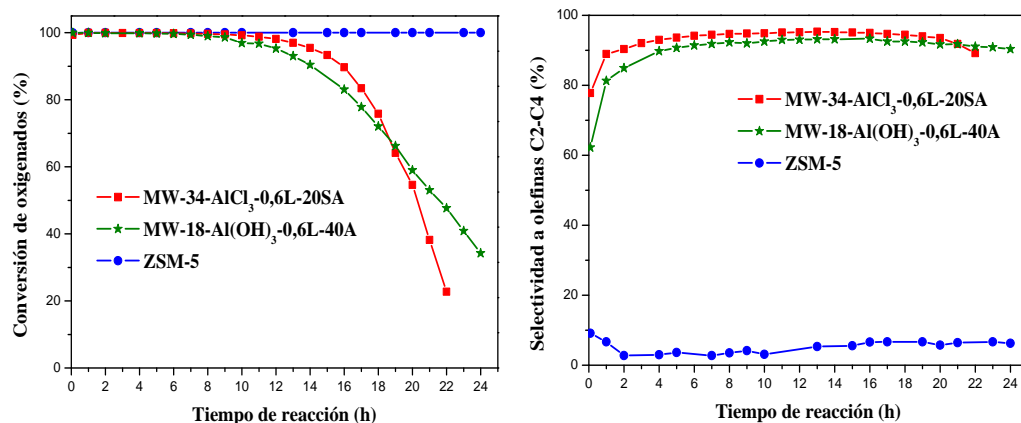


Figura 11.5. Conversión de oxigenados y selectividad a olefinas C₂-C₄ para distintos materiales. Condiciones de reacción: temperatura = 400°C y WHSV = 1,2 h⁻¹.

Mientras que el catalizador no se desactiva, la selectividad total a olefinas ligeras es prácticamente la misma, alrededor del 90%, para los dos silicoaluminofosfatos. En el caso de la zeolita ZSM-5 no se obtienen selectividades de olefinas ligeras superiores al 10% en ningún momento de la reacción. Esto es debido a la elevada acidez de este material, con el cual la reacción no se para en las olefinas ligeras, sino que continúa obteniéndose cantidades apreciables de hidrocarburos más pesados, como ya se comentó en el capítulo 1.

En la Figura 11.6 se muestran las selectividades a los distintos productos de reacción de una forma más detallada.

11. Recopilación general de los resultados

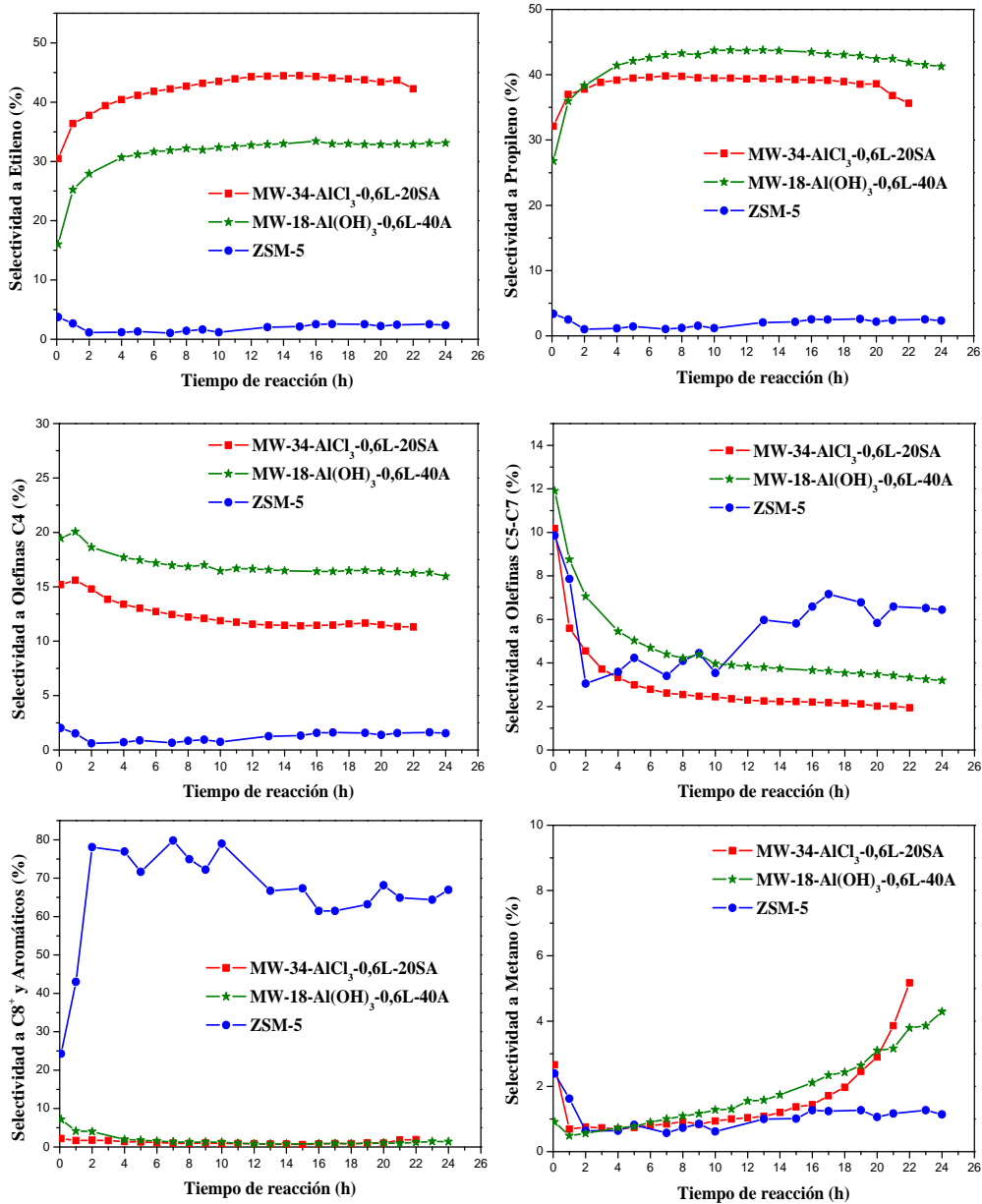


Figura 11.6. Selectividad a los distintos productos para los diferentes materiales. Condiciones de reacción: temperatura de reacción = 400°C y WHSV = 1,2 h⁻¹.

Se observan importantes diferencias en la proporción de los distintos productos obtenidos. Con los dos silicoaluminofosfatos estudiados se obtienen resultados más parecidos pero existen algunas diferencias que merece la pena destacar. Como ya se ha

comentado a lo largo del trabajo, con el SAPO-18 se obtienen mayores cantidades de propileno y olefinas C4 y menores de etileno en comparación con el SAPO-34. Este resultado indica que el SAPO-18, dentro de lo que llamamos olefinas de cadena corta, favorece la formación de los productos más pesados. Esto es debido a la geometría de los poros de este material que presenta cajas de un tamaño algo mayores que el SAPO-34. Con la ZSM-5 se obtienen resultados totalmente diferentes. El producto predominante son los hidrocarburos pesados y compuestos aromáticos, siendo alrededor del 60-80%. Como ya se ha repetido, estas diferencias son debidas a la estructura de este material, que posee canales y cavidades más grandes y a la mayor acidez intrínseca del mismo. Estas diferencias permiten que hidrocarburos más pesados y compuestos aromáticos puedan difundir mejor a través de sus canales y salir al exterior sin llegar a ser craqueadas.

Por lo tanto, los zeotipos SAPO-34 y SAPO-18 al tener un tamaño de poro pequeño, menor que el de la ZSM-5, y centros ácidos de menor fuerza reducen la producción de hidrocarburos aromáticos, obteniéndose así mayor rendimiento a olefinas ligeras.

A grayscale scanning electron micrograph (SEM) showing a complex, layered, and fibrous structure. The image displays numerous overlapping, rectangular and elongated plate-like structures, some of which are stacked vertically, creating a textured, three-dimensional appearance. The overall morphology suggests a highly ordered, possibly crystalline or semi-crystalline material with a layered architecture. The lighting highlights the edges and surfaces of these layers, giving them a sense of depth and texture.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Como consecuencia del trabajo realizado sobre la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los materiales SAPO-34 y SAPO-18 en el proceso MTO se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Es posible preparar silicoaluminofosfatos sólidos ácidos microporosos con estructura tipo chabacita (SAPO-34) empleando diversos agentes directores de estructura. Estos catalizadores, aún con la misma estructura presentan propiedades diferentes (mesoporosidad, acidez, tamaño cristalino, morfología, distribución de Si, etc.) y su comportamiento catalítico en la reacción de transformación de metanol a olefinas (MTO) se ve influenciado por estas propiedades. La muestra preparada con TEAOH es la que presenta mejores resultados en el proceso MTO, debido por una parte a que esta muestra es la que posee una mayor superficie externa, mayor volumen de poro y un menor tamaño de cristal, lo que podría justificar la menor desactivación de sus centros activos. En este sentido, los resultados de la caracterización tanto por difracción de rayos X como por FTIR (mayor número de silanoles, banda intensa a 3741 cm^{-1}), parecen indicar que esta muestra presentaría un mayor número de defectos lo que también confirmaría una mejor accesibilidad de las moléculas de reactivo a los centros activos, y por consiguiente su menor desactivación.

El silicoaluminofosfato SAPO-18 preparado con N,N-diisopropilamina como agente director de estructura, que presenta una acidez, mesoporosidad, tamaño cristalino y morfología similar al SAPO-34 preparado con TEAOH, muestra unos mejores resultados en el proceso MTO que dicho SAPO-34. Esto puede atribuirse a que al presentar propiedades fisicoquímicas parecidas, el factor determinante en la actividad catalítica va a ser las diferencias que existen en sus estructuras. Teniendo en cuenta sólo la geometría de los poros, la estructura SAPO-34 tiene una caja un poco más pequeña, por lo que sus poros se pueden bloquear por productos secundarios (coque) con mayor facilidad que los poros de la estructura SAPO-18, y esto podría explicar, en parte, la mayor estabilidad que presenta el SAPO-18.

Para los dos tipos de materiales obtenidos (SAPO-34 y SAPO-18) se obtienen los mejores catalizadores cuando se utiliza una proporción de silicio de $0,6\text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el gel de síntesis, ya que con esas condiciones experimentales se obtienen los materiales con las características fisicoquímicas más adecuadas para el proceso MTO.

Se han sintetizado catalizadores tipo SAPO-34 en medio bifásico empleando dos tipos de surfactantes, catiónico (CTABr) y neutro (HA). En ambos casos se observa que la cantidad de surfactante introducido en el gel de síntesis afecta a las propiedades fisicoquímicas del material final. A medida que aumenta la cantidad de surfactante en el

gel, aumenta el contenido de silicio en el material, pasando de incorporarse el Si a la estructura mediante el mecanismo de sustitución SM2 exclusivamente a producirse por una combinación de los mecanismos SM2 y SM3 dando lugar a materiales cada vez con mayor fortaleza ácida. Cuando se emplean concentraciones bajas de surfactante se obtienen tamaños cristalinos alrededor de 200-300 nm. Sin embargo, este tamaño es mayor cuando se utilizan mayores cantidades de surfactante, llegando a obtener cristales de 1 μm cuando se emplea la máxima cantidad de surfactante.

Estos catalizadores preparados en medio bifásico poseen propiedades físico-químicas tan diferentes (mesoporosidad, acidez, tamaño cristalino, morfología, distribución de Si etc.) que presentan un comportamiento catalítico de transformación de metanol a olefinas (MTO) muy diferente. La muestra B-CTABr-L4 tiene las mejores propiedades conjuntas de acidez moderada y pequeño tamaño cristalino y por lo tanto es la que presenta una mayor estabilidad en la reacción MTO, lo que demuestra el efecto beneficioso de esta nueva estrategia de síntesis.

Se observa una notable influencia en las propiedades fisicoquímicas y por lo tanto también en la actividad catalítica, de la fuente de silicio empleada en la síntesis de estos materiales en medio bifásico. La mayor diferencia es que al emplear TEOS se obtienen materiales con mayor contenido de silicio y con una acidez bastante más fuerte. Por lo tanto, la acidez más moderada que presentan las muestras preparadas con ludox, les permiten transformar el metanol en olefinas cortas evitando las transformaciones posteriores de las olefinas dando lugar a productos más pesados que desactivan el catalizador (que es lo que ocurre con las muestras preparadas con TEOS).

Se ha conseguido facilitar la accesibilidad a los centros ácidos de estos materiales adicionando agentes mesoporógenos (carbón y quitosano) al gel de síntesis. De esta manera se obtienen materiales de tipo SAPO-34 y SAPO-18 con un tamaño cristalino ligeramente menor, pero sobre todo, con mayor superficie y volumen externo. Ambas propiedades, menor tamaño de cristal y menor relación $V_{\text{total}}/V_{\text{micro}}$ facilitan la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos haciendo que los catalizadores preparados con quitosano y carbón se desactiven más lentamente.

Se ha demostrado que utilizando disoluciones muy diluidas se consigue reducir el tamaño de los cristales de estos materiales, mejorando en gran medida las propiedades catalíticas de los mismos. En estas condiciones se han preparado dos muestras con tricloruro de aluminio (con dos fuentes de silicio) que presentan una estabilidad en la reacción MTO muy parecida y siempre superior a la que presenta la muestra de referencia S-TEAOH-5, preparada con hidróxido de aluminio, en todas las temperaturas estudiadas. El hecho de que el comportamiento catalítico sea mejor se debe a que estas dos muestras presentan tamaños de cristal más pequeños que la muestra convencional. Este método de síntesis ha sido efectivo para el material SAPO-

34 (estructura CHA) mejorando en gran medida la estabilidad del catalizador en el proceso MTO. Sin embargo para el material SAPO-18 (estructura AEI) no se ha conseguido obtener cristales con menor tamaño y por lo tanto el catalizador preparado no presenta un mejor comportamiento catalítico comparado con el anteriormente sintetizado. Esto demuestra que estos sistemas son bastante complejos y que las estrategias de síntesis útiles para una determinada estructura zeolítica no son necesariamente extrapolables a otras estructuras.

Se ha estudiado exhaustivamente la síntesis de SAPO-34 utilizando isopropóxido de aluminio y dos fuentes de silicio distintas (ludox y TEOS), con diferentes composiciones de gel ($\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2x\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$, donde $x= 2, 2,5$ y 3 , $y= 37x$) y a distintas temperaturas de síntesis (120, 150 y 170°C). La incorporación de silicio a la estructura está muy influenciada por la fuente de silicio empleada y por la temperatura de síntesis. Es mayor cuando se emplea TEOS y cuanto mayor sea la temperatura de síntesis. De todas las condiciones estudiadas, los materiales que mejores resultados presentan en el proceso MTO tienen la composición $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:4\text{TEAOH}:75\text{H}_2\text{O}$ preparados con TEOS ya que se obtienen cristales con un tamaño de partícula menor que en los casos anteriores (son partículas esféricas con un tamaño alrededor de 100 nm, constituidas por cristales mucho más pequeños) y presentan una acidez moderada, que es la adecuada para este proceso.

Se ha conseguido sintetizar materiales SAPO-34 y SAPO-18 en horno de microondas con y sin agitación. Los sólidos obtenidos presentan, en algunos casos, propiedades fisicoquímicas diferentes a las obtenidas en la síntesis convencional en estufa. Estas diferencias proporcionan a estos materiales unas características especiales que mejoran en gran medida la estabilidad del material en el proceso MTO, ralentizando la desactivación del catalizador.

En todos los casos, se han estudiados los diferentes materiales sintetizados en este trabajo en el proceso MTO a distintas temperaturas de reacción. Se observan grandes diferencias en la actividad de los catalizadores dependiendo de la temperatura de reacción empleada. En muchos casos, el tiempo de vida de los catalizadores a 350°C es muy bajo obteniéndose altas conversiones durante las primeras horas de reacción. Con las otras temperaturas de reacción estudiadas la situación es bastante diferente, aunque prácticamente siempre se han obtenido mejores resultados a 400°C que a 450°C. Los principales centros ácidos que dan lugar a la transformación del metanol en olefinas de cadena corta son los que poseen una acidez moderada. A 350°C, sólo los centros ácidos fuertes pueden catalizar la reacción y se desactivan muy rápidamente. Por lo tanto, cuando se trabaja a temperatura baja (350°C) el resto de los centros, que tienen menor fuerza ácida, no son capaces de llevar a cabo la transformación de DME a olefinas y por eso la conversión decae drásticamente a tiempos cortos de reacción.

Conclusiones

Cuando se trabaja a temperaturas superiores, los centros activos de menor fuerza ácida son capaces de seguir manteniendo conversiones de DME a olefinas, por lo que se prolonga la vida útil del catalizador. Pero al trabajar a temperaturas altas (450°C) se favorecen las reacciones secundarias que dan lugar a compuestos aromáticos e hidrocarburos pesados y ramificados que van a formar depósitos carbonosos que bloquean los poros impidiendo el acceso del metanol a los centros activos. Por lo tanto, para los catalizadores sintetizados en este trabajo, la temperatura a la cual se obtienen mayores estabilidades en el proceso MTO es a 400°C.

El efecto de la temperatura en la selectividad a los distintos productos de reacción es el mismo para todos los materiales obtenidos. La relación $C_2^= / C_3^=$ aumenta significativamente con la temperatura entre 350 y 450°C. Este incremento de la relación $C_2^= / C_3^=$ es debido a que a altas temperaturas disminuye la selectividad de propileno y butenos, ya que estos productos oligomerizan dando lugar a hidrocarburos pesados que por craqueo catalítico se transforman en etileno.

Cabe destacar que con los materiales SAPO-18 se obtienen mayores cantidades de propileno y olefinas C4 y menores de etileno en comparación con los materiales SAPO-34. Este resultado indica que el SAPO-18, dentro de lo que llamamos olefinas de cadena corta, favorece la formación de los productos más pesados. Esto es debido a la geometría de los poros de este material que presenta cajas de un tamaño algo mayores que el SAPO-34.

Por lo tanto, en función de la demanda del mercado de un tipo u otro de olefinas ligeras, será mejor utilizar un catalizador u otro y unas condiciones u otras de reacción (sobre todo de temperatura). En la actualidad, está creciendo la demanda de propileno, por lo que una alternativa sería aplicar el proceso MTO empleando catalizadores tipo SAPO-18 a temperaturas bajas. De esta manera se favorece la formación de propileno en detrimento de la de etileno.

CONCLUSIONS

As a result of the work realized on the synthesis, characterization and catalytic activity evaluation of SAPO-34 and SAPO-18 materials in MTO process, the following conclusions can be highlighted:

It is possible to synthesize microporous silicoaluminophosphates with chabazite structure (SAPO-34) using different structure directing agents. These catalysts, even with the same structure have different physicochemical properties (mesoporosity, acidity, crystal size and morphology, Si distribution, etc.) and their catalytic behaviour in the MTO process is influenced by them. Among the different templates tested, samples prepared with TEOH showed the best catalytic performance in this reaction. This can be attributed to two factors: first, the small crystal size and high external surface area which allows the rapid diffusion of the products to the reaction media, avoiding subsequent transformations of the olefins to heavier products which deactivate the catalyst; second, the presence of stronger acid sites as suggested by ^{29}Si NMR and FTIR characterization. Both parameters can justify the higher stability of this sample.

The silicoaluminophosphate SAPO-18 prepared with N,N-diisopropylamine as structure directing agent, which possesses an acidity, mesoporosity, crystal size and morphology similar to SAPO-34 prepared with TEOH, shows better results in MTO process than SAPO-34. These materials have similar physicochemical properties, so the determining factor in the catalytic activity is the difference in their structures. Considering only the geometry of the pore, SAPO-34 structure has a slightly smaller cage, so its pores can be blocked by coke more easily than the pores of SAPO-18 structure, and this could explain, in part, the greater stability that presents the SAPO-18 catalyst.

For both types of materials (SAPO-34 and SAPO-18) the catalysts with the best performance in the MTO reaction were obtained when we used a ratio of 0.6 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the synthesis gel, because in these conditions, the physicochemical properties of the materials obtained are best suited for the MTO process.

SAPO-34 catalysts have been synthesized in biphasic medium using two types of surfactants: cationic (CTABr) and neutral (HA). In both cases it is observed that the amount of surfactant introduced in the synthesis gel affects the physicochemical properties of the final material. By increasing the amount of surfactant in the gel, the silicon content in the samples increases and the incorporation of Si into the framework changes from a substitution mechanism SM2 exclusively to a combination of SM2 and SM3 mechanisms, leading to materials with enhanced acid strength. Using low concentration of surfactant, small crystals, with size around 200-300 nm, were obtained.

Conclusions

Crystal size increased with the amount of surfactant, reaching 1 μm when the maximum amount of surfactant was employed.

These catalysts prepared in biphasic medium have physicochemical properties (mesoporosity, acidity, crystal size and morphology, distribution of Si, etc.) markedly different from those of catalysts synthesized in aqueous medium, which results in a very different catalytic behavior in the MTO process. Sample B-CTABr-L4 possesses the appropriate properties of moderate acidity and small crystal size and therefore it presents a greater stability in the MTO reaction, demonstrating the beneficial effect of this strategy of synthesis.

The source of silicon used in the synthesis of these materials in biphasic medium has a noticeable influence on their physicochemical properties and therefore also in the catalytic activity. The moderate acidity of samples prepared with ludox, allow them to transform methanol to light olefins avoiding further conversion of olefins into heavier products that deactivate the catalyst. Using TEOS, we obtained materials with higher silicon content and stronger acidity, which showed faster deactivation.

By adding mesoporegen agents (carbon black and chitosan) to the synthesis gel, the accessibility to the acid sites of these materials was facilitated. In this way SAPO-34 and SAPO-18 materials were obtained with slightly smaller crystal size, but above all, with higher external surface area and pore volume. Both properties facilitate the accessibility of molecules of methanol to the acid sites delaying the deactivation of these catalysts.

It has been shown that using very diluted precursor solutions the crystal size of these materials can be decreased, improving greatly the catalytic properties of them. Under these conditions, two samples were prepared with aluminium chloride (with two sources of silicon). They showed higher stability in the MTO process than the reference sample, S-TEAOH-5, prepared with aluminium hydroxide. The improved catalytic behaviour is attributed to the smaller crystal size. This method of synthesis has been effective for SAPO-34 (CHA structure) improving greatly the stability in the MTO process. However, for SAPO-18 (AEI structure) crystal size reduction was not successful and therefore the samples prepared did not show improved catalytic performance. This evidences that these systems are very complex and the useful synthetic strategies for a given structure are not necessarily extrapolated to other structures.

The synthesis of SAPO-34 using aluminium isopropoxide as aluminium source has been extensively studied. Two different silica sources (ludox and TEOS) were used, with varying gel composition ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xP}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:2\text{xTEAOH}:\text{yH}_2\text{O}$, where $\text{x} = 2, 2.5$ and 3 , $\text{y} = 37\text{x}$) and synthesis temperature (120, 150 and 170°C). It is concluded that the

addition of silicon to the structure is strongly influenced by the source of silicon and the temperature of synthesis. The Si content of the SAPO crystals is higher when TEOS is used as silicon source and increases with temperature of synthesis. In all studied conditions, the materials with gel composition $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{P}_2\text{O}_5:0,6\text{SiO}_2:4\text{TEAOH}:y\text{H}_2\text{O}$ prepared with TEOS present the best results in the MTO process. This is due to the small crystal size (these samples consist of spherical particles with size around 100 nm formed by much smaller crystals) and the moderate acidity, which is suitable for this process.

SAPO-34 and SAPO-18 synthesized using microwave radiation have physicochemical properties different from those of samples obtained using conventional heating. Those different properties provide these materials special characteristics that greatly enhanced their stability in the MTO process, retarding the deactivation of the catalyst.

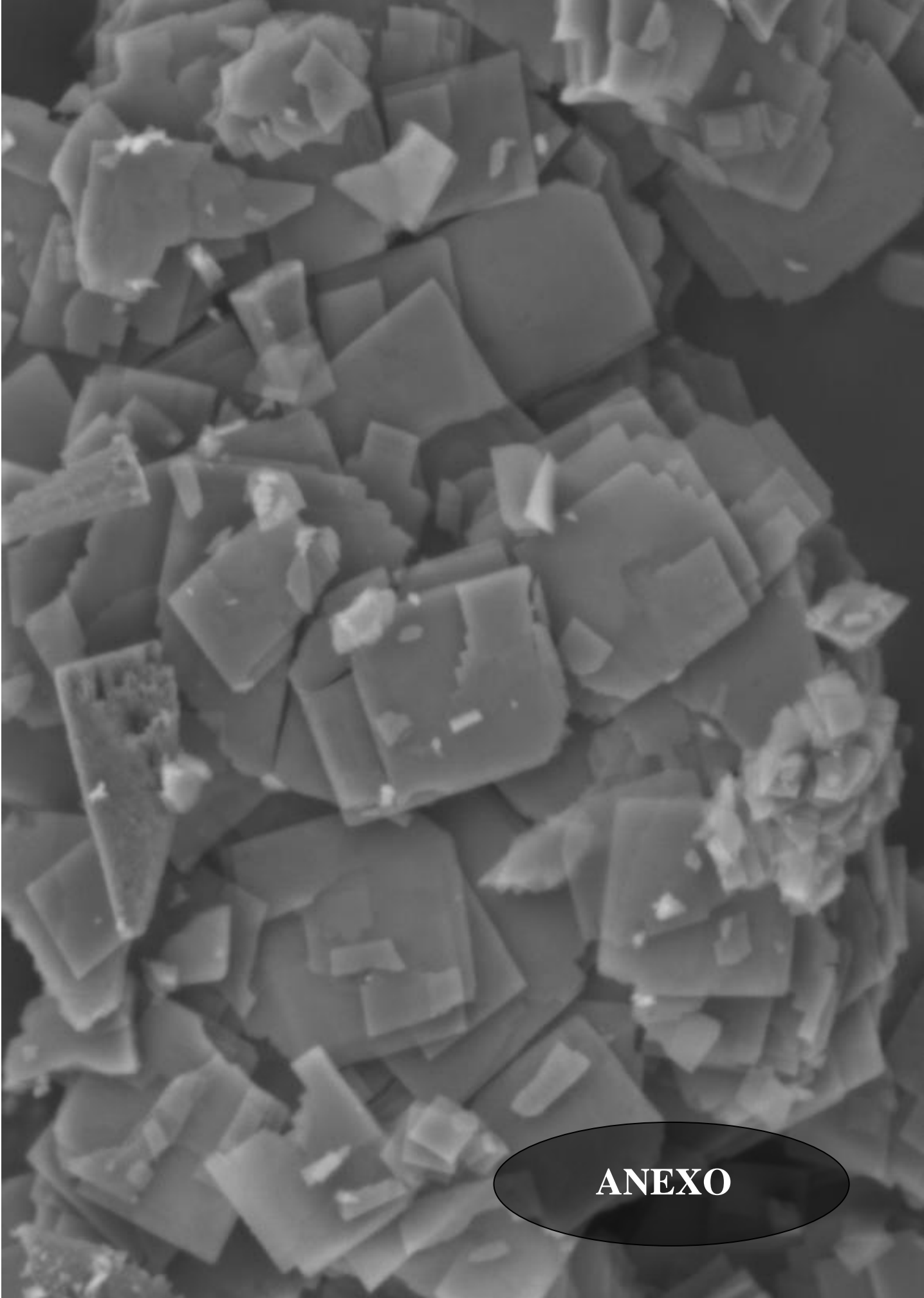
Differences in the MTO activity of the catalysts have been found depending on the reaction temperature employed. In many cases, the lifetime of the catalyst at 350°C was very low, yielding high conversions only during the first hours of reaction. At higher temperatures, higher stability was observed generally, the catalytic behaviour being better at 400°C than 450°C. The main acid sites that lead the transformation of methanol into light olefins are those with moderate acidity. At 350°C, only the strongest acid sites can catalyze the reaction and they deactivate very quickly. At this temperature, weaker acid sites are not able to carry out the transformation of methanol/dimethyl ether to olefins and then the conversion drastically falls at short reaction time. At 400°C, the active sites with lower acid strength are capable of transform DME into olefins, thus prolonging the life of the catalyst. But at higher temperature (450°C) secondary reactions take place leading to aromatics and heavy and branched hydrocarbons. These products form carbon deposits in the pores that block the access of methanol to the active sites. Therefore, for the catalysts synthesized in this work, 400°C is the temperature at which the stability in MTO process is higher.

The effect of temperature on the distribution of different products is the same for all the samples. The ethylene/propylene ratio increases significantly with the temperature. This can be attributed to the enhancement of propylene and butylenes oligomerization reactions with temperature, leading to heavy hydrocarbons which are transformed into ethylene by catalytic cracking.

SAPO-18 materials rendered higher yield of C4 olefins and propylene and lower of ethylene compared with SAPO-34 materials. SAPO-18 favours the formation of heavier products due to the geometry of the pores of this material which present cages with size slightly larger than the SAPO-34.

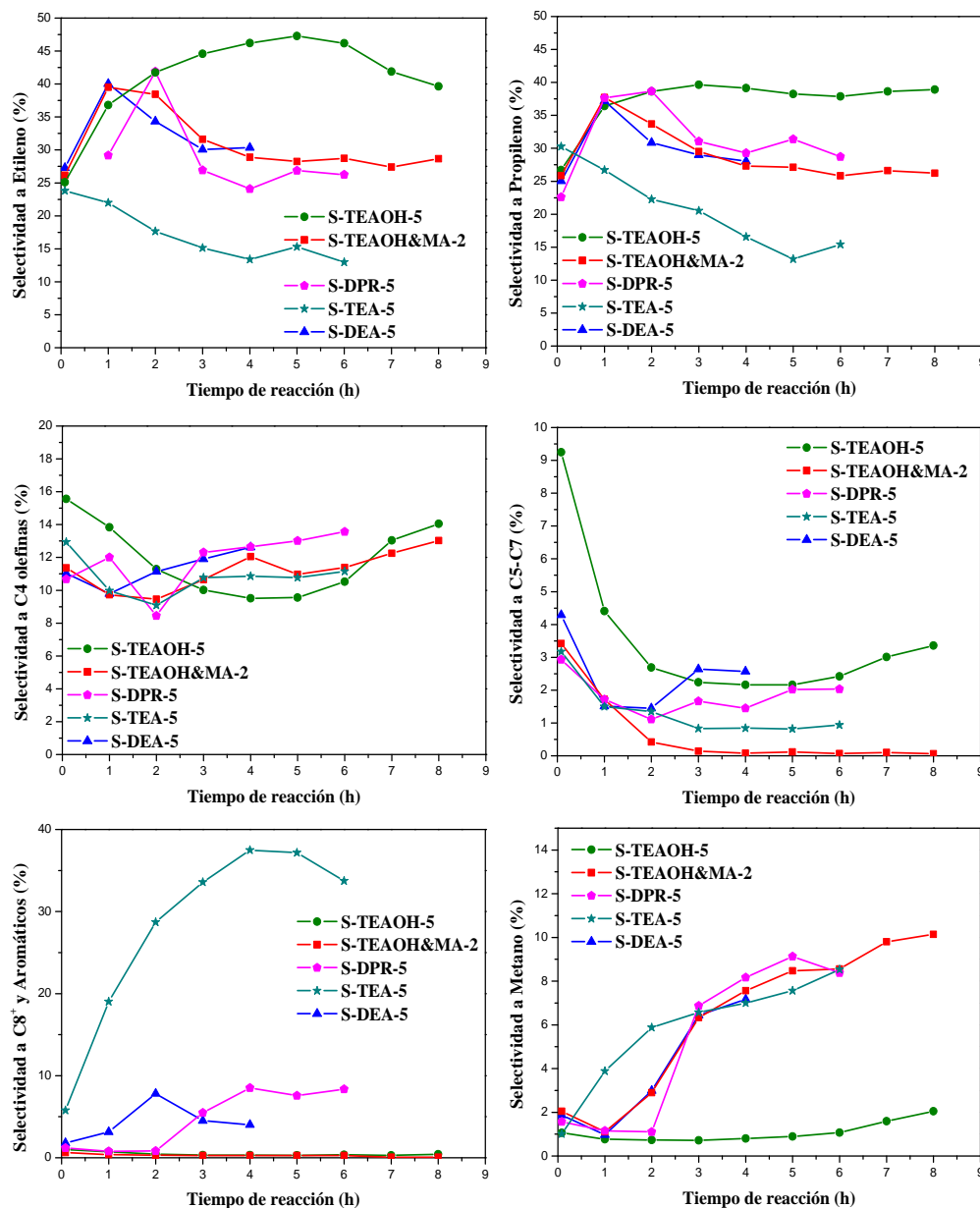
Conclusions

Therefore, depending on market demand of one kind or other of light olefins, it will be better to use a catalyst type SAPO-34 or SAPO-18, and given conditions of reaction (especially temperature). Nowadays, there is growing demand of propylene, so that an alternative would be to apply the MTO process using SAPO-18 catalyst at low temperatures. This will favour the formation of propylene instead of ethylene.

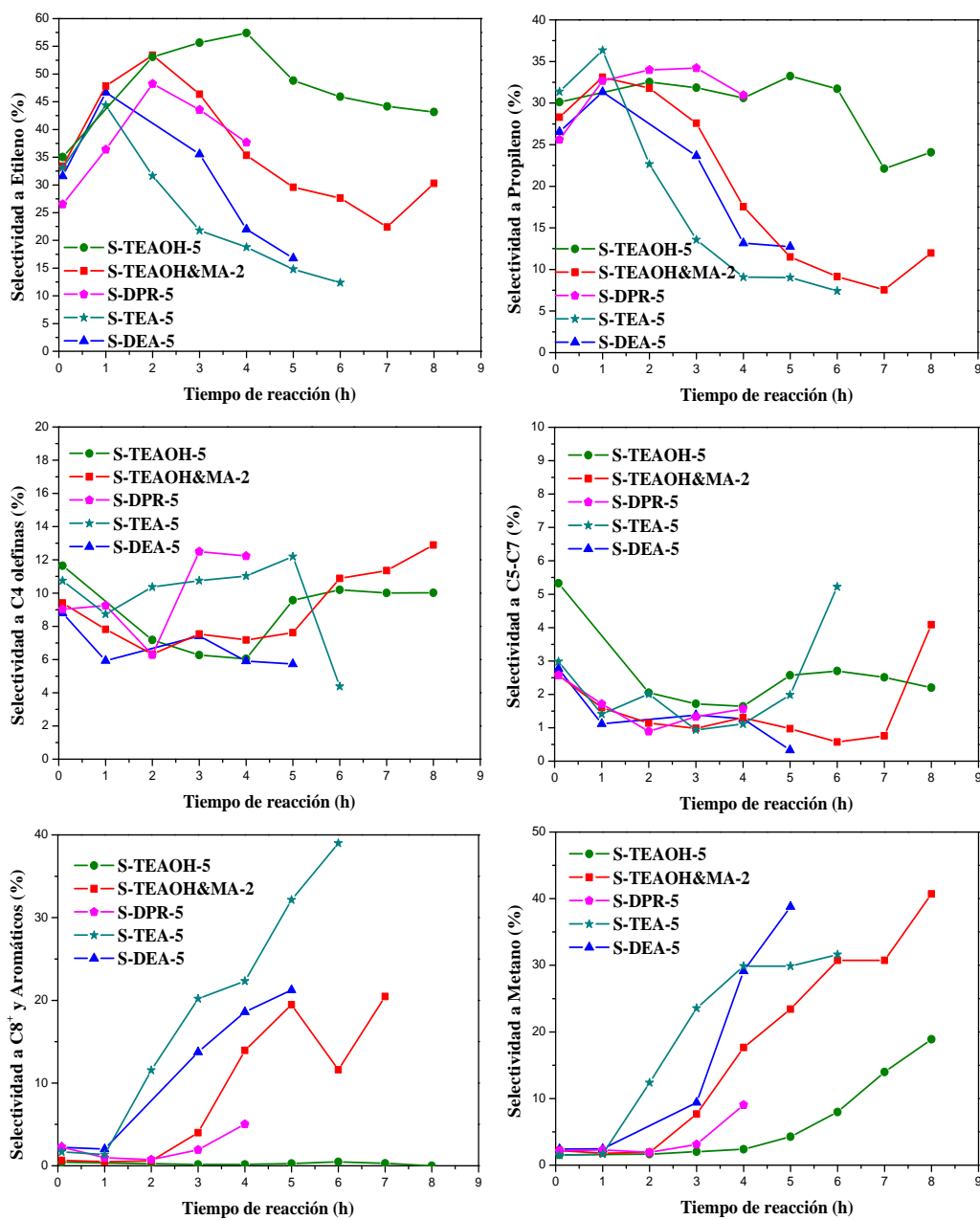


ANEXO

CAPÍTULO 4

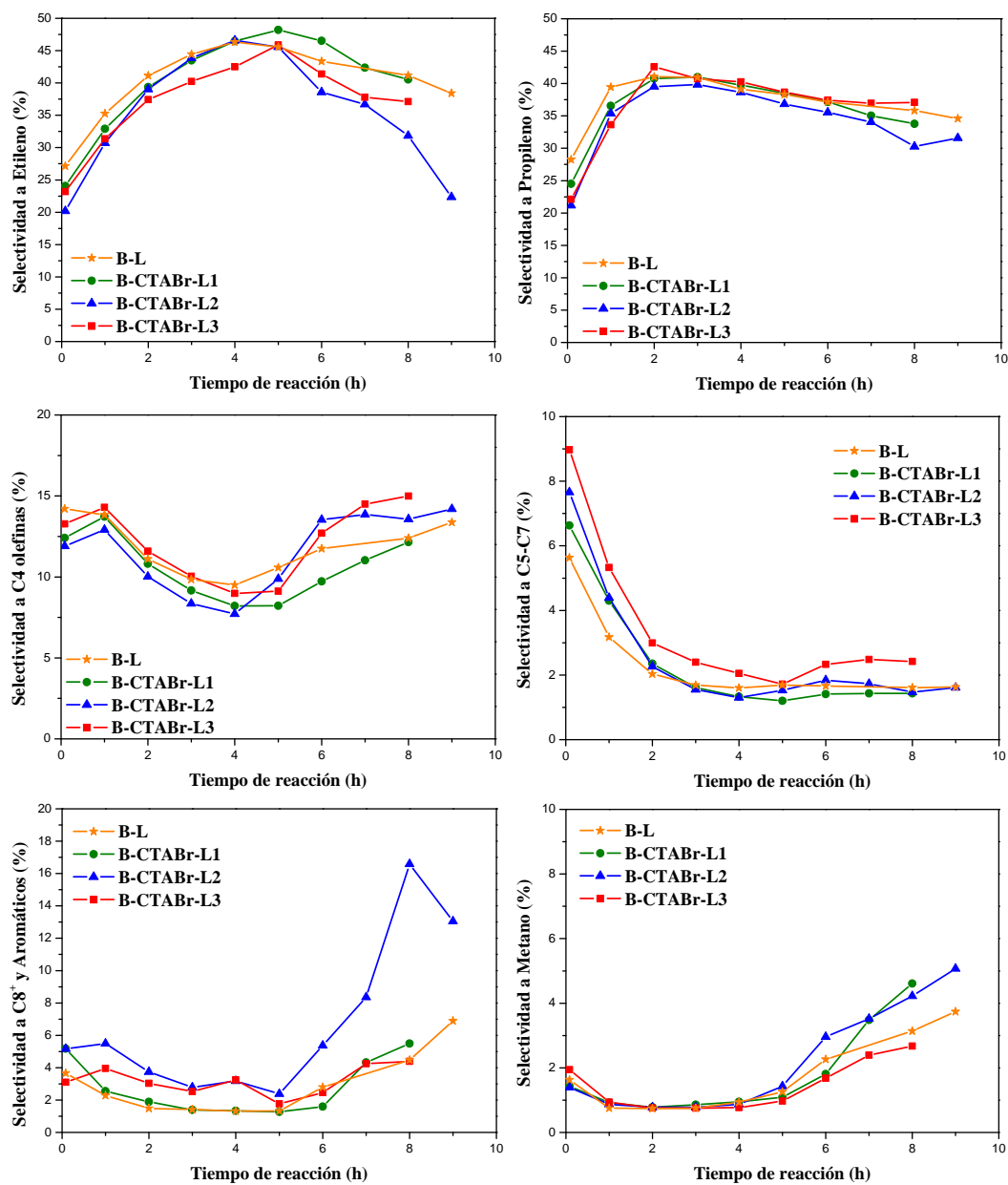


Anexo 4.1. Selectividad a los distintos productos de reacción de los materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.



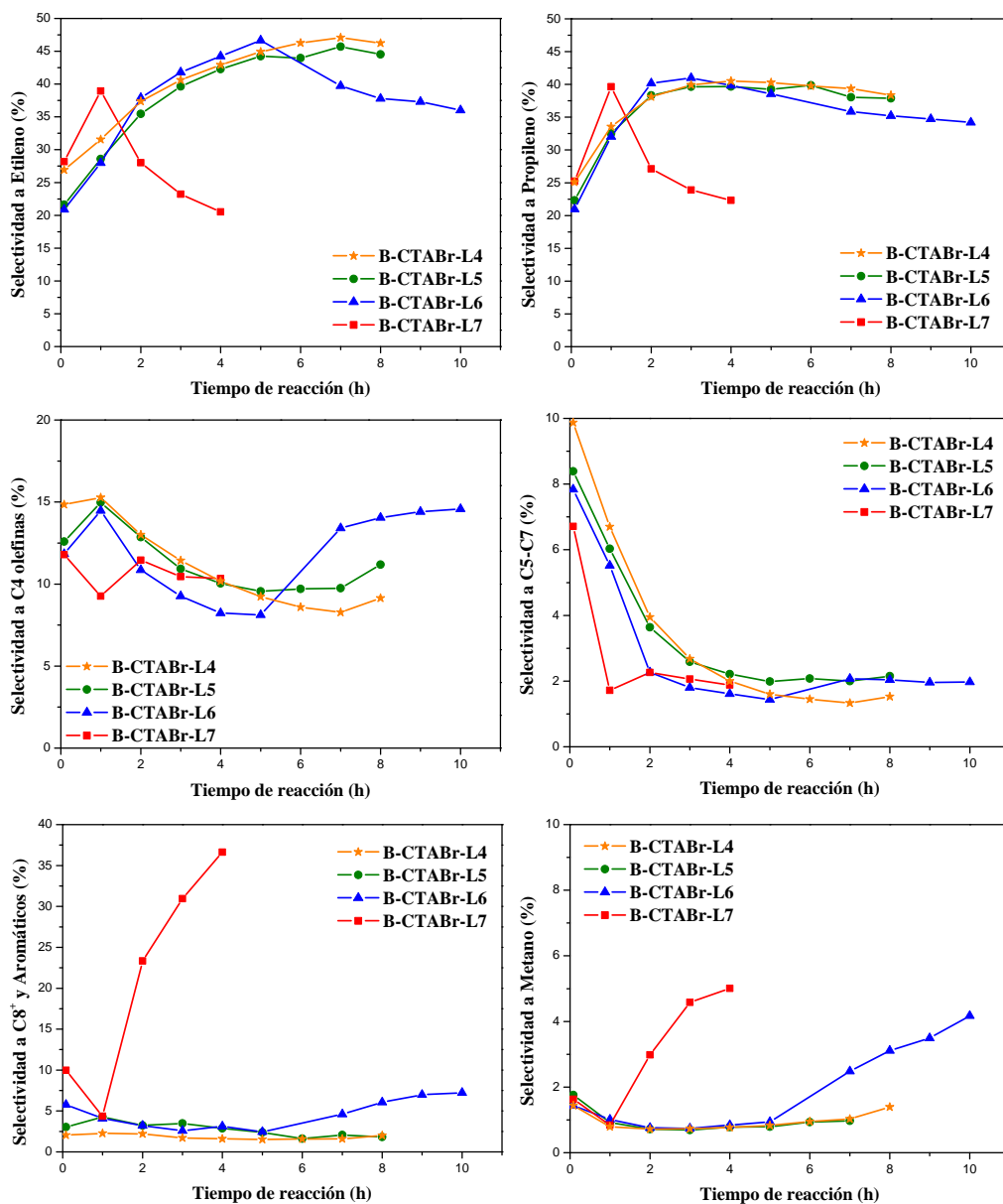
Anexo 4.2. Selectividad a los distintos productos de reacción de los materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = $1,0 \text{ g}$, y $T = 450^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO 6



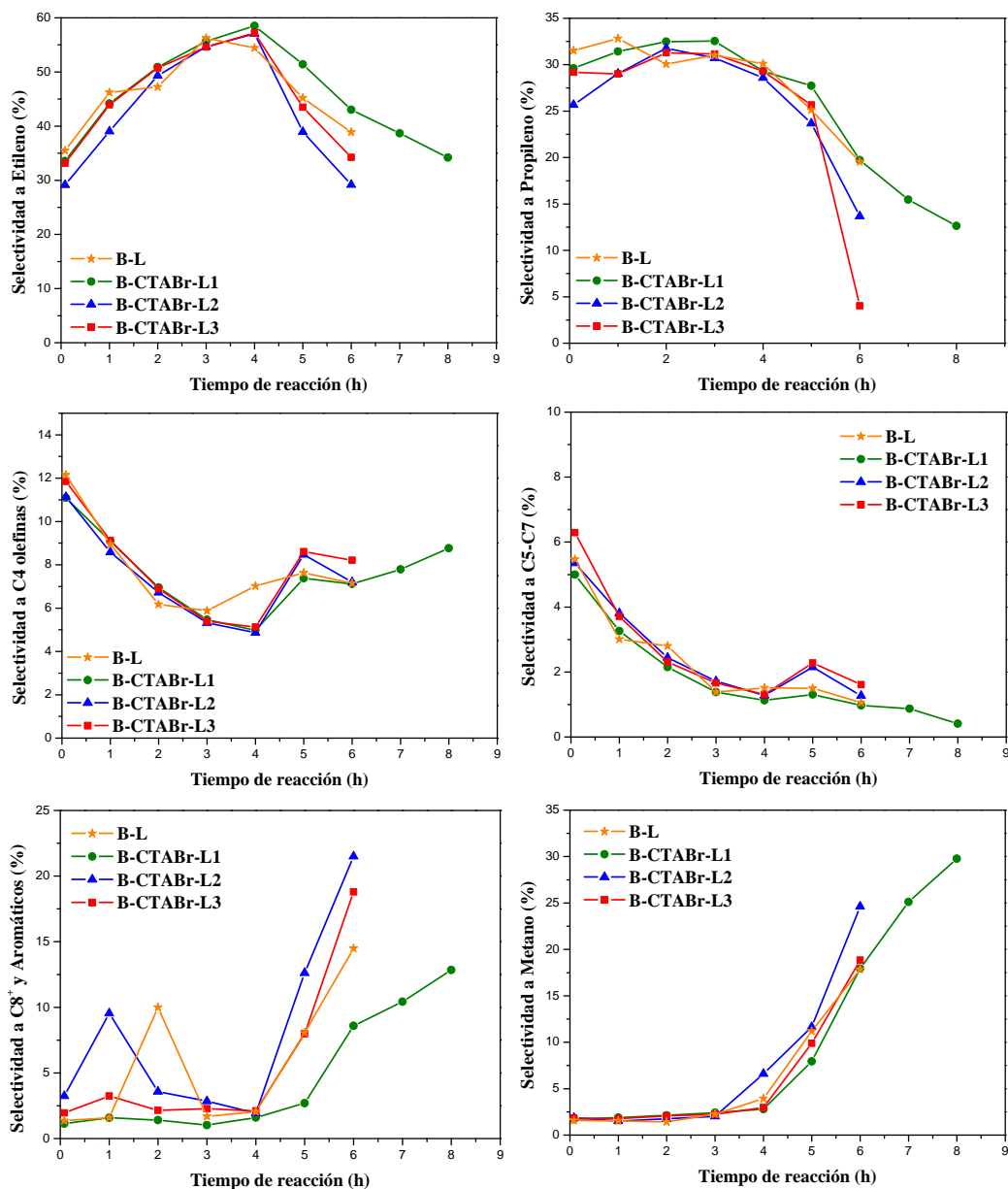
Anexo 6.1. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr.

Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g. y $T = 400^\circ\text{C}$.

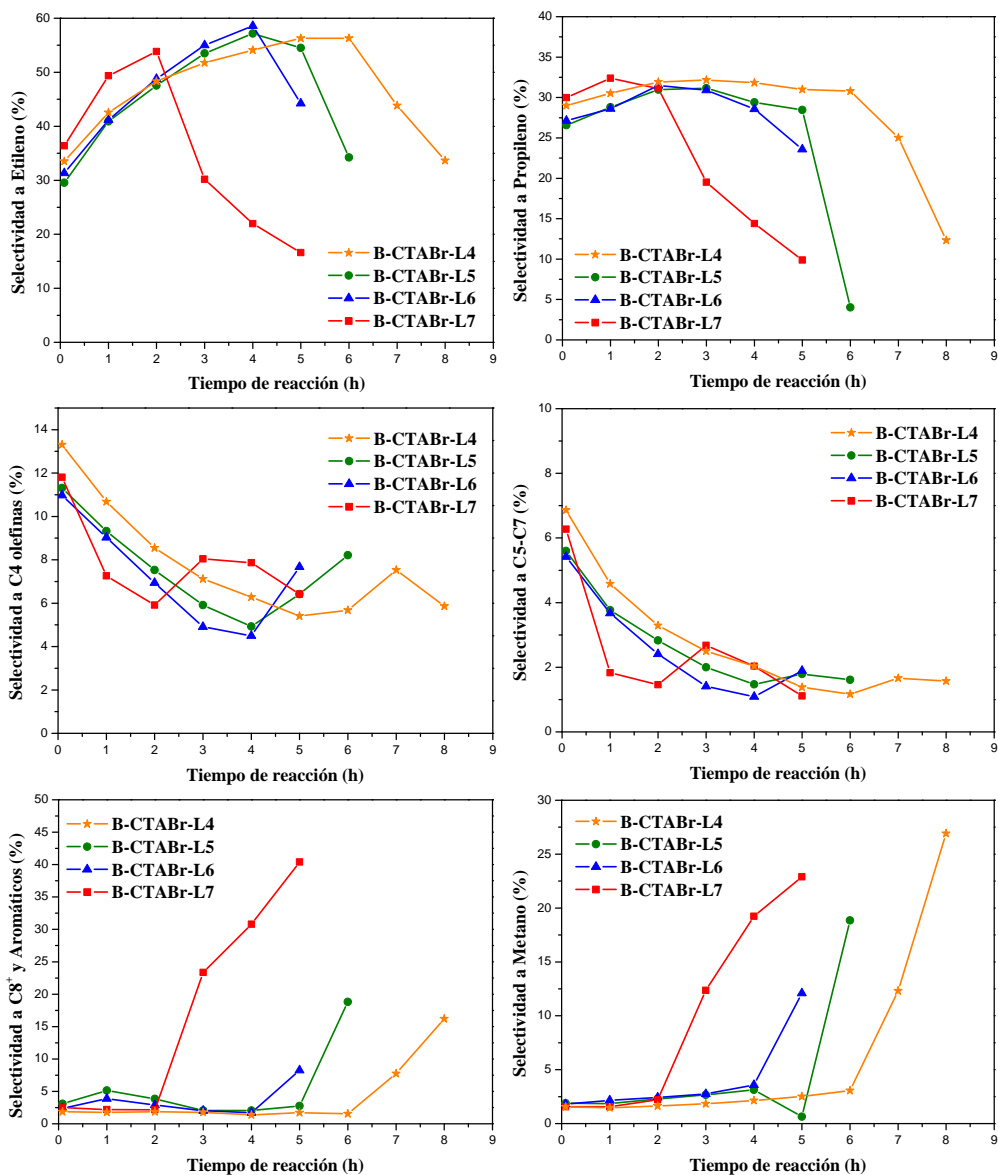


Anexo 6.2. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr.

Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, y $T = 400^\circ\text{C}$.

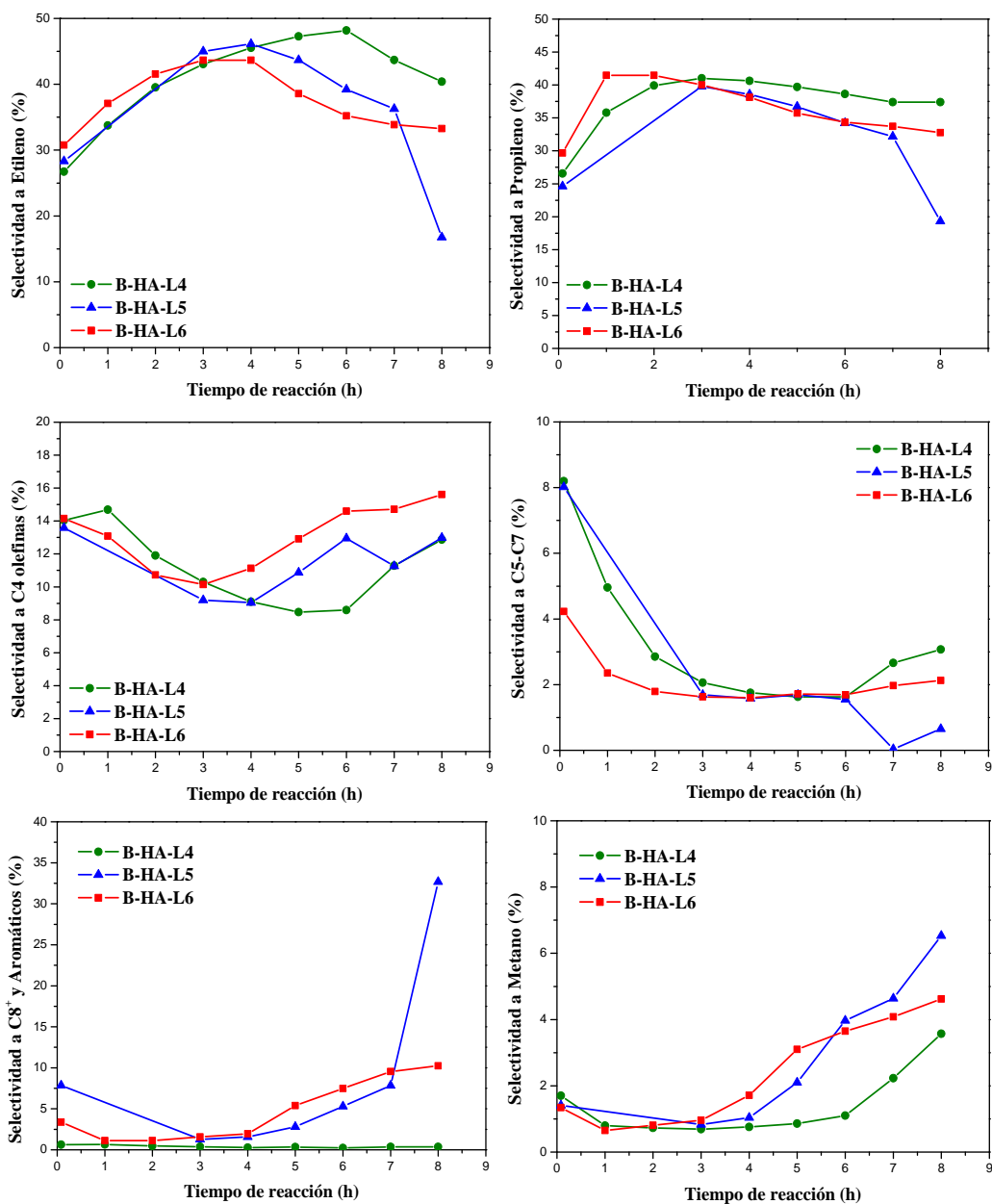


Anexo 6.3. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr.
 Condiciones experimentales: $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g. y $T = 450^\circ\text{C}$.

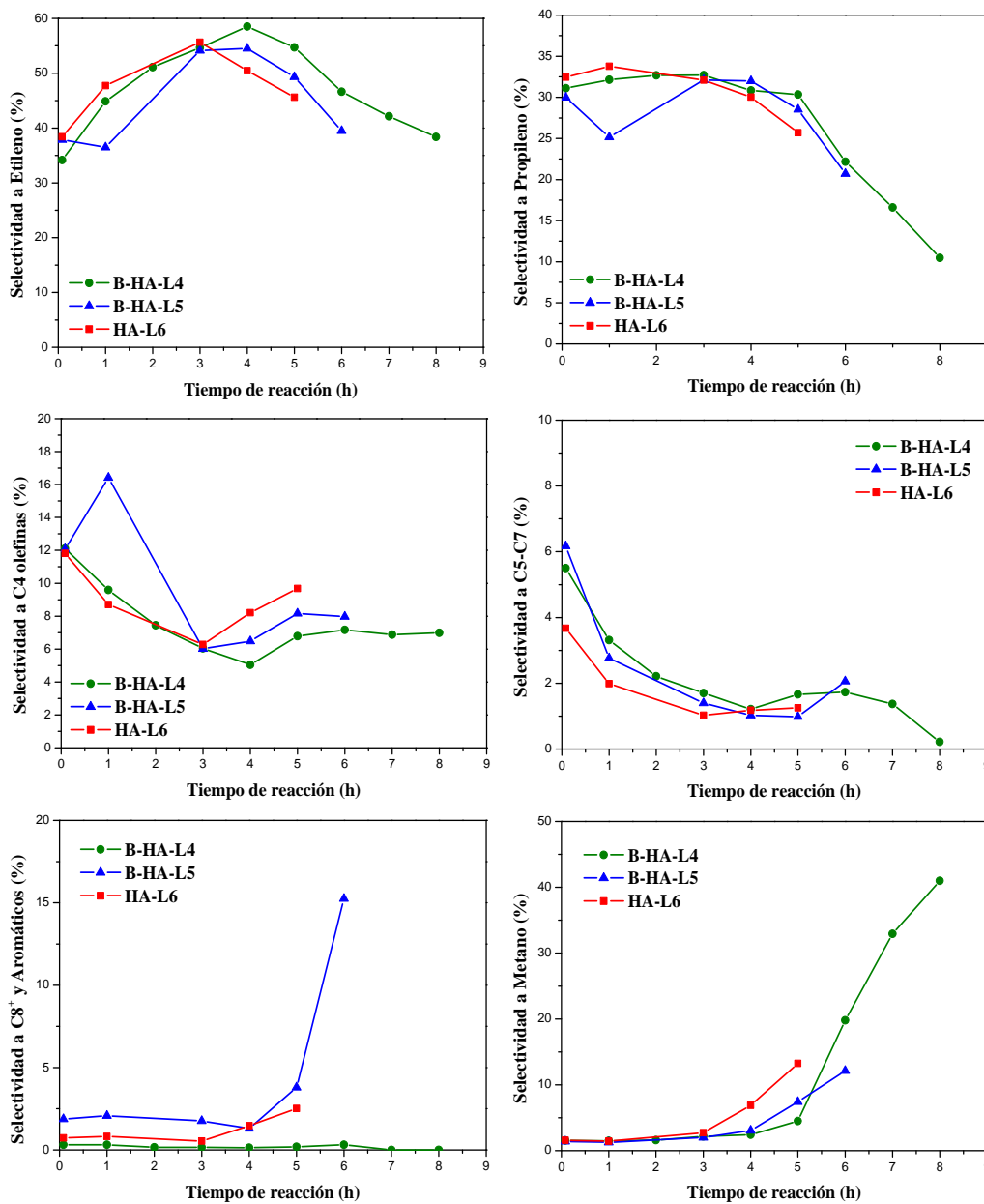


Anexo 6.4. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr.

Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, y $T = 450^\circ\text{C}$.

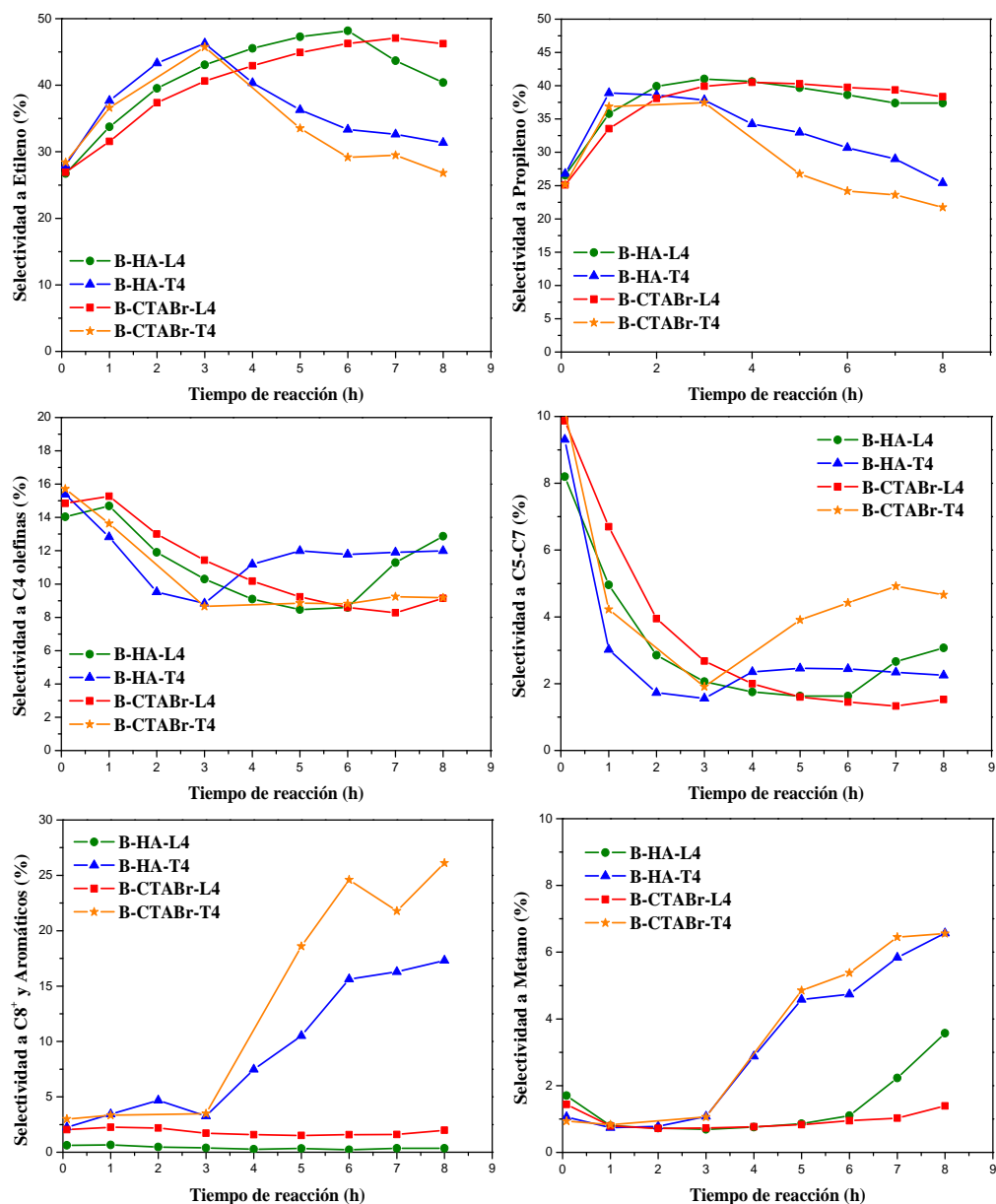


Anexo 6.5. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con HA.
 Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.

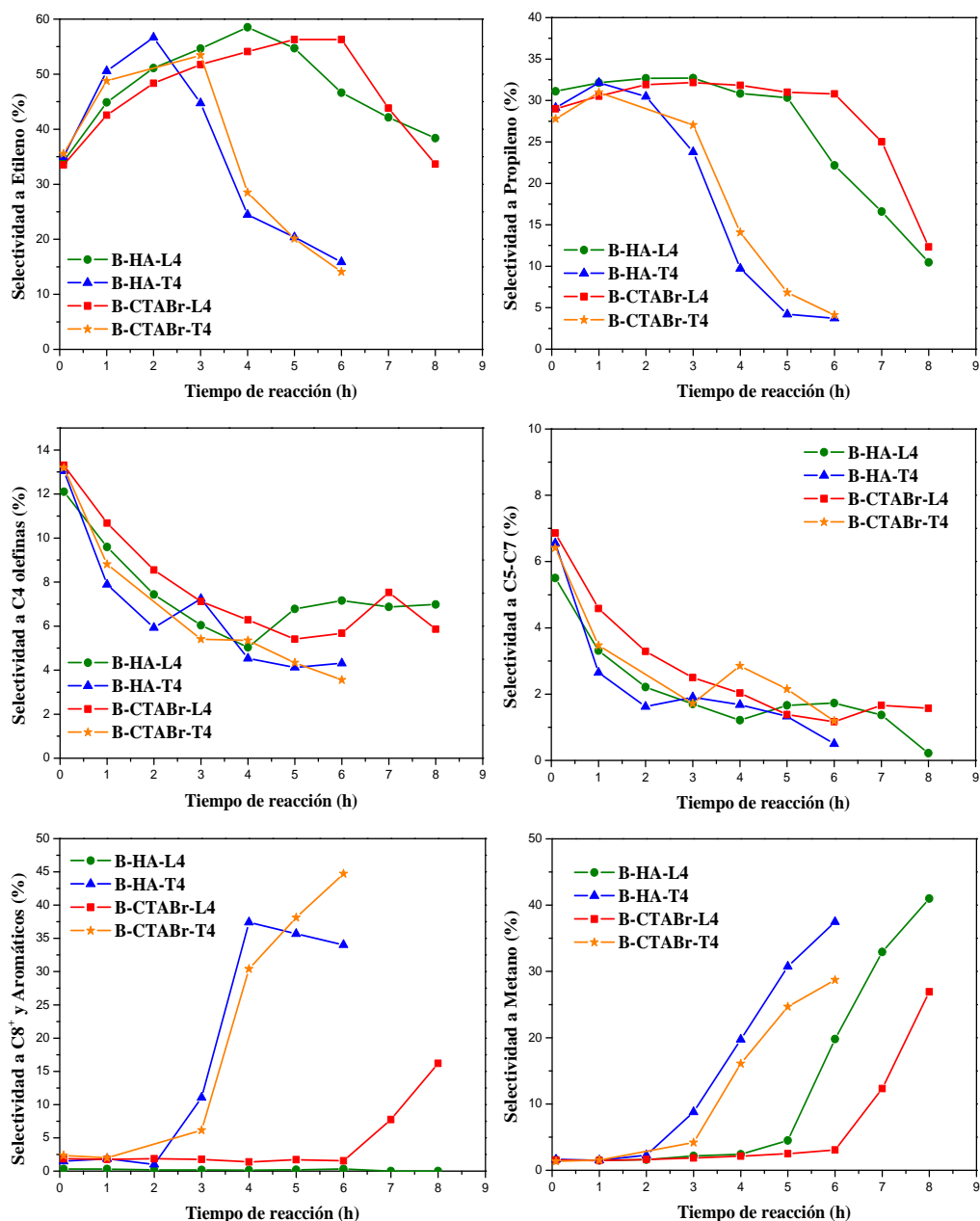


Anexo 6.6. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con HA.

Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g. y $T = 450^\circ\text{C}$.

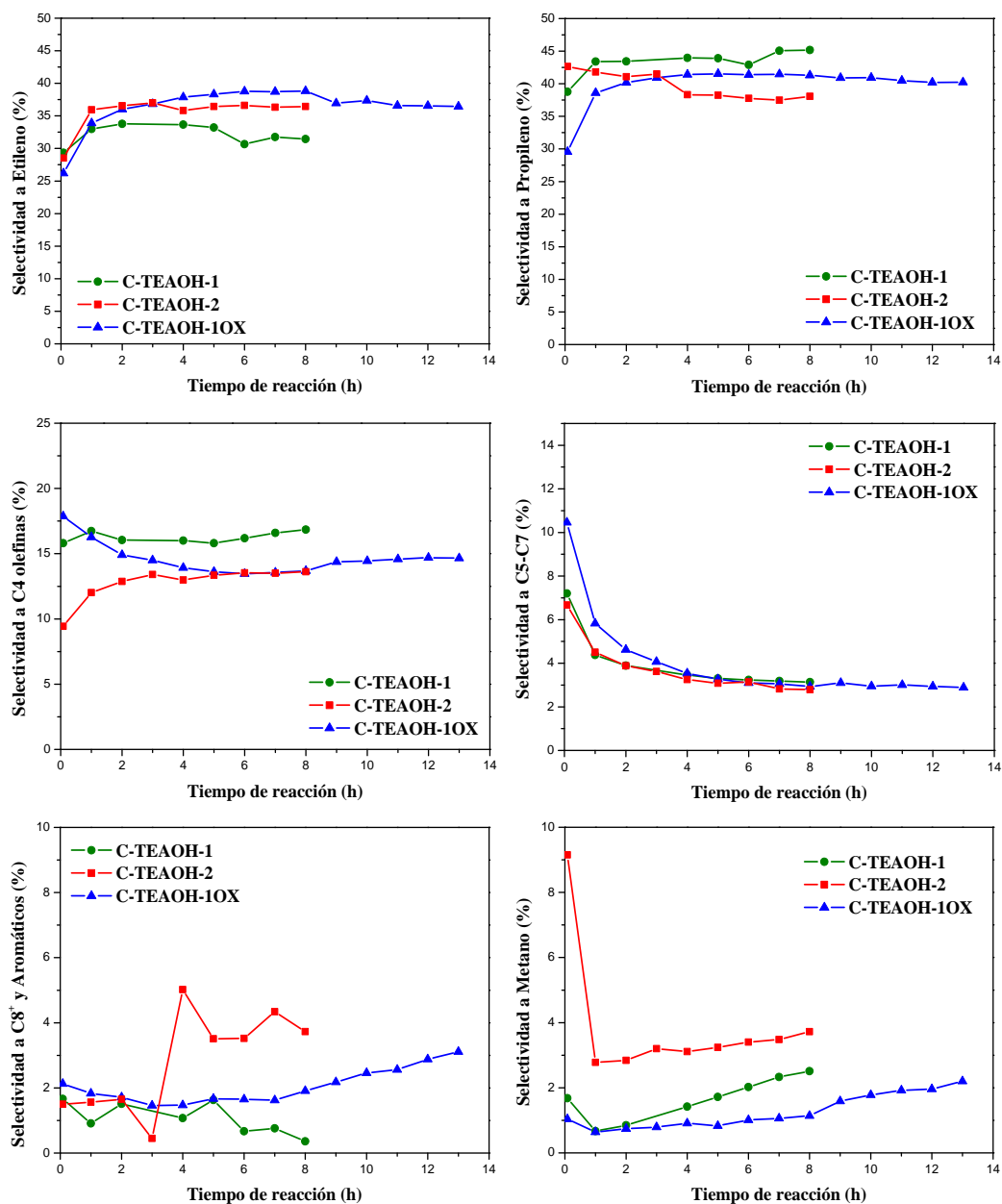


Anexo 6.7. Selectividad a los distintos productos de reacción de materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr y HA con dos fuentes de silicio distintas (Iudox y TEOS). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.

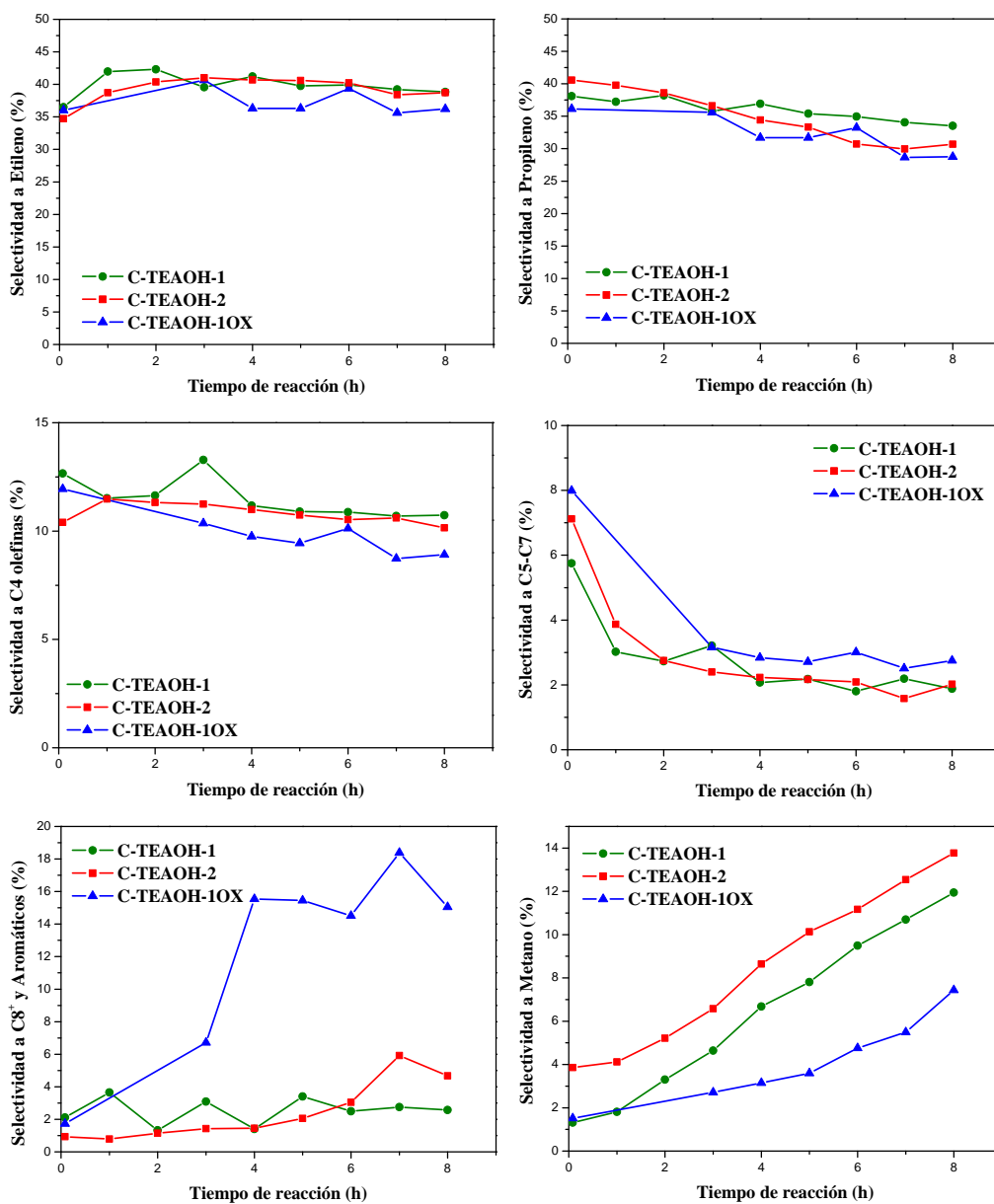


Anexo 6.8. Selectividad a los distintos productos de reacción de materiales SAPO-34 preparados en medio bifásico con CTABr y HA con dos fuentes de silicio distintas (ludox y TEOS). Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, y $T = 450^\circ\text{C}$.

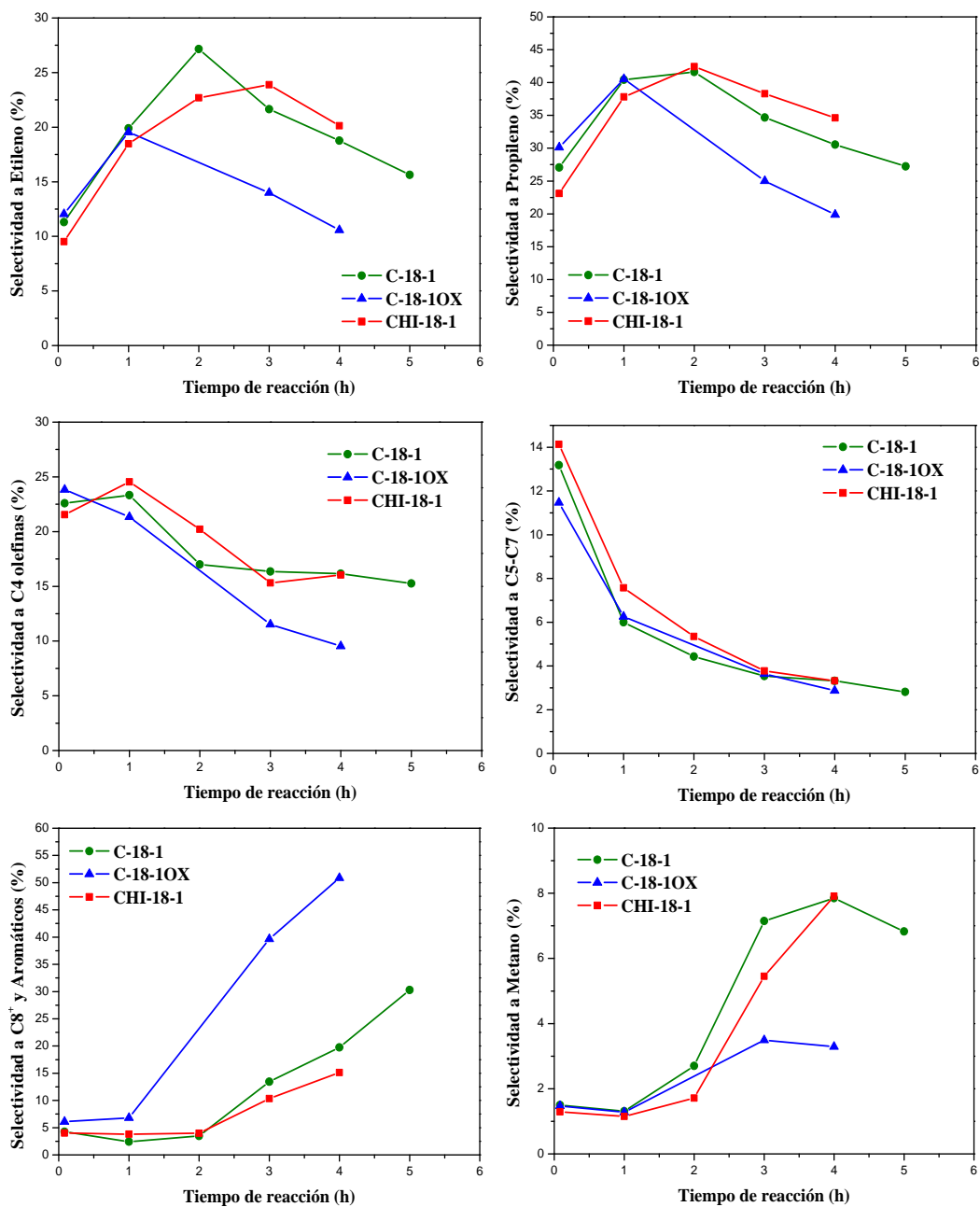
CAPÍTULO 7



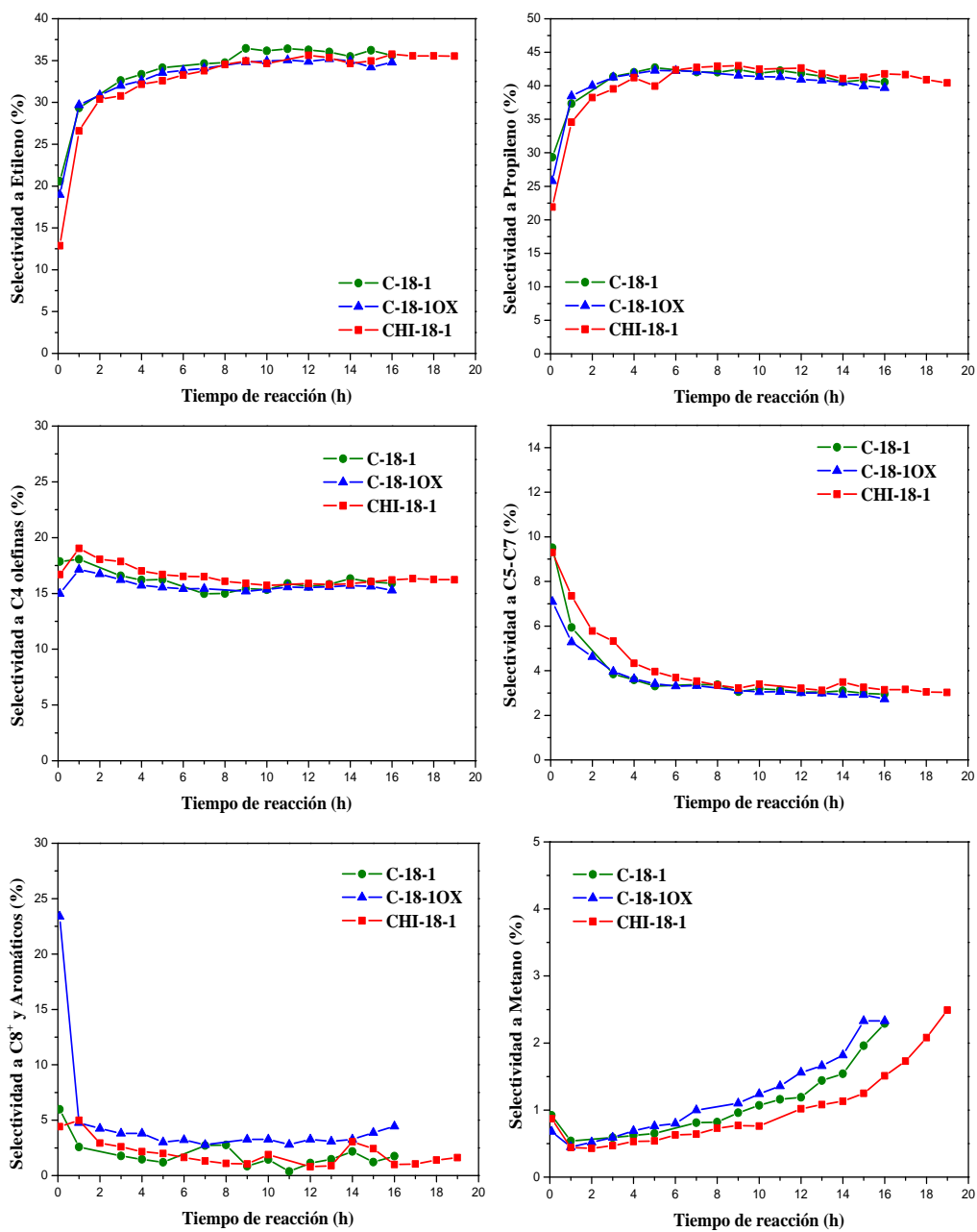
Anexo 7.1. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g. y $T = 400^\circ\text{C}$.



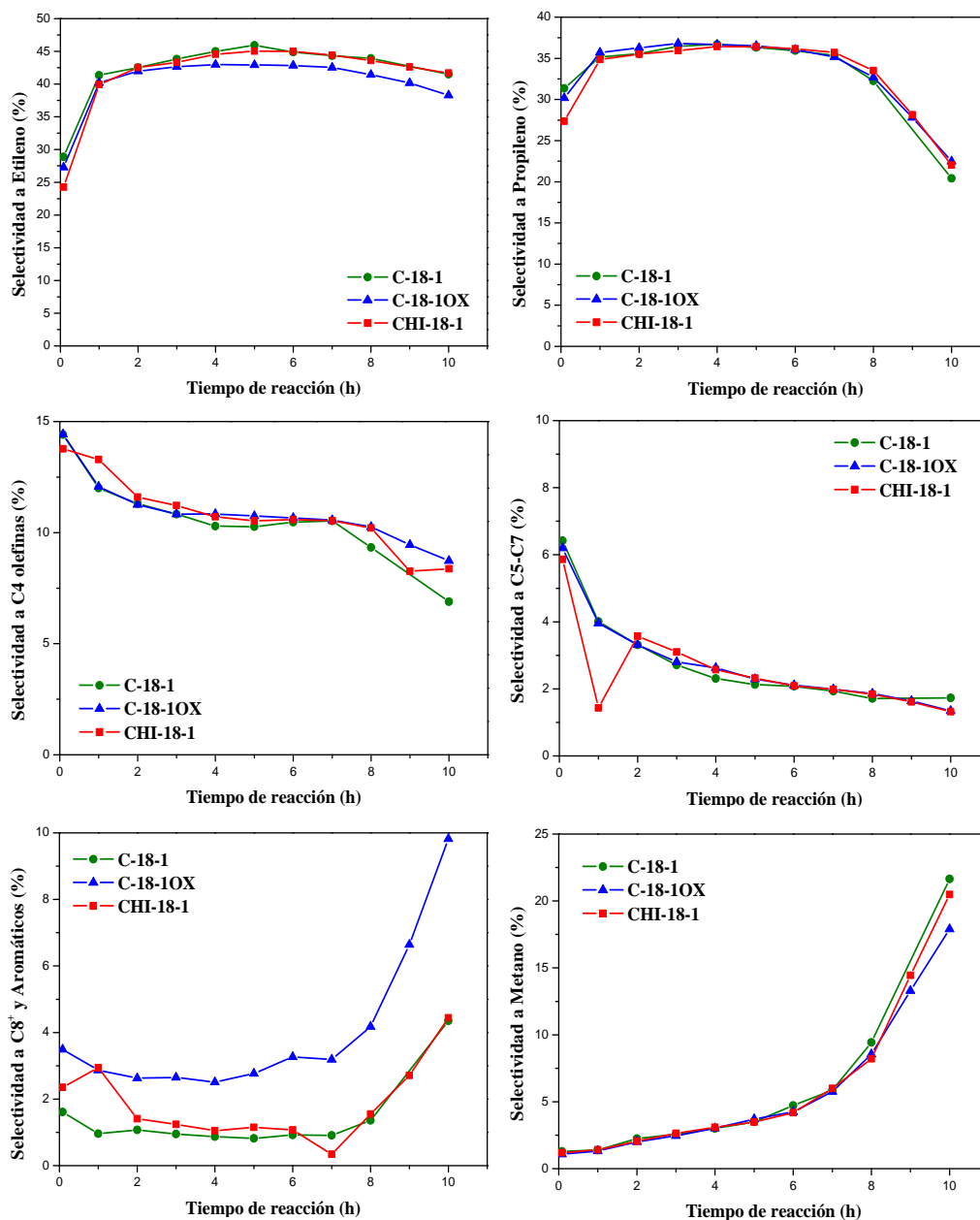
Anexo 7.2. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-34. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, y T= 450°C.



Anexo 7.3. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 350°C.

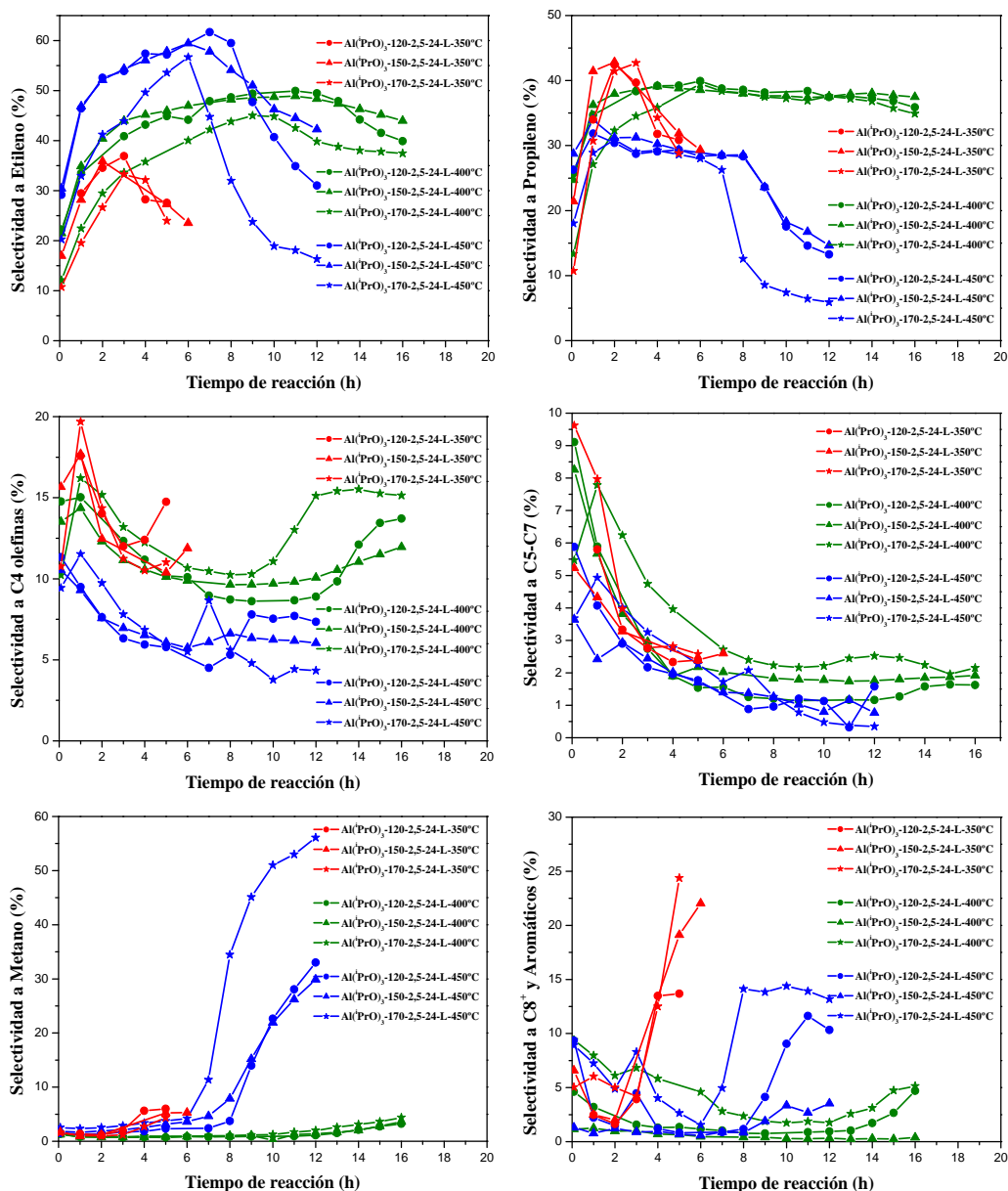


Anexo 7.4. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, y T= 400°C.

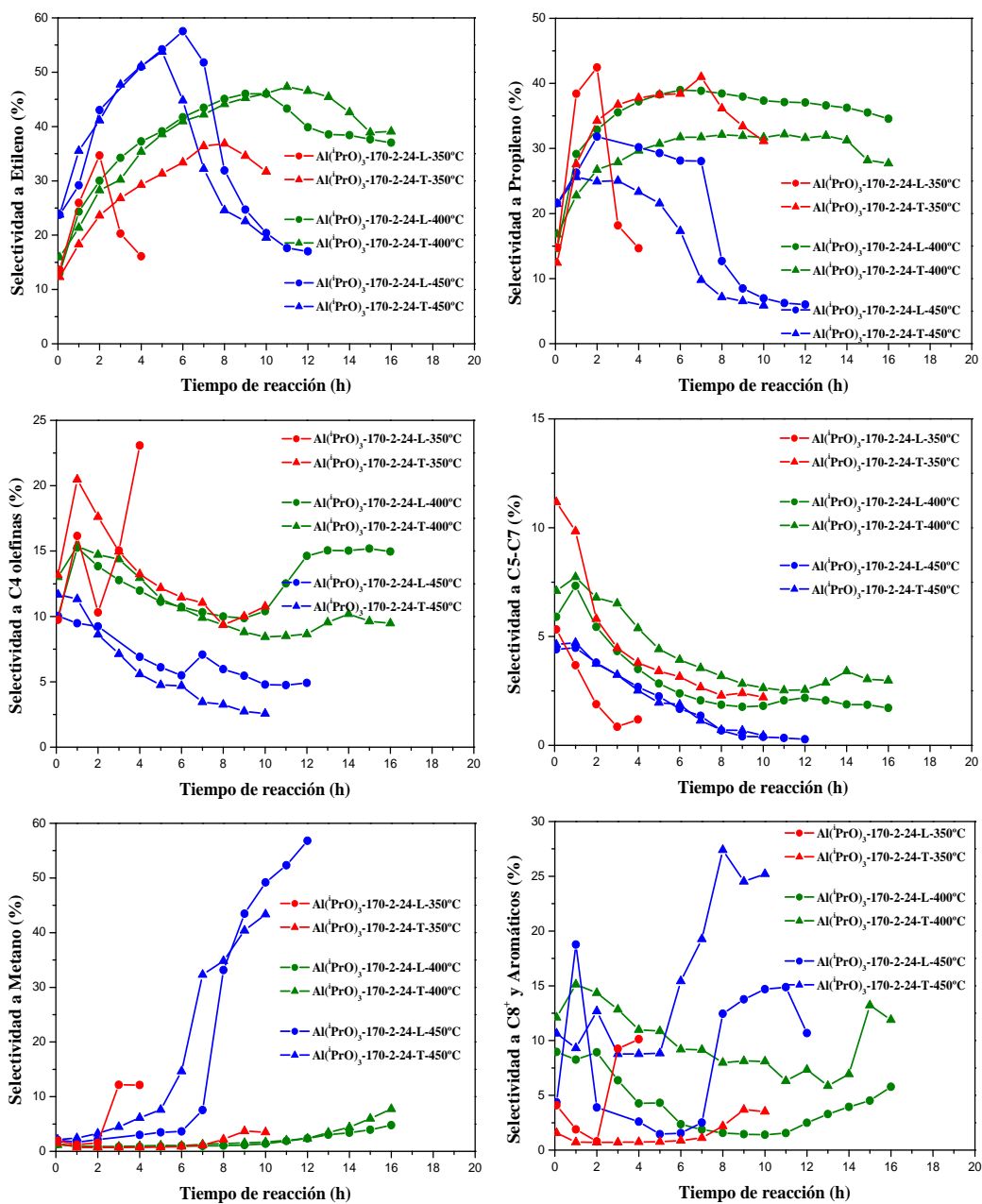


Anexo 7.5. Selectividad a los distintos productos de reacción de algunos materiales SAPO-18. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T = 450°C.

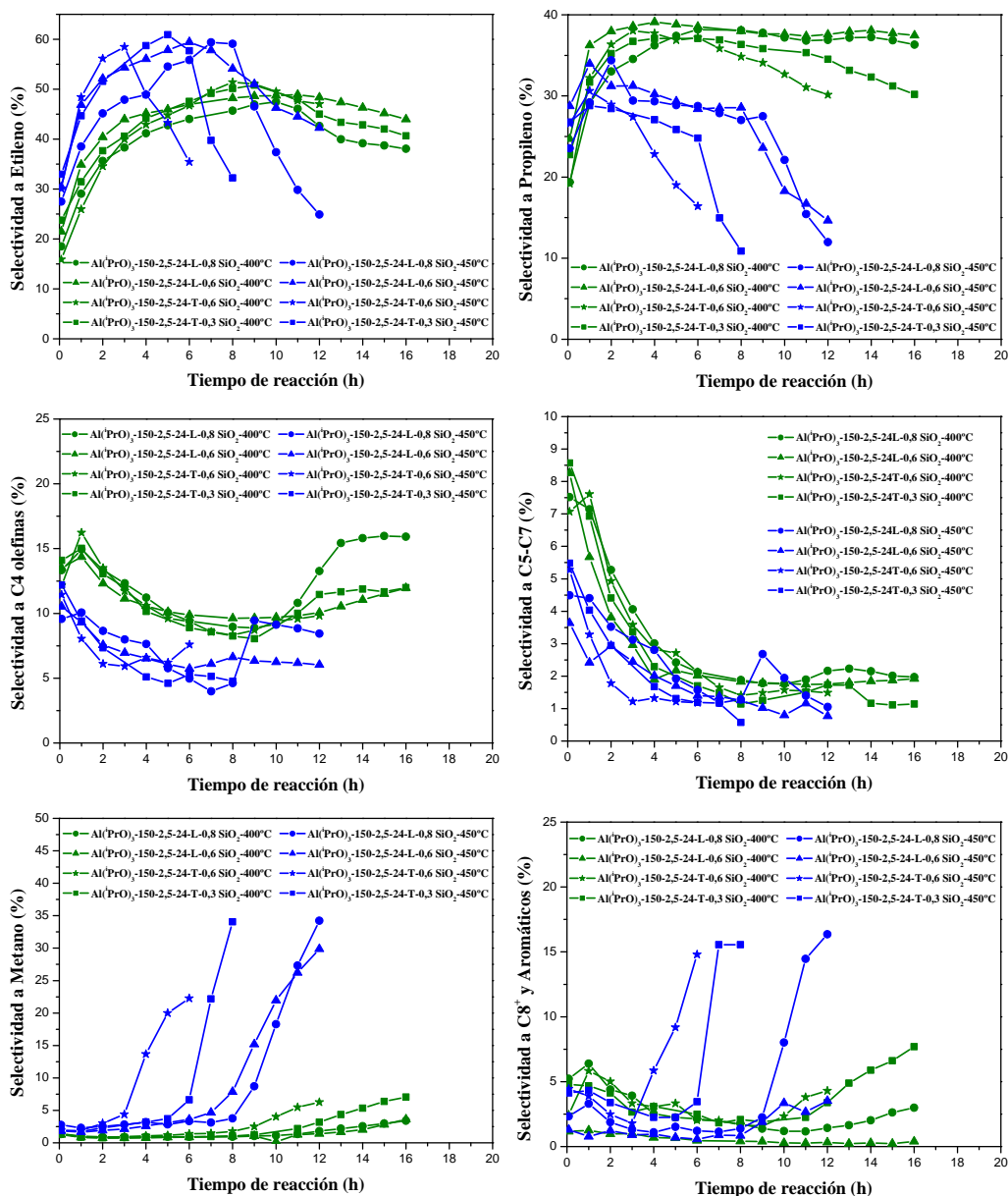
CAPÍTULO 9



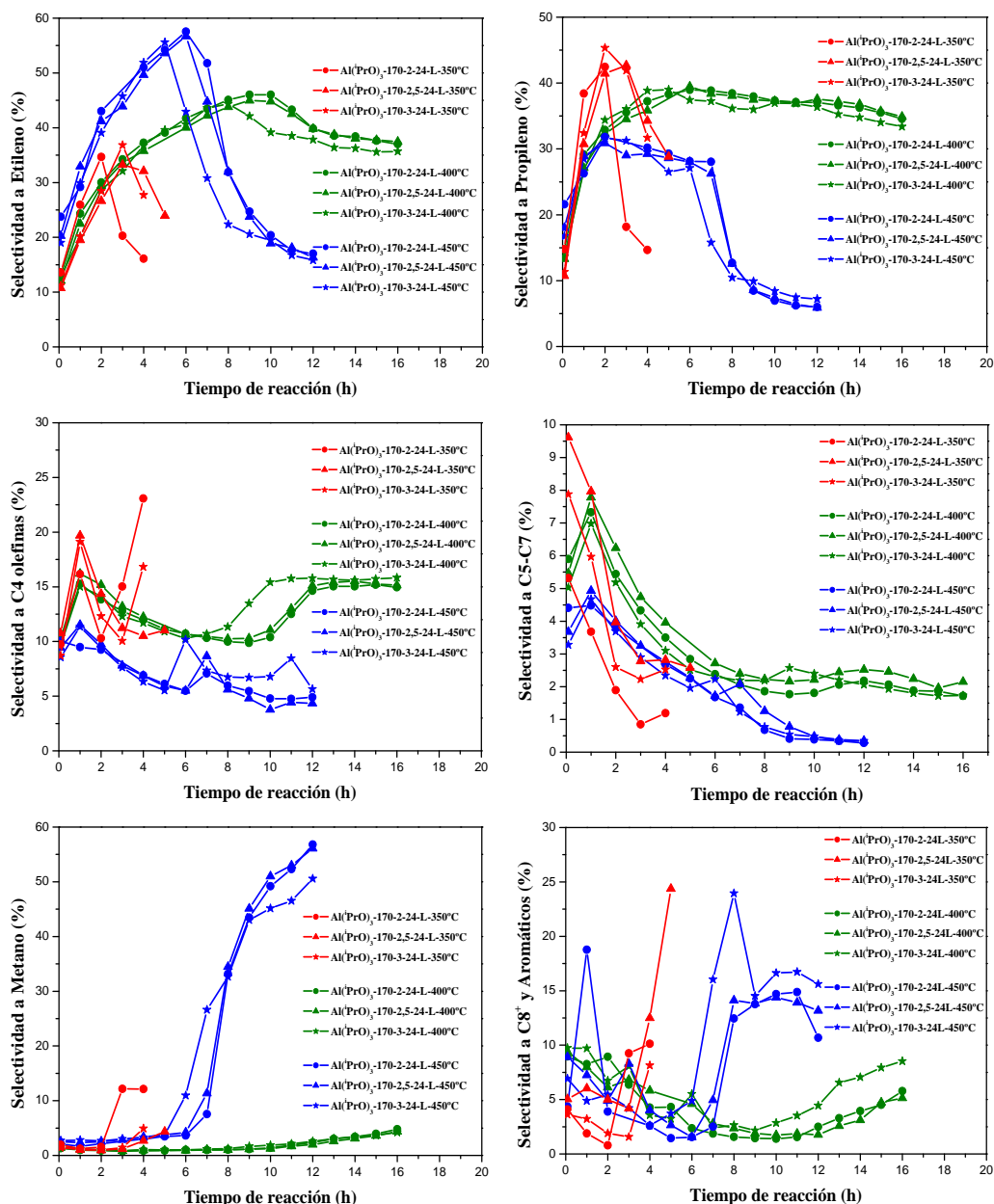
Anexo 9.1. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales preparados con ludox a distintas temperaturas de síntesis (120, 150 y 170°C) y con composición de gel con $x=2,5$. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T=350, 400$ y 450°C .



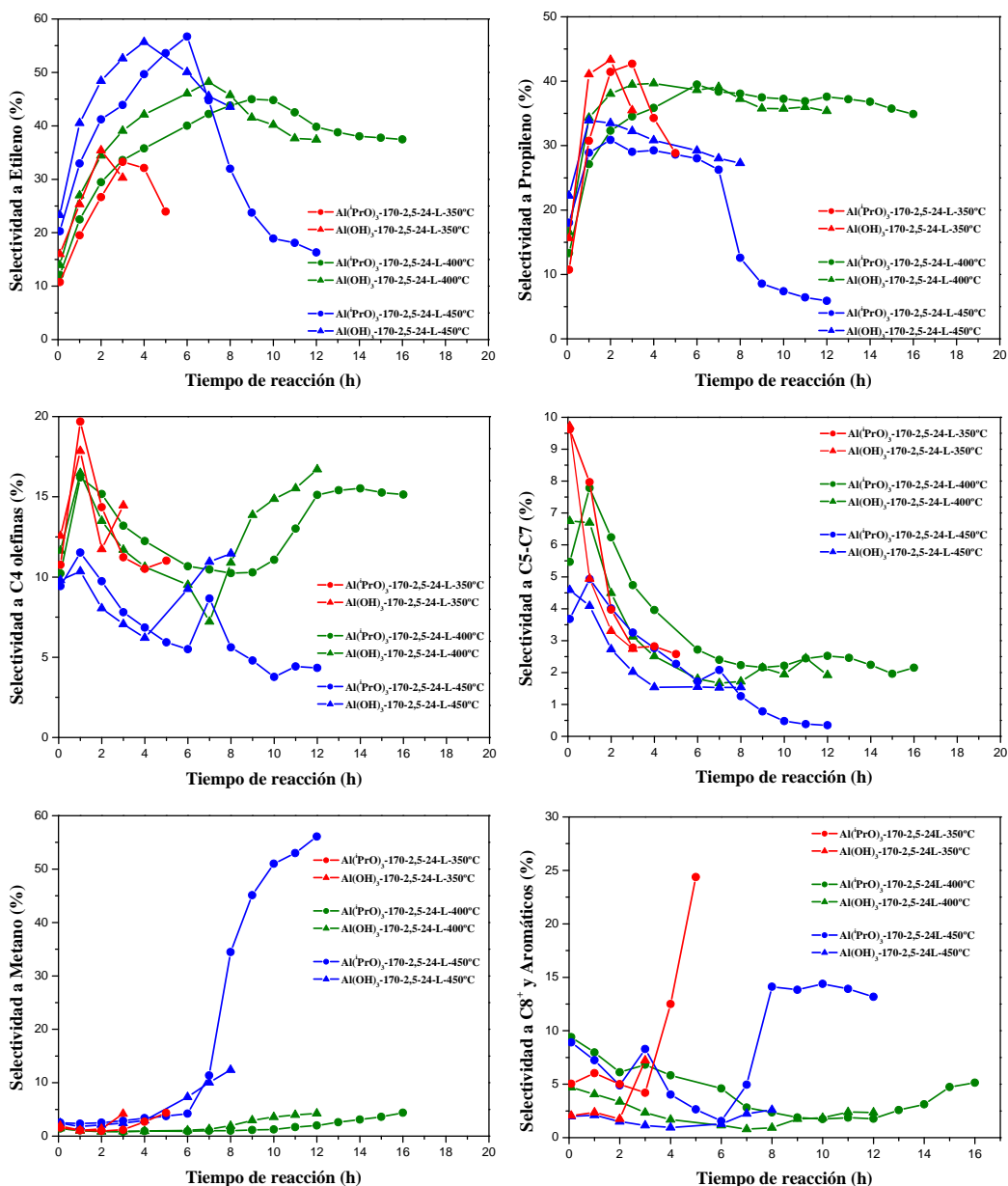
Anexo 9.2. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales preparados a 170°C usando dos fuentes de silicio y composición de gel con $x=2$. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T=350, 400$ y 450°C .



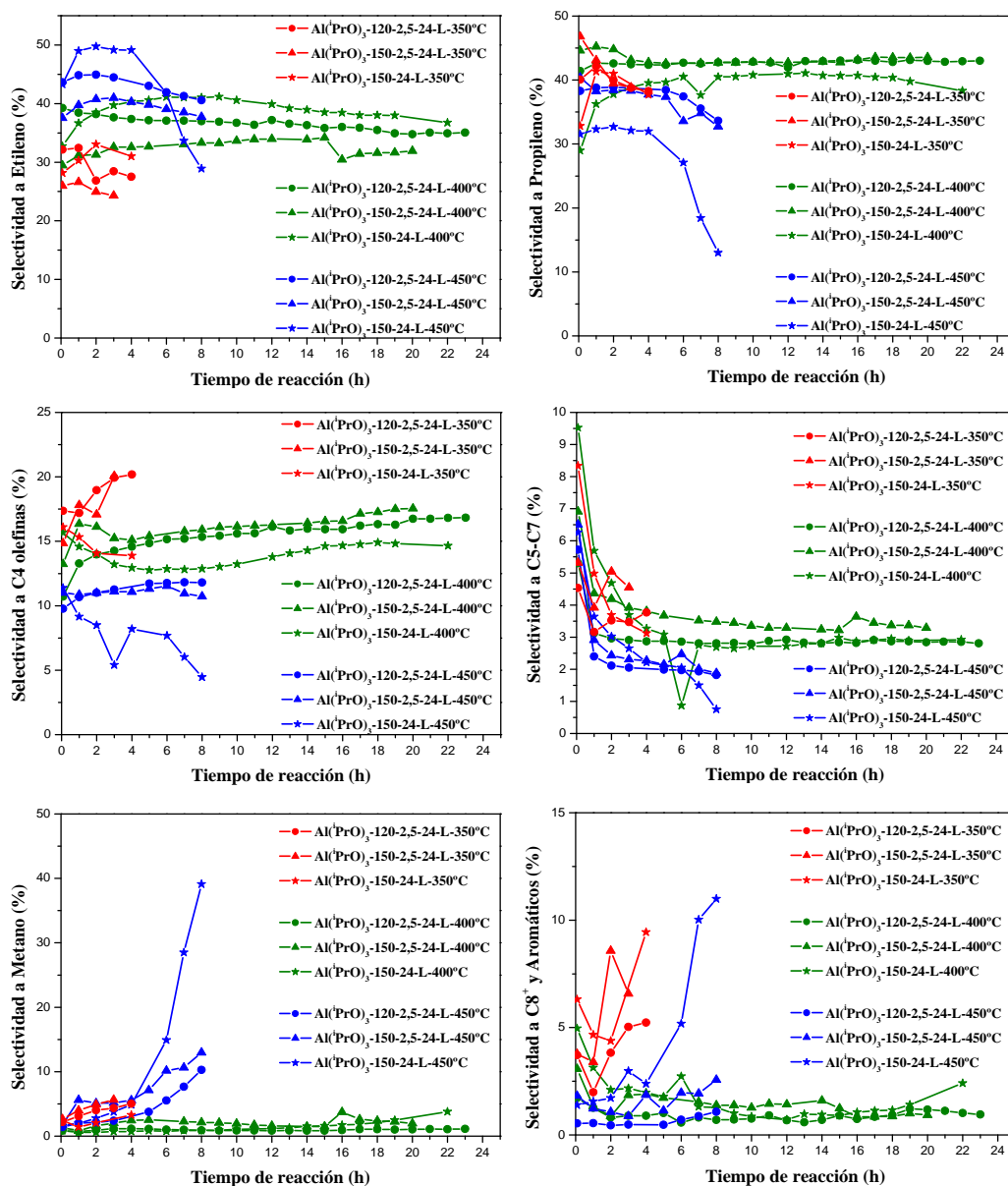
Anexo 9.3. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales, preparados a 150°C con distinta cantidad de silicio y composición de gel con $\chi=2$. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T=350, 400 y 450°C.



Anexo 9.4. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales preparados a 170°C con composición de gel con $x=2, 2.5$ y 3, usando sílice coloidal. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g y $T=350, 400$ y 450°C .

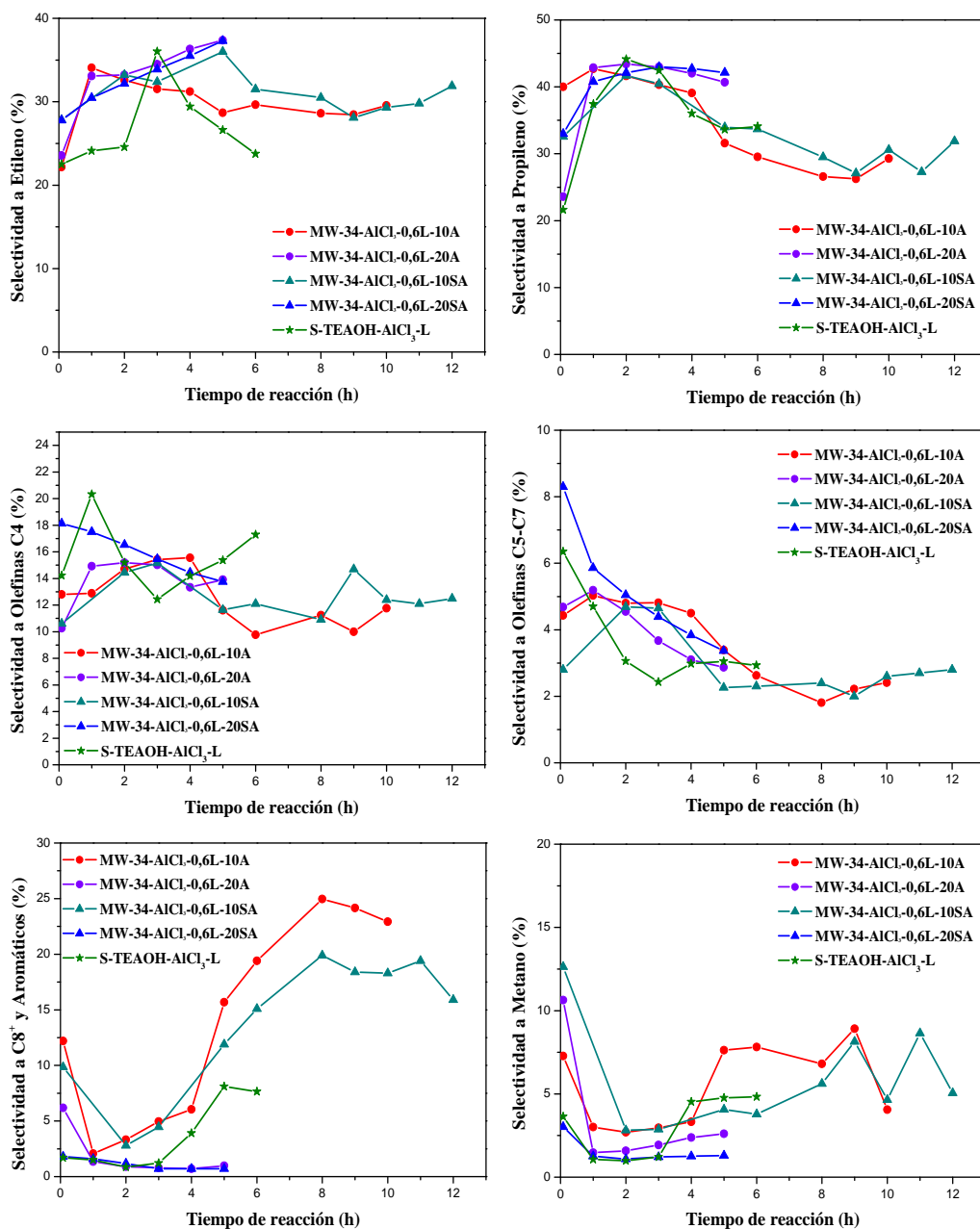


Anexo 9.5. Selectividad a los distintos productos de reacción 450°C para los materiales preparados a 170°C con composición de gel con $x=2,5$ usando dos fuentes de aluminio. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, $T=350, 400$ y 450°C .

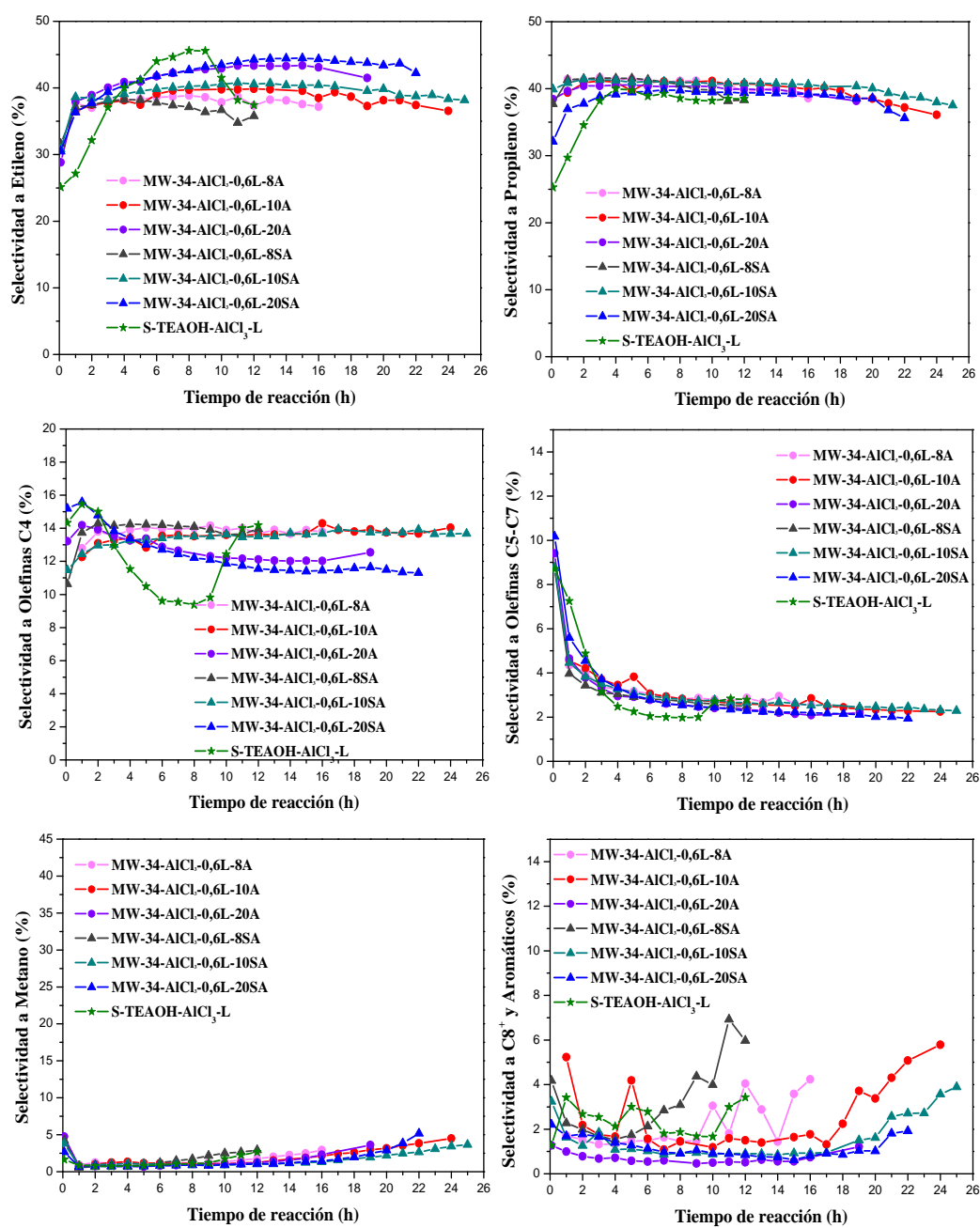


Anexo 9.6. Selectividad a los distintos productos de reacción 450°C para los materiales SAPO-18 obtenidos en este capítulo. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g y T=350, 400 y 450°C.

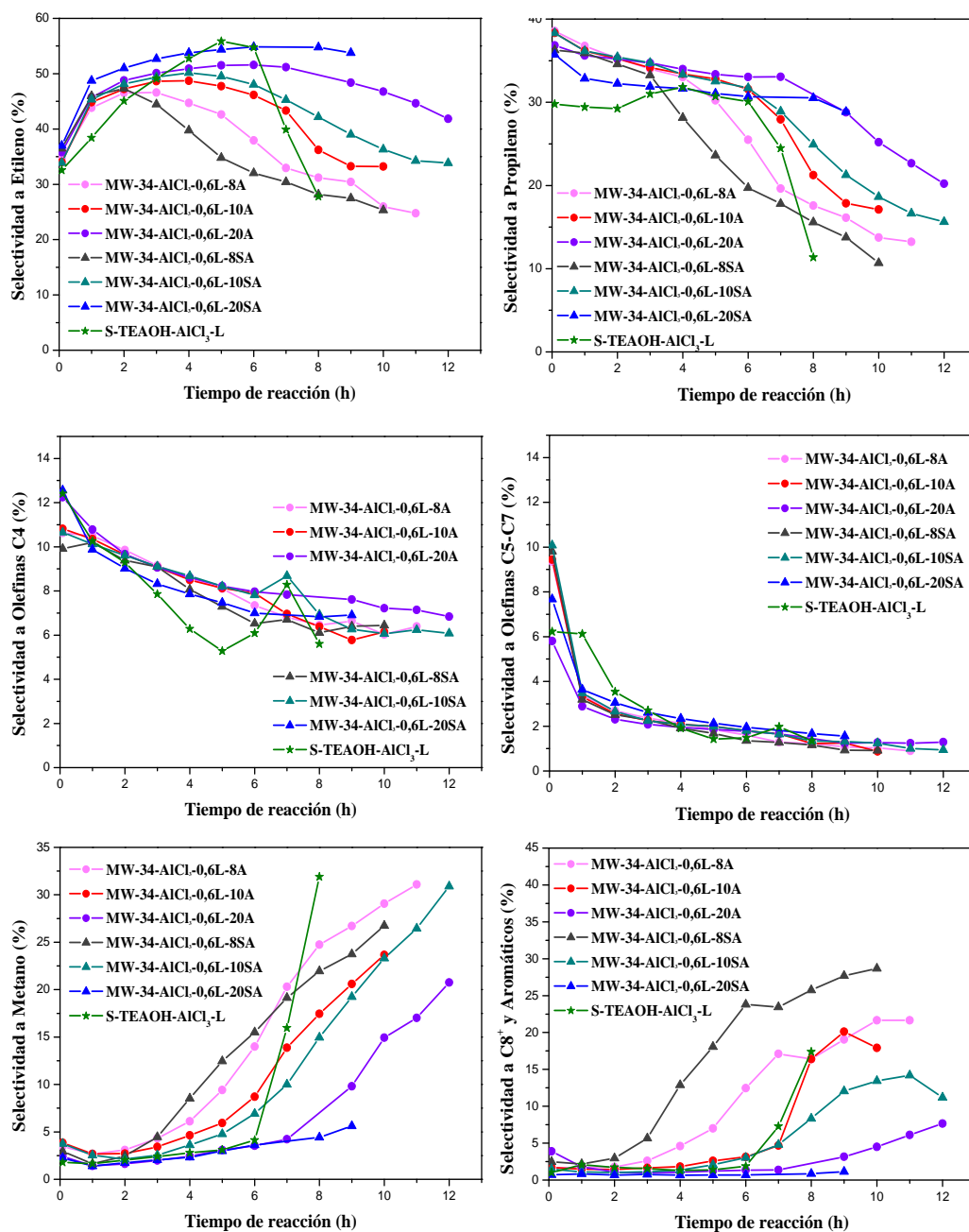
CAPÍTULO 10



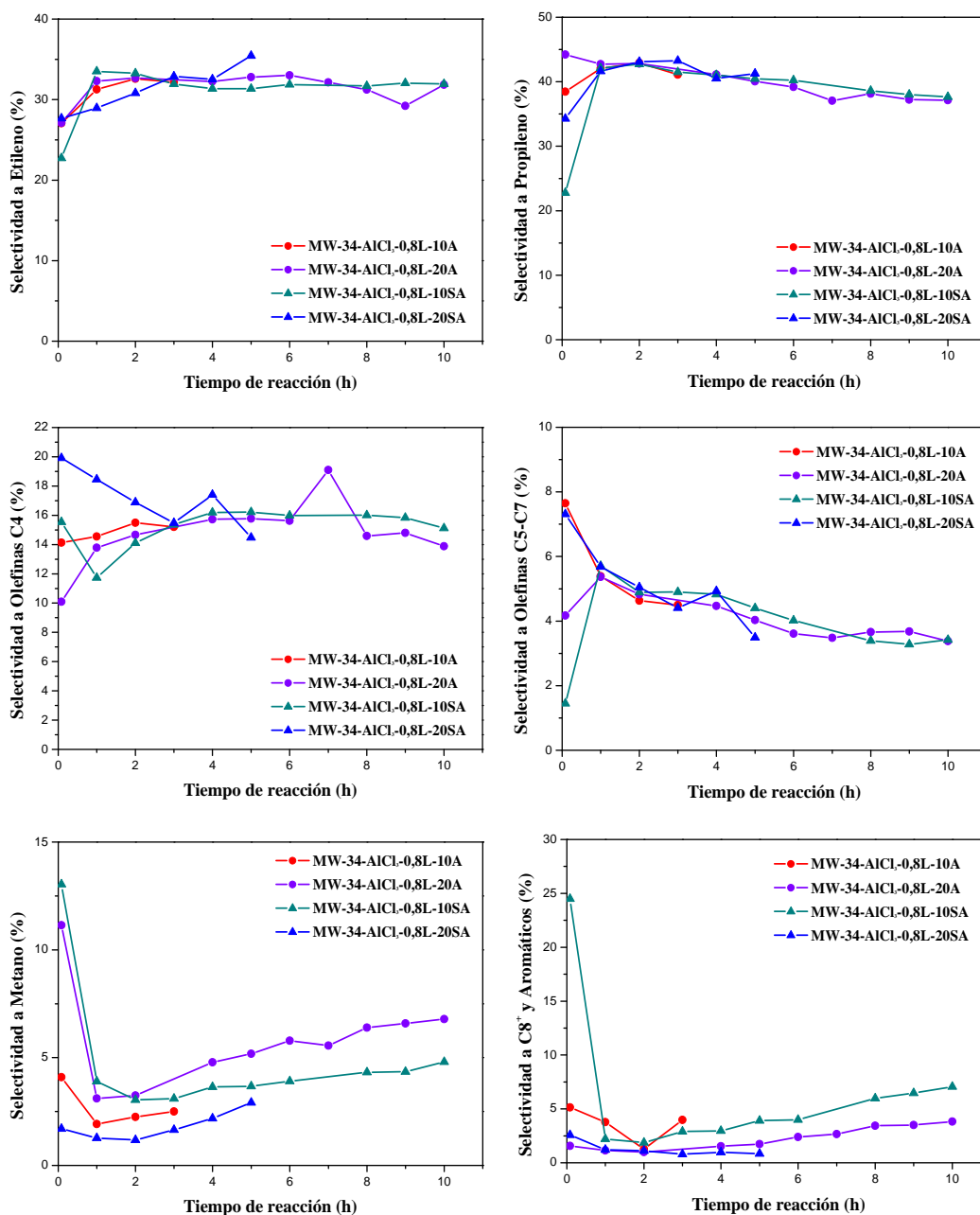
Anexo 10.1. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,6SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 350°C.



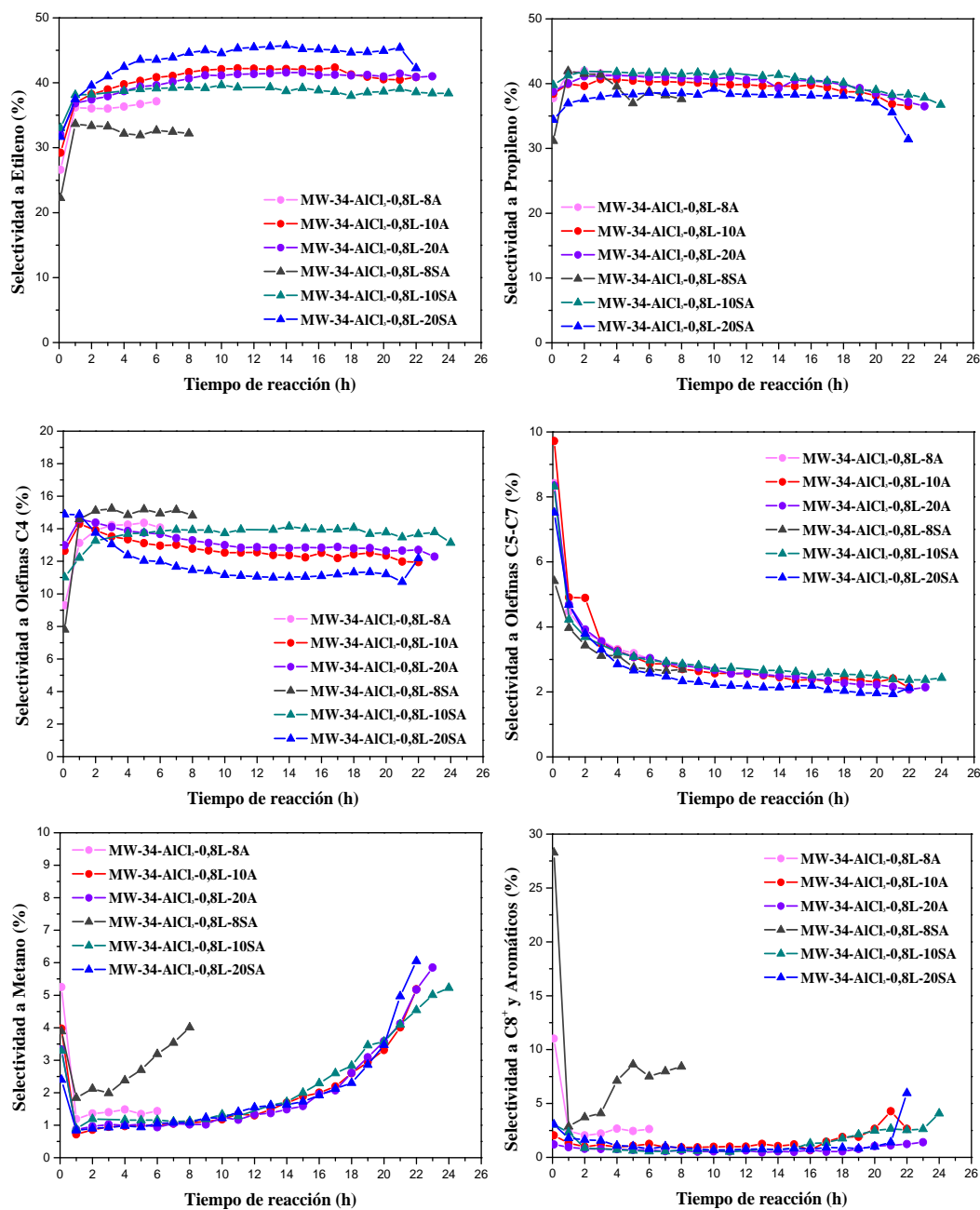
Anexo 10.2. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,6SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.



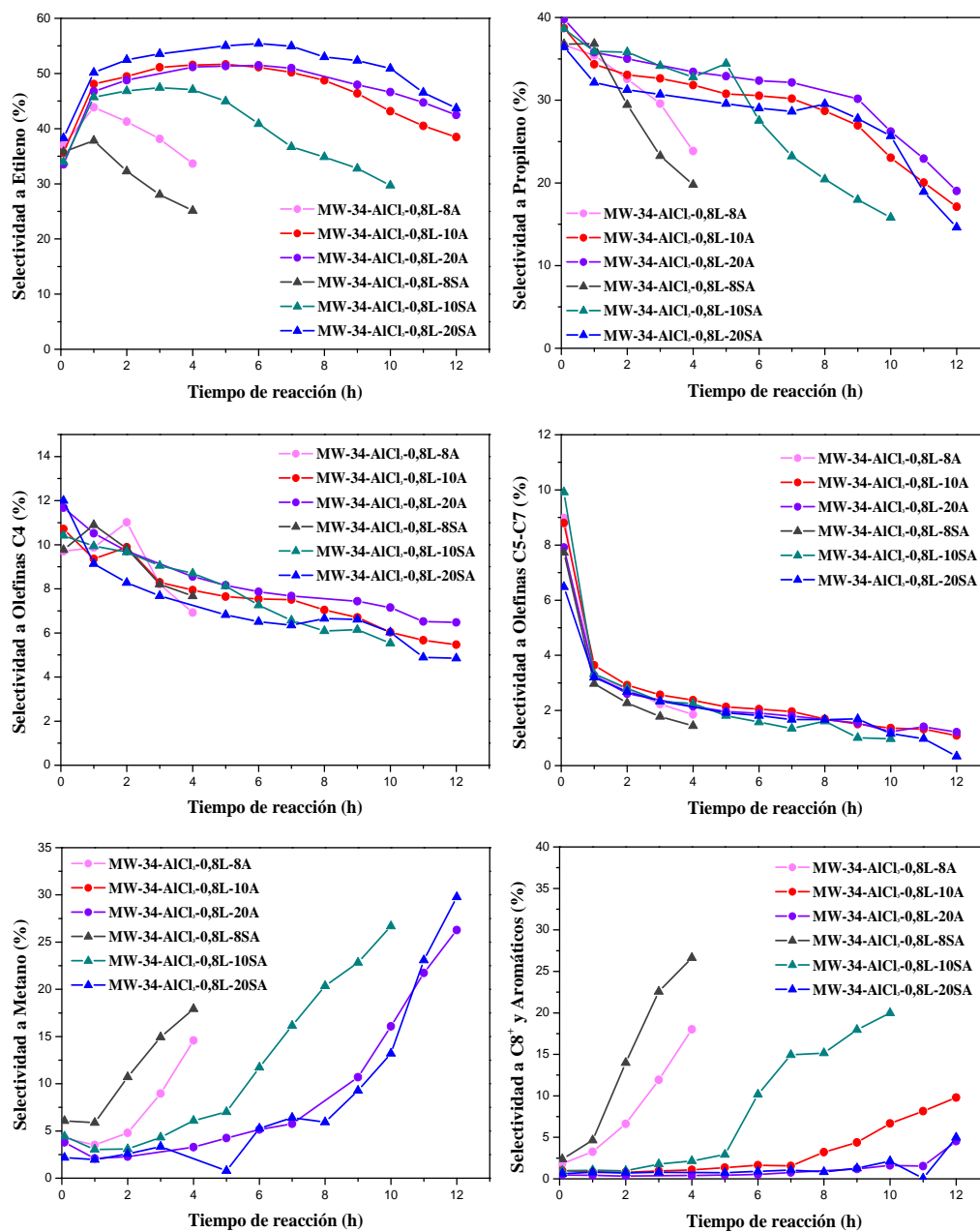
Anexo 10.3. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,6SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, y T= 450°C.



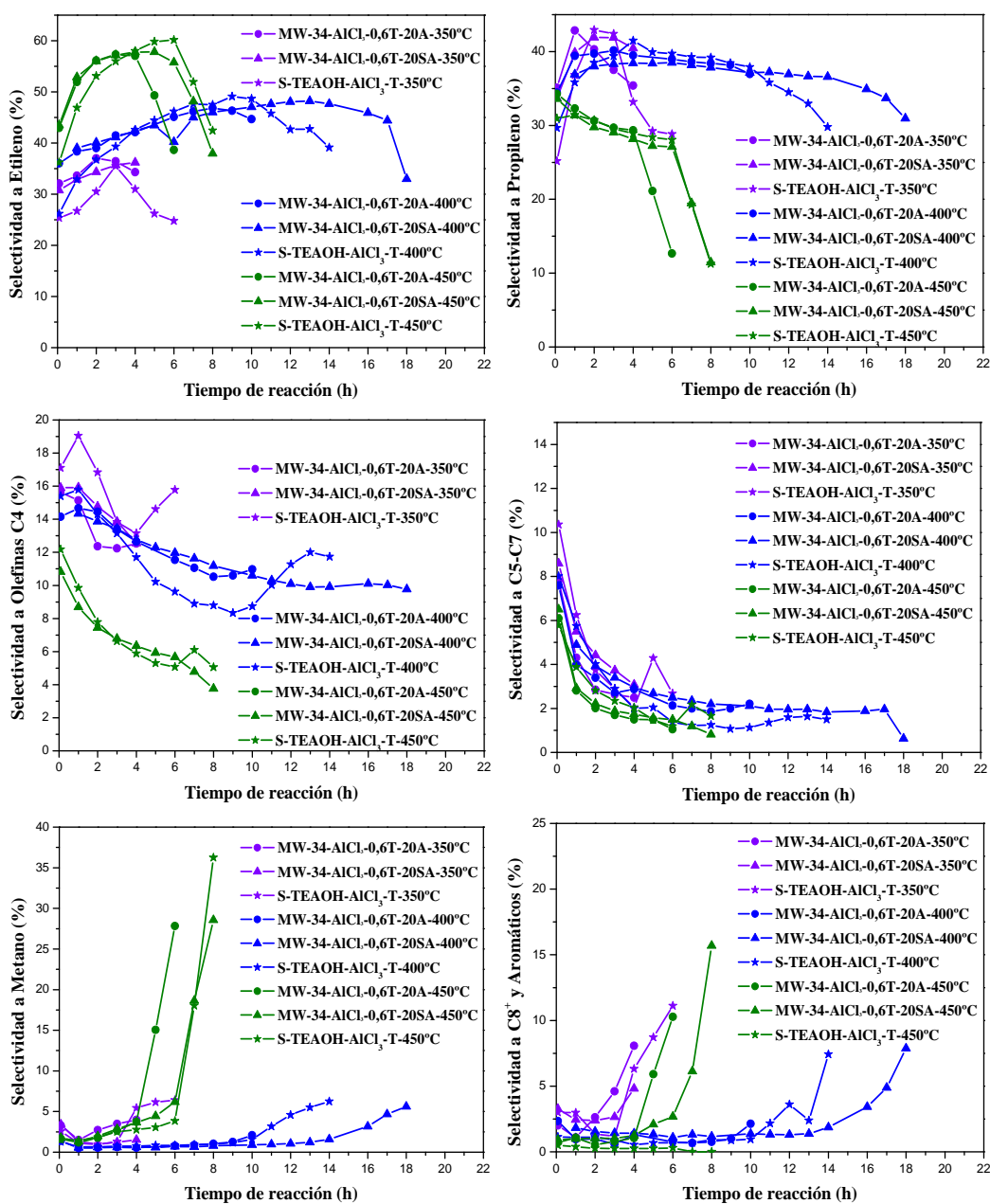
Anexo 10.4. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,8SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 350°C.



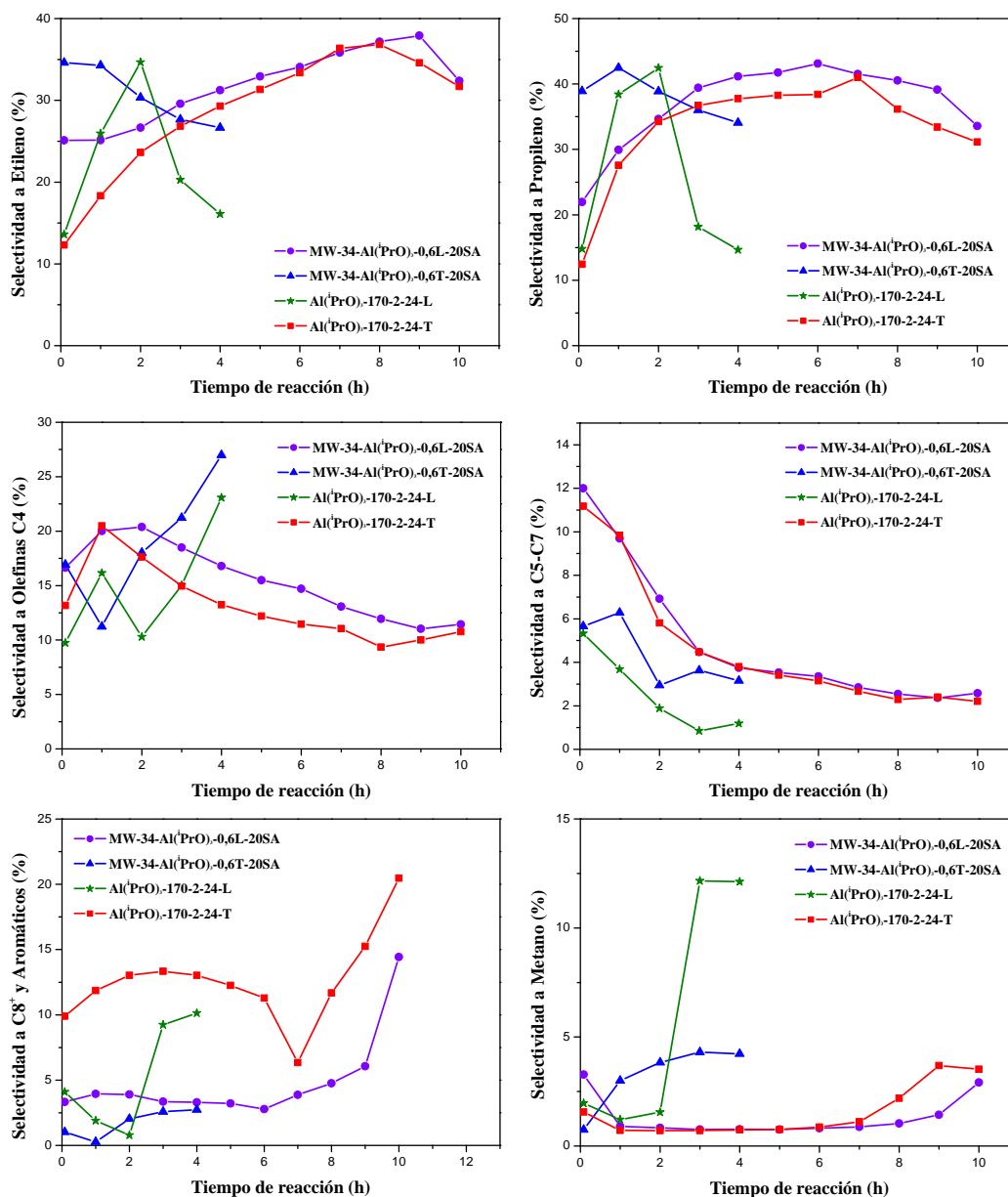
Anexo 10.5. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,8SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 400°C.



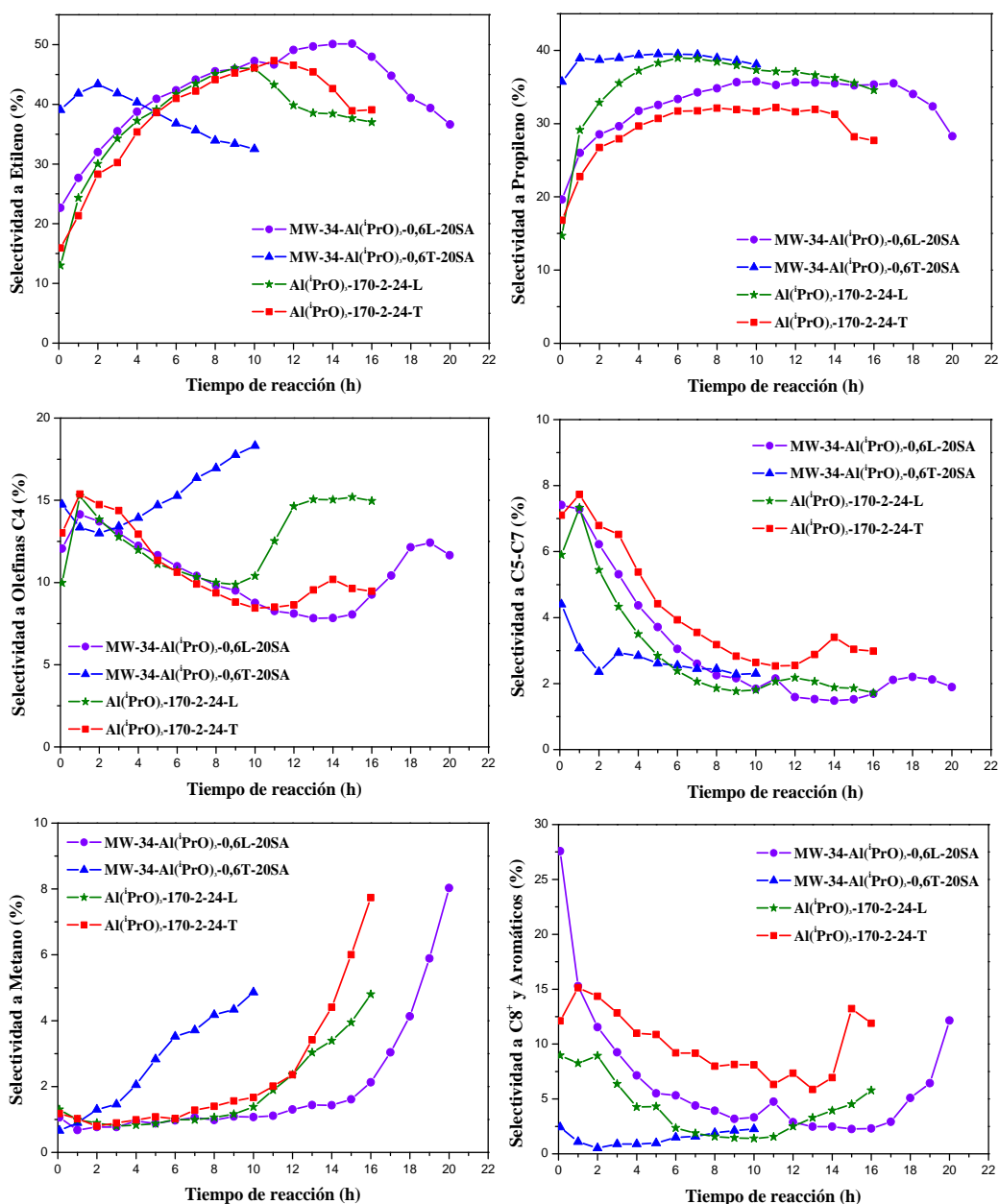
Anexo 10.6. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con ludox y AlCl₃ con una composición Al₂O₃:1P₂O₅:0,8SiO₂:6TEAOH:110H₂O. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g. y T= 450°C.



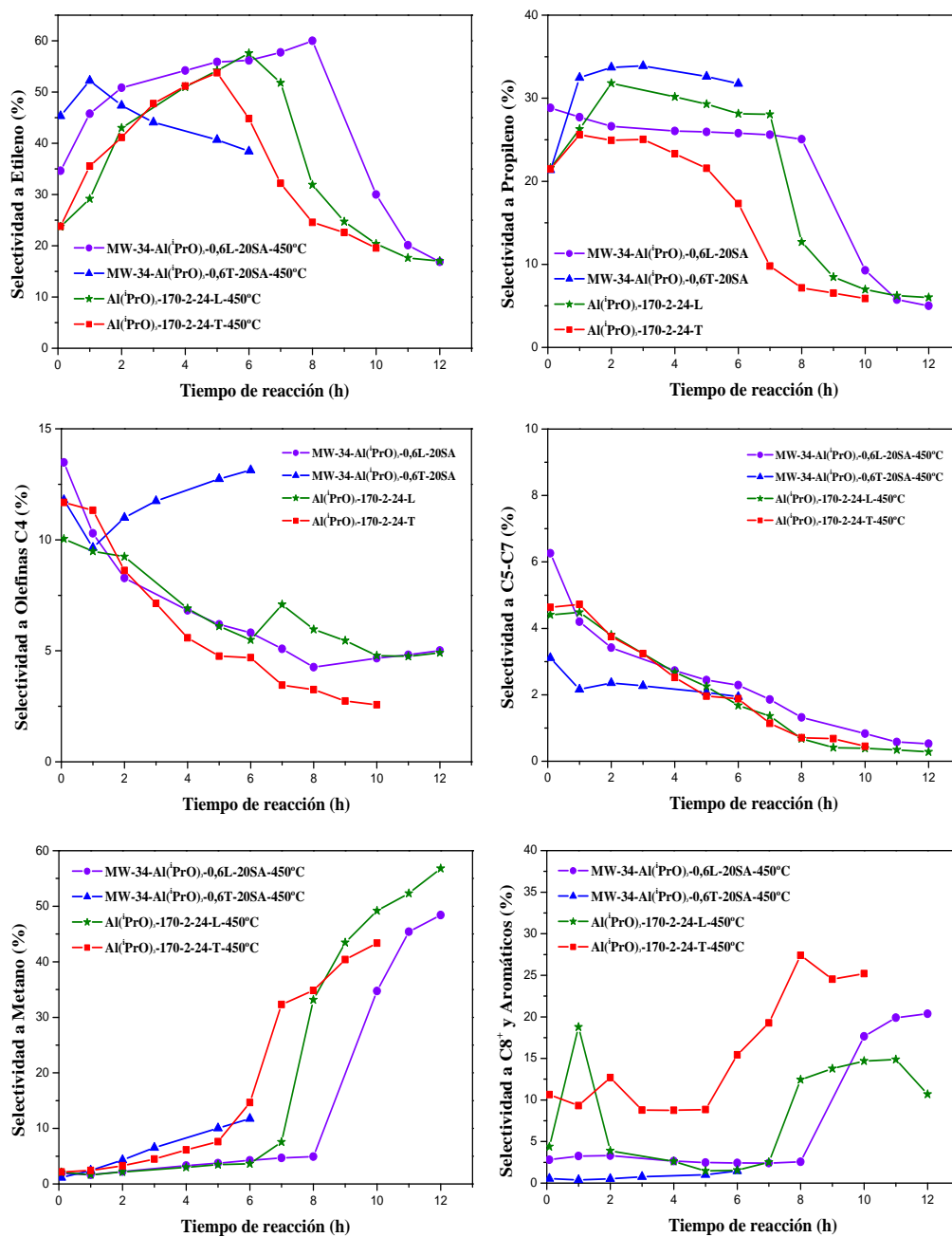
Anexo 10.7. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con TEOS y AlCl₃ a las distintas temperaturas estudiadas (T=350, 400 y 450°C). Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g.



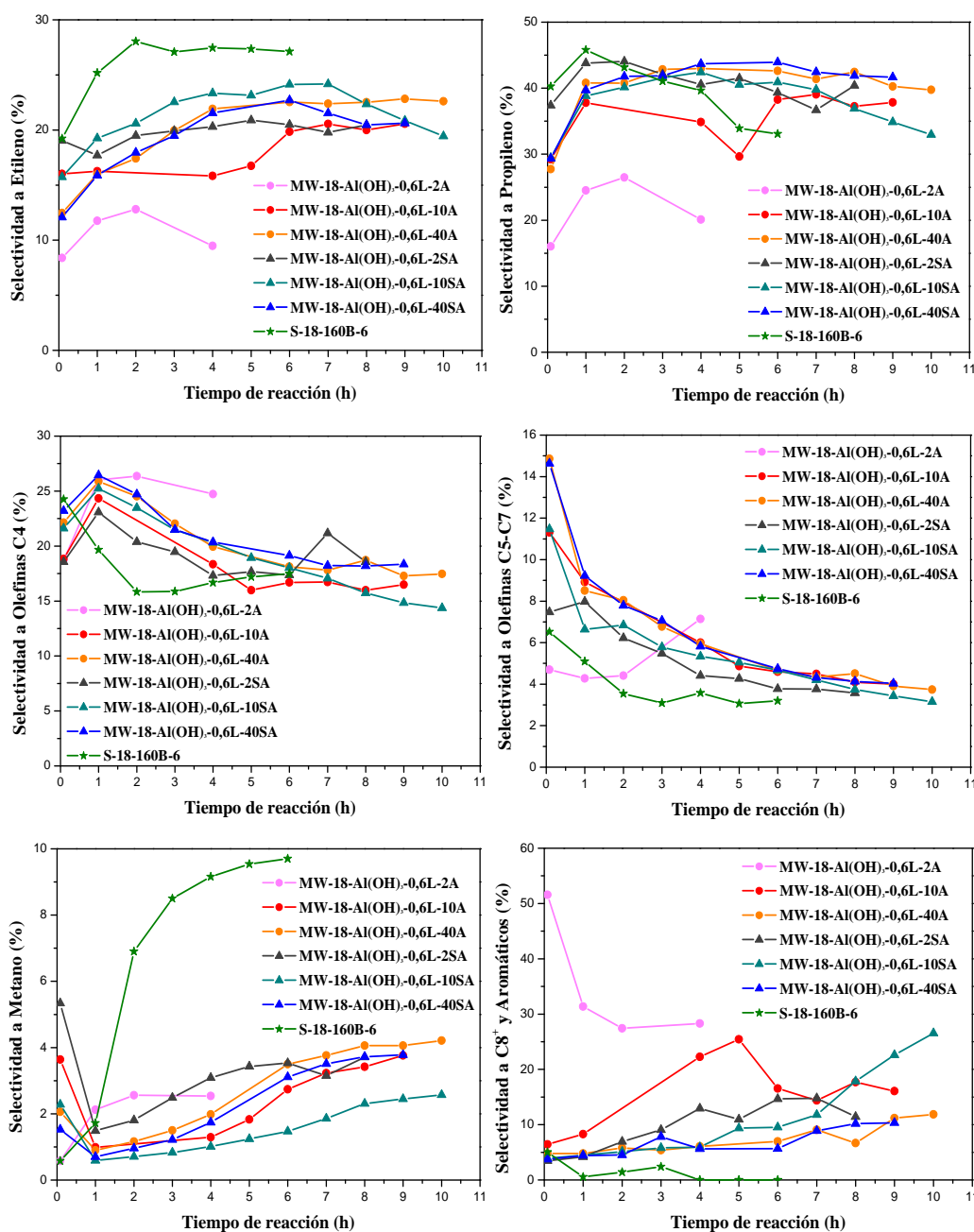
Anexo 10.8. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con isopropóxido de aluminio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, T=350°C.



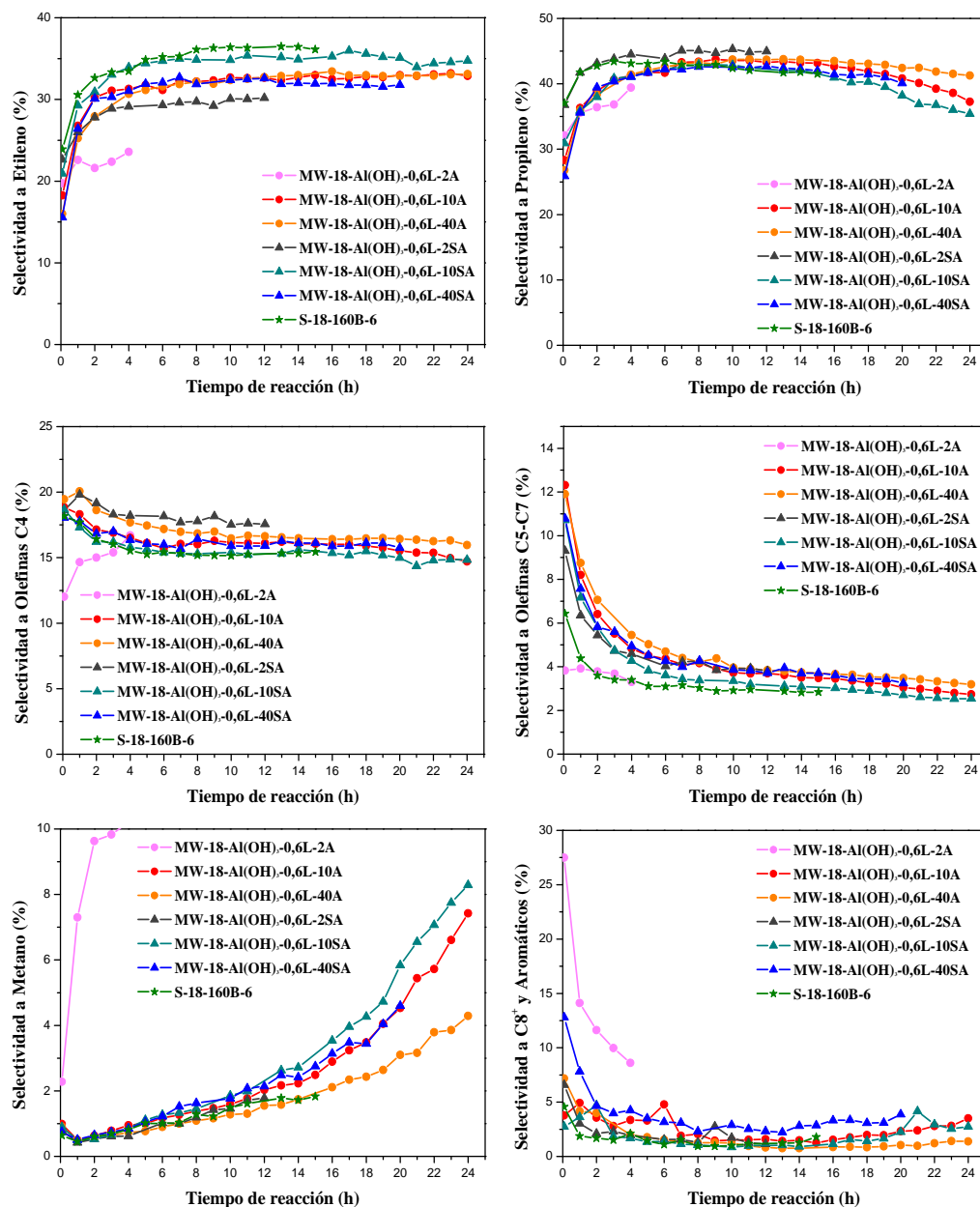
Anexo 10.9. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con isopropóxido de aluminio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, T=400°C.



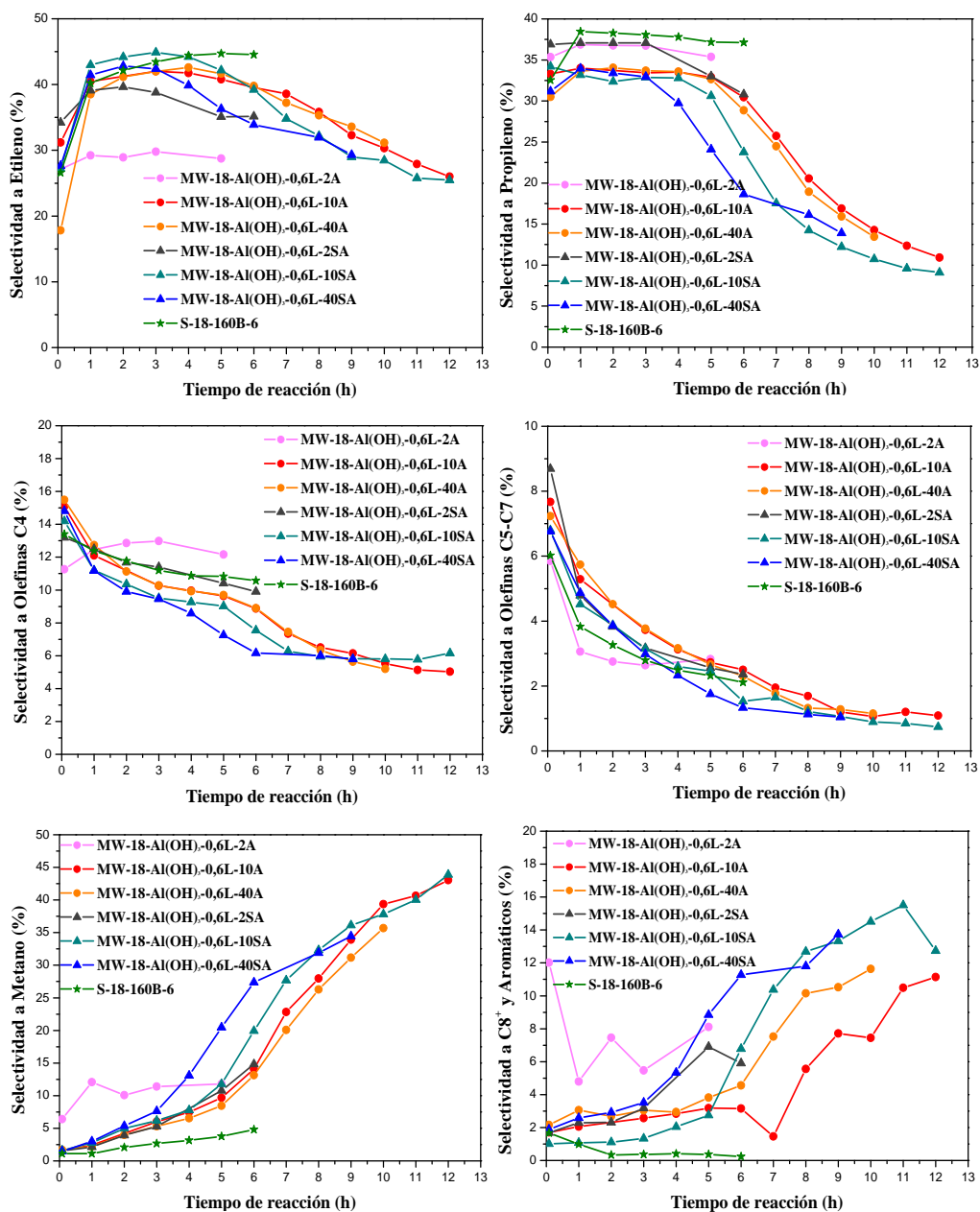
Anexo 10.10. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-34 preparados con isopropóxido de aluminio. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, T=450°C.



Anexo 10.11. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-18 sintetizados. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, T=350°C.



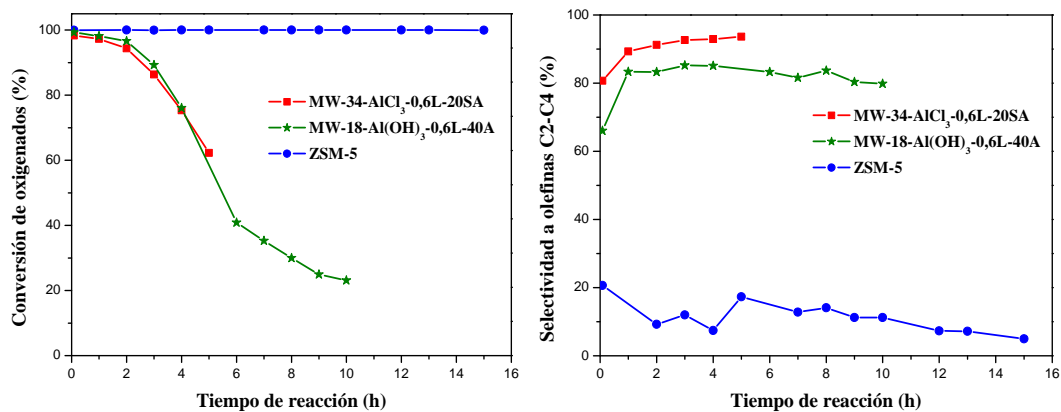
Anexo 10.12. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-18 sintetizados. Condiciones experimentales: WHSV = 1,2 h⁻¹, peso del catalizador = 1,0 g, T=400°C.



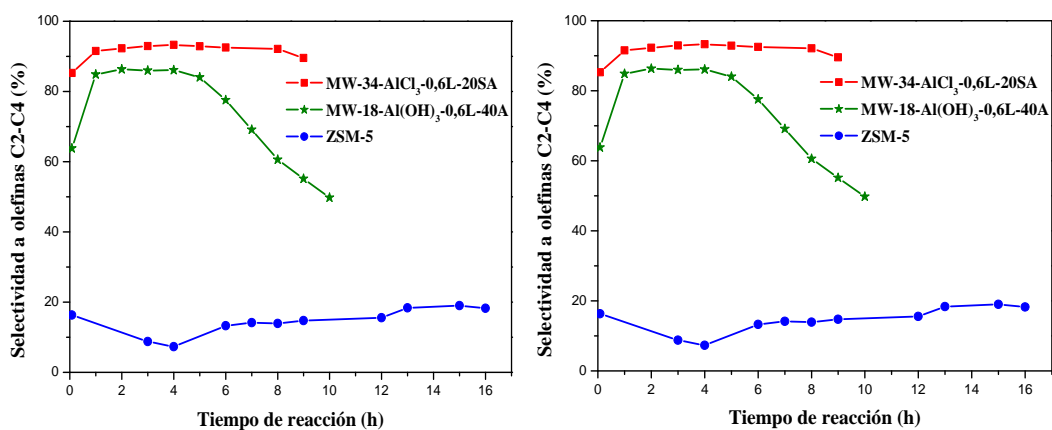
Anexo 10.13. Selectividad a los distintos productos de reacción para los materiales SAPO-18 sintetizados. Condiciones experimentales: WHSV = $1,2 \text{ h}^{-1}$, peso del catalizador = 1,0 g, $T=450^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO 11

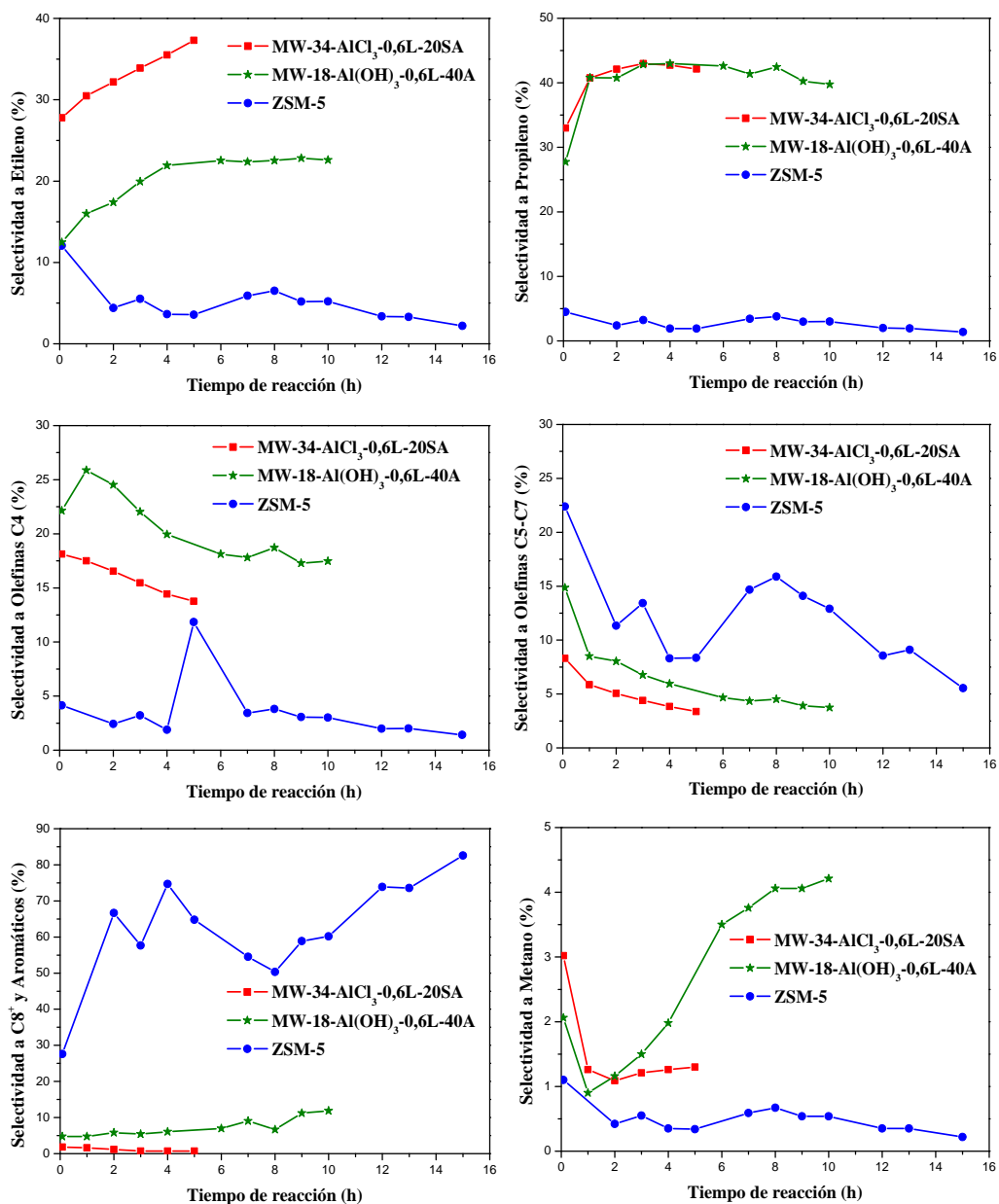
350°C



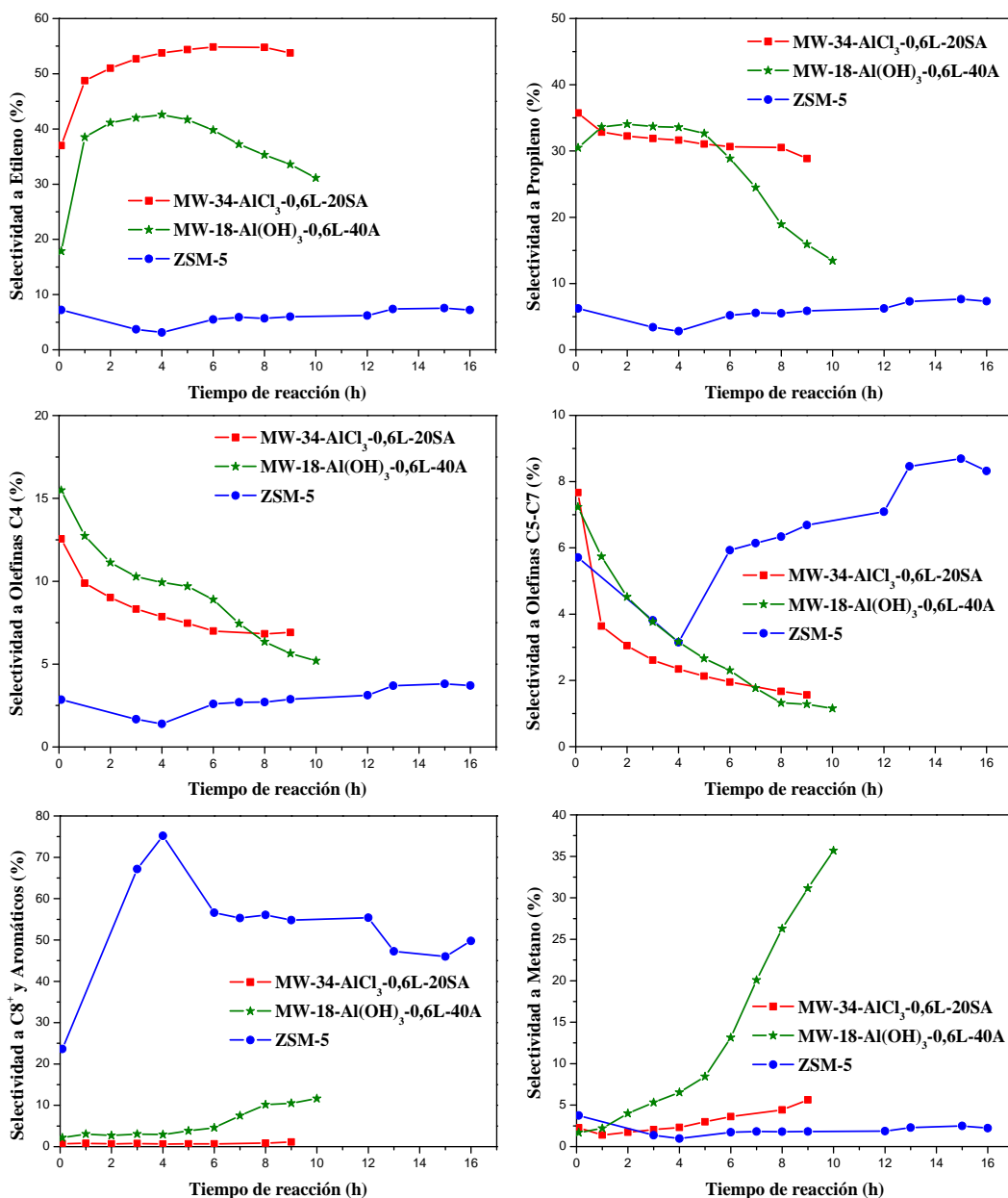
450°C



Anexo 11.1. Conversión de oxigenados y Selectividad a olefinas C2-C4 para distintos materiales. Condiciones de reacción: Temperaturas de reacción: 350 y 450°C y WHSV= 1,2 h⁻¹.



Anexo 11.2. Selectividad a los distintos productos para los diferentes materiales.
 Condiciones de reacción: Temperatura de reacción: 350°C y WHSV= 1,2 h⁻¹.



Anexo 11.3. Selectividad a los distintos productos para los diferentes materiales. Condiciones de reacción: Temperatura de reacción: 450°C y WHSV= 1,2 h⁻¹.

Los altos precios de los combustibles y sus limitadas fuentes naturales hacen necesario el desarrollo de nuevos procesos de producción de compuestos obtenidos a partir de ciertas fracciones del petróleo. Las olefinas ligeras son uno de los materiales más demandados en la industria petroquímica.

El proceso MTO permite producir olefinas ligeras partiendo de gas o carbón, por transformación del metanol obtenido a partir de gas de síntesis, constituyendo un procedimiento interesante para la obtención de productos de alto valor añadido para la industria petroquímica utilizando fuentes alternativas al petróleo. Este trabajo se centra en la síntesis, caracterización y actividad catalítica en el proceso MTO de silicoaluminofosfatos, en concreto SAPO-34 y SAPO-18.

