

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SAPO-11 EN GELES CON
BAJO CONTENIDO DE AGENTE ORGÁNICO**

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Arcos Q. María Elena y
De Nobrega F. Leonardo para optar
al título de Ingeniero Químico.

Caracas, Noviembre de 2005.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SAPO-11 EN GELES CON
BAJO CONTENIDO DE AGENTE ORGÁNICO**

Tutores académicos: Profa. Carmen Milena López
Prof. Francisco Yanez.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por los Brs. Arcos Q. María Elena y
De Nobrega F. Leonardo para optar
al título de Ingeniero Químico.

Caracas, Noviembre de 2005.

Caracas, Noviembre de 2005

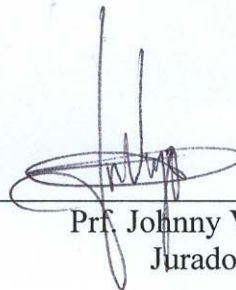
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Ma. Elena Arcos Q. y Leonardo J. De Nobrega F., Titulado:

**“Síntesis y caracterización de SAPO-11 en geles con bajo
contenido de agente orgánico”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Dr. Carlos Scott
Jurado



Prf. Johnny Vasquez
Jurado



Prf. Francisco Yanez
Tutor



Prfa. Carmen Milena López
Tutora

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su apoyo, confianza, dedicación, amor, comprensión y eterna ayuda. A ellos más que nadie les debo todo lo que soy en día. Gracias mamá y papá.

A mi tutora Carmen Milena por confiar en nosotros, por su apoyo, su paciencia, comprensión y gran ayuda. A ella, lo mejor de lo mejor y mi eterno agradecimiento.

A la Universidad Central de Venezuela por ser mi segundo hogar y darme las herramientas necesarias para triunfar. A ella vida eterna.

Al C.D.C.H y al proyecto 03.12541.2004 por el financiamiento brindado para el desarrollo de este trabajo de grado.

A todos los profesores que de alguna manera han contribuido con mi formación profesional y personal. A ellos mil gracias.

A mi compañera de tesis, Malena por la paciencia que me tuvo durante todo el tiempo en el cual realizamos este proyecto. A ella todo lo mejor de este mundo y el mejor de los éxitos.

A todos mis panas de la escuela, no los voy a mencionar para que no se me vaya a olvidar alguien y después anden por ahí molestos, ellos saben quienes son. Gracias por todos los momentos compartidos fueran buenos o malos para ustedes mi más sincero agradecimiento, saben que cuentan conmigo para lo que sea y para ellos todo el éxito posible.

A Iraida y Leudith por ser mis madres en la escuela y estar siempre en el momento en los cuales más las necesitaba. A ellas mi más sincero agradecimiento.

A todas aquellas personas que de una u otra forma han contribuido con mi formación profesional y personal, pero que en este momento no recuerdo. A ellos gracias.

A todos gracias....
Leonardo De Nóbrega

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, por animarme a terminar cuando más de una vez deseé tirar la toalla. Gracias mamá! por ello dedico este trabajo a ti y a papá, que si bien no esta aquí con nosotras, siempre lo tenemos presente. Te quiero mucho.

A nuestra tutora: Carmen Milena López, por darnos la oportunidad de trabajar con ella brindándonos su apoyo, sabiduría, paciencia y comprensión. Gracias, realmente gracias.

A mis amigos Oscar y Alicia, que a pesar de la distancia siempre estuvieron ahí, en las buenas y en las malas apoyándome. Los quiero mucho.

A Daniela, la bella, gracias por todo, por Enriqueta, por tu PC sin ella no hubiese logrado nada en los últimos semestres de la carrera, pero sobretodo GRACIAS por tu amistad incondicional! Cuenta conmigo para lo que sea. Espero estés conciente de que te quiero mucho aunque no acostumbro decírtelo.

A mi amigo Benjamín, Le Mec!, por estar conmigo en toda la carrera y no abandonarme en ningún momento en todas las cosas que inventamos y que siempre recordaré. Simplemente gracias, te quiero mucho.

A mis panas con los que compartí muchas cosas además del estrés de la carrera: Adriana, Alejo, Claret, Karina, Victor, Pedro, David, Andrea, Carolina, Carol, Yk, Rafito, Marimar, Sabrinita, Yesenia, Sabrinota, Zorce, Nathaly, Chris, Vane y Alex. Muchísimas gracias a todos por esos momentos inolvidables. Ustedes saben que los aprecio mucho aunque no se los diga.

A Leudith e Iraida por todo el apoyo brindado, simplemente por estar ahí. Las aprecio mucho, para ustedes lo mejor.

A luchi, por escucharme y estar ahí a lo largo de todos los contratiempos que pasé para arrancar ésta tesis; por su sinceridad, por decir las cosas tan directas que si bien en el momento no caen del todo bien logran su objetivo. Simplemente gracias por estar ahí, por brindarme momentos divertidos, estresantes, relajados, locos y amargos que siempre serán memorables.

A FEFA (Estefanía), por enseñarme que cada día se aprende algo nuevo, por acompañarme más de una vez en el laboratorio en esos días eternos de pruebas, por estar pendiente de mí, entre otras tantas cosas. Gracias de todo corazón.

A Francisco Yáñez por aceptar ser nuestro tutor cuando estaba copado hasta la coronilla, por estar pendiente de nosotros y brindarnos su ayuda en los momentos precisos. Gracias.

A la Universidad Central de Venezuela, a la escuela de Ingeniería Química, a todos los profesores que de alguna manera han contribuido con mi formación tanto profesional como personal. Sinceramente gracias.

Al C.D.C.H y al proyecto 03.12541.2004 por el financiamiento brindado para el desarrollo de este trabajo de grado.

A Leonardo, mi compañero y amigo, por trabajar conmigo y tenerme paciencia. Simplemente gracias.

A todas aquellas personas que de una u otra manera me apoyaron a lo largo de mi carrera y han contribuido con mi formación. Gracias de todo corazón.

Ma. Elena Arcos
(Malena)

**Arcos Q., María E.
De Nobrega F., Leonardo J.**

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SAPO-11 EN GELES CON
BAJO CONTENIDO DE AGENTE ORGÁNICO.**

Tutores: Profa. Carmen Milena López; Prof. Francisco Yanez

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2005, 131 p.

Palabras Claves: SAPO-11, síntesis, tamices moleculares, aluminofosfatos, isomerización.

El presente trabajo tiene como objetivo realizar un estudio sistemático de la síntesis de SAPO-11 a partir de geles típicos de síntesis y geles con bajo contenido de agente orgánico, con el fin de mejorar la síntesis de éste sólido hacia condiciones que hagan más rentable su preparación.

Para ello se realizaron síntesis, basadas en las condiciones típicas reportadas en la bibliografía para SAPO-11, en las cuales se variaron parámetros tales como: la composición de la mezcla reaccionante, la naturaleza de los reactivos, el tiempo de agitación en la preparación del gel de síntesis, la temperatura y tiempo de cristalización. Luego los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX, análisis químico, área superficial, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica, comprobando su actividad catalítica mediante la transformación del 1-buteno.

Los resultados mostraron que a partir de la composición típica de la mezcla reaccionante se puede sintetizar SAPO-11 a bajos tiempos de cristalización (4h), con una alta pureza y cristalinidad. Disminuyendo el contenido de agente orgánico en la mezcla reaccionante típica (de 1 a 0.3 DPA por mol de Al_2O_3) manteniendo el resto de las condiciones igual que en la primera, se obtuvo tridimita en lugar del sólido de interés, la cual a pesar de poseer silicio en su estructura carece de actividad catalítica en el estudio de la transformación del 1-buteno.

Modificando la composición del gel de partida, disminuyendo el contenido de agente orgánico y silicio, cambiando las fuentes de aluminio y silicio, así como la temperatura de cristalización, se logró sintetizar SAPO-11 a las 16 horas de cristalización, teniendo nuevamente un sólido de alta pureza y cristalinidad.

De igual manera, se sintetizó nuevamente SAPO-11 a partir de un gel con bajo contenido de agente orgánico, variando solo la fuente de aluminio. El cambio de fuente realizado afectó notablemente la actividad catalítica del sólido, dado que la máxima conversión de 1-buteno alcanzada fue del 3%, evidenciando la influencia de la naturaleza de los reactivos en la síntesis del sólido de interés con bajo contenido de agente orgánico.

Adicionalmente, se realizó la síntesis a mayor escala en el laboratorio, buscando la reproducibilidad de los resultados obtenidos en la síntesis típica y con bajo contenido de agente orgánico. Tal como se esperaba, se logró sintetizar los sólidos a bajos tiempos de cristalización, a 4 horas con la composición típica y el de 16 horas con bajo contenido de agente orgánico. Los mismos poseen una alta pureza y cristalinidad con una acidez que los hace adecuados para la transformación del 1-buteno, alcanzando una conversión promedio de 1-buteno superior al 17% y una selectividad hacia el isobuteno por encima del 85%.

Finalmente, acorde a los costos estimados, el SAPO-11 sintetizado a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico influye positivamente en la viabilidad económica para una potencial preparación del mismo a una escala mayor que la empleada en el laboratorio. El bajo tiempo de cristalización encontrado para la síntesis típica y la menor cantidad de amina empleada, son condiciones que favorecen la rentabilidad económica de la preparación de los sólidos a gran escala.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.- OBJETIVOS.	3
1.1.- Objetivo General.	3
1.2.- Objetivos Específicos.	3
CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	5
1.- TAMICES MOLECULARES.	5
1.1.- Reseña Histórica.	5
1.2.- Características Generales.	6
1.3.- Acidez en Tamices Moleculares tipo AlPO_4	8
2.- SILICOALUMINOFOSFATOS.	12
2.1.- Características Generales.	12
2.2.- Métodos de Incorporación de Silicio en la estructura de los Aluminofosfatos.	12
2.3.- Estructura de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.	15
2.4.- Selectividad de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.	17
2.5.- Síntesis de los Silicoaluminofosfatos.	18
2.5.1.- Factores que influyen en la síntesis de SAPO's.	19
2.5.2.- Antecedentes sobre síntesis de SAPO-11.	23
2.6.- Aplicaciones de los Silicoaluminofosfatos.	29
3.- MÉTODOS BÁSICOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES MOLECULARES	30
3.1.- Difracción de Rayos X (DRX).	30
3.2.- Análisis Químico Elemental.	32
3.3.- Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P	32
3.4.- Microscopía Electrónica.	33
3.5.- Adsorción Física de Nitrógeno.	33
3.6.- Análisis Termogravimétrico (TGA).	35
3.7.- Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por infrarrojo.	36
4.- TRANSFORMACIÓN DEL 1-BUTENO.	37
4.1.- Estudios previos de la transformación del 1-buteno.	37
CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	48
1.- SÍNTESIS DE SAPO-11.	48
1.1.- Reactivos.	48
1.2.- Procedimiento Experimental de Síntesis.	49
2.- CALCINACIÓN DE LOS SÓLIDOS.	51
3.- CARACTERIZACIÓN DEL SAPO-11.	52
3.1.- Difracción de Rayos X.	52
3.2.- Análisis Químico.	53
3.3.- Adsorción Física de Nitrógeno.	54

3.4.-	Análisis Termogravimétrico.....	54
3.5.-	Microscopia Electrónica.....	55
3.6.-	Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por infrarrojo.....	55
4.-	TRANSFORMACIÓN DEL 1-BUTENO.	55
5.-	ESTUDIO ECONÓMICO.	60
CAPITULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		61
1.	SÍNTESIS.....	61
1.1.-	Síntesis I.....	63
1.2.-	Síntesis II.....	69
1.3.-	Síntesis III.	71
1.4.-	Síntesis IV.	81
1.5.-	Síntesis V, VI y VII.....	82
2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.	86
3.	PRUEBA CATALÍTICA: TRANSFORMACIÓN DE 1-BUTENO.....	98
3.1.-	Pruebas con Sólidos de la Síntesis I.....	99
3.2.-	Pruebas con Sólidos de la Síntesis II.....	101
3.3.-	Pruebas catalíticas con Sólidos de la Síntesis III.	102
3.4.-	Comparaciones de las Síntesis realizadas.	105
4.	REPRODUCIBILIDAD A MAYOR ESCALA.....	111
4.1.-	Prueba Catalítica.	111
5.	ESTUDIO ECONÓMICO.	116
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....		121
CAPITULO VI. RECOMENDACIONES		123
CAPITULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		124
CAPITULO VIII. APÉNDICES		127
APENDICE A. RESULTADOS INTERMEDIOS DE LAS PRUEBAS CATALÍTICAS.....		127
APENDICE B. VALORES PORCENTUALES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LOS SÓLIDOS ESTUDIADOS.....		132

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Familias de tamices moleculares basados en aluminofosfatos.	7
Figura 2. Red estructural de los aluminofosfatos.	8
Figura 3. Tipos de grupos OH presentes en las zeolitas (silicoaluminatos).	9
Figura 4. Posibles defectos estructurales en los aluminofosfatos.	10
Figura 5. Generación de sitios ácidos por la incorporación de silicio en la estructura $AlPO_4$	11
Figura 6. Mecanismos de incorporación del silicio.	14
Figura 7. Estructura del SAPO-11 (AEL)	15
Figura 8. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis D a distintos tiempos de cristalización.	27
Figura 9. Patrón de DRX del SAPO-11	31
Figura 10. Enlace de la Piridina en los sitios ácidos	36
Figura 11. Esquema de reacción de 1-buteno a isobuteno.	39
Figura 12. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 L30, SAPO-11 L40 en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de 5 h^{-1} y a 673 K.	42
Figura 13. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 24 h, SAPO-11 48 h, SAPO-11 72 h en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de 5 h^{-1} y a 673 K.	44
Figura 14. Preparación Esquemática de SAPO-11.	49
Figura 15. Programa de Calcinación de los sólidos sintetizados.	52
Figura 16. Diagrama del equipo para las pruebas catalíticas	57
Figura 17. Modelo del cromatograma típico de los productos de la reacción de isomerización esquelética del 1-buteno.	59
Figura 18. Patrón de DRX de los sólidos SAPO-11 de la síntesis I.	66
Figura 19. Porcentaje de Cristalinidad en la Síntesis I del SAPO-11	67
Figura 20. Distribución de fases en la Síntesis I del SAPO-11	67
Figura 21. Difracción de Rayos X del SAPO-11 (4h I)	68
Figura 22. Patrón de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis II.	70
Figura 23. Patrón DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis III a las 0, 16, 20 y 24 horas de cristalización.	73
Figura 24. Patrón DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis III a las 40, 120, 144 y 178 horas de cristalización.	74
Figura 25. Patrón de DRX del SAPO-11 178h III.	76
Figura 26. Patrón DRX del SAPO-11 16h III.	77
Figura 27. Patrón DRX del SAPO-11 20h III.	78
Figura 28. Patrón DRX del SAPO-11 24h III.	79
Figura 29. Distribución de fases en la Síntesis III del SAPO-11	80
Figura 30. Porcentaje de Cristalinidad en la Síntesis III del SAPO-11	81
Figura 31. Patrón DRX del SAPO-11 4h V	83

Figura 32. Patrón DRX del SAPO-11 16h VI.....	84
Figura 33. Patrón DRX del SAPO-11 16h VII.....	85
Figura 34. Morfología de los sólidos SAPO-11.....	89
Figura 35. Termogramas del SAPO-11 Síntesis I.....	91
Figura 36. Termogramas del SAPO-11 Síntesis I.....	92
Figura 37. Termogramas del SAPO-11 Síntesis III.....	94
Figura 38. Termogramas del SAPO-11 Síntesis III.....	95
Figura 39. Termogramas del SAPO-11 síntesis a mayor escala.....	97
Figura 40. Termograma del SAPO-11 síntesis a mayor escala a las 16 horas de cristalización con bajo contenido de agente orgánico.....	98
Figura 41. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 I, a diferentes tiempos de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	100
Figura 42. Conversión del 1-buteno y rendimiento a isobuteno.....	102
Figura 43. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 III, a diferentes tiempos de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	104
Figura 44. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en los mejores sólidos sintetizados, en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	107
Figura 45. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 Síntesis I y Síntesis III, con 24 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	109
Figura 46. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11, con bajos tiempos de cristalización similares en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	110
Figura 47. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11, en síntesis realizadas a mayor escala, con diferentes tiempos de cristalización y composición molar de las fuentes.	113
Figura 48. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 de las síntesis I y V a 4 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	114
Figura 49. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 de las síntesis III y VI a 16 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K	115

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Enlaces en los tamices moleculares tipo aluminofosfatos.	13
Tabla 2. Estructura de algunos silicoaluminofosfatos.....	16
Tabla 3. Nomenclatura empleada por la IZA y por la Union Carbide.....	17
Tabla 4. Composiciones típicas de las mezclas de reacción para los tamices moleculares basados en AlPO_4	20
Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos en la síntesis de SAPO-11.....	24
Tabla 6. Presencia de las diferentes estructuras en la síntesis C y D.....	26
Tabla 7. Características de los sólidos tipo AlPO_4 -11 y SAPO-11.....	38
Tabla 8. Resumen de los resultados catalíticos de la transformación del.....	39
Tabla 9. Porcentajes de equilibrio para una mezcla de isómeros del C_4H_8	40
Tabla 10. Resultados de conversión de 1-buteno.....	45
Tabla 11. Composición de los geles de síntesis preparados.....	50
Tabla 12. Resumen de las síntesis realizadas.....	62
Tabla 13. Cinética de la cristalización del SAPO-11 I.....	64
Tabla 14. Cinética de la cristalización del SAPO-11 II.....	69
Tabla 15. Cinética de la cristalización del SAPO-11 III.....	72
Tabla 16. Características de los sólidos calcinados.....	87
Tabla 17. Acidez de los mejores sólidos sintetizados.....	105
Tabla 18. Costos de los reactivos necesarios para la síntesis del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico.....	116
Tabla 19. Cantidad de los reactivos necesarios para la producción del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico.....	117
Tabla 20. Costos asociados a la síntesis de SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico.....	118
Tabla 21. Costos asociados a los reactivos acorde a la composición de la mezcla reaccionante para la síntesis del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico.....	119
Tabla 22. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis I.....	127
Tabla 23. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis II.....	128
Tabla 24. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis III.....	129
Tabla 25. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis IV.....	130
Tabla 26. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido a mayor escala de laboratorio.....	131
Tabla 27. Distribución de los elementos en los sólidos estudiados.....	132

INTRODUCCIÓN

Los silicoaluminosfosfatos (SAPO's) son sólidos microporosos derivados de los tamices moleculares tipo aluminofosfatos (AIPO's), que presentan una gran diversidad de estructuras cristalinas y composición química, siendo potencialmente aplicables como catalizadores y adsorbentes. En particular la estructura del SAPO-11 muestra una actividad catalítica (ácida) para diversas reacciones de refinación de petróleo y petroquímica.

La síntesis de tamices moleculares tipo aluminofosfatos, dependen de diversos factores relacionados con su preparación. Entre estos factores, se tiene la composición de la mezcla de síntesis. Para la preparación de esta mezcla, se necesita un agente orgánico, generalmente una amina alifática. Las estructuras resultantes dependen del tipo y concentración de la amina. Además del agente orgánico, se requiere de fuentes de aluminio, fósforo y silicio. Las composiciones típicas de la mezcla de síntesis vienen dadas por Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : Amina: 50 H_2O . Como se puede observar la proporción de la amina con los otros elementos constituyentes del sólido es 1:1, lo que representa aproximadamente 30% en peso de amina en la mezcla. El papel de la amina en la síntesis, es principalmente actuar como molde para formar la estructura, de forma que queda atrapada en la estructura porosa del sólido, para luego eliminarla por calcinación. Sin embargo, en trabajos previos [1] se ha determinado que la amina retenida en el sólido representa aproximadamente 10% en peso del agente orgánico empleado. Por lo tanto una buena parte de la amina queda en la solución madre separada en el sólido sintetizado. De hecho, se han reportado también en trabajos previos, la obtención del sólido como el SAPO-11 en geles con una proporción de amina: SiO_2 de 0.3:0.1, pero con largos tiempos de cristalización.

Por lo expuesto anteriormente, se plantea el estudio sistemático de la síntesis del SAPO-11 en geles típicos de síntesis y con bajo contenido de agente orgánico y

un estudio de los sólidos SAPO-11 obtenidos a tiempos de cristalización menores de 24 horas, extrapolando los resultados a la preparación de una producción determinada de sólido. La reducción del agente orgánico en exceso, y menores tiempos de cristalización influyen positivamente en la viabilidad económica, para una potencial preparación del sólido a una escala mayor que la del laboratorio.

CAPITULO 1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.- OBJETIVOS.

A continuación se presentan los objetivos planteados en este proyecto.

1.1.- Objetivo General.

Realizar un estudio sistemático de la síntesis de SAPO-11 a partir de geles típicos de síntesis y geles con bajo contenido de agente orgánico, con el fin de mejorar la síntesis de éste sólido hacia condiciones que hagan más rentable su preparación.

1.2.- Objetivos Específicos.

- ✚ Estudiar la síntesis de SAPO-11 en condiciones típicas reportadas en la bibliografía, realizando modificaciones que hagan esta síntesis más rentable para su realización a una escala mayor.
- ✚ Estudiar la síntesis de SAPO-11 en geles con bajo contenido de agente orgánico, realizando las modificaciones necesarias a partir de las condiciones típicas.
- ✚ Realizar la caracterización de los sólidos obtenidos en las síntesis.
- ✚ Evaluar el comportamiento catalítico de algunos sólidos sintetizados en la transformación del 1-buteno.

- ✚ Realizar la síntesis a mayor escala en el laboratorio, en las mejores condiciones establecidas en los estudios cinéticos, tanto en condiciones típicas como en condiciones que disminuyan el uso de agente orgánico.

- ✚ Realizar una comparación entre los métodos de síntesis encontrados, a fin de seleccionar el más adecuado para un posible uso a mayor escala.

CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.- TAMICES MOLECULARES.

1.1.- Reseña Histórica.

El término de “tamices moleculares” fue introducido en el año 1932 por Mc Bain, para definir sólidos microporosos que presentan la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. En general los tamices moleculares aluminofosfatos (AlPO_4) son una nueva clase de sólidos microporosos cuyo diámetro de poro oscila entre 3 y 20 Å, con una gran diversidad de estructuras cristalinas y composición química, siendo estas de gran interés en el campo de la ciencia e industria química. [2]

El origen de la química de los aluminofosfatos, para la preparación de una nueva familia de tamices moleculares se basó fundamentalmente en la extensa literatura sobre síntesis hidrotérmica de aluminofosfatos, y las similitudes estructurales que existen entre las fases aluminofosfatos (AlPO_4) y la sílice (SiO_2). Esto trajo como consecuencia que a finales de los años 70 se iniciara una línea de investigación con miras de explorar nuevas estructuras de tamices moleculares sintetizados a partir de geles en presencia de agentes orgánicos como las aminas o sales de amonio cuaternario.

Los primeros intentos de síntesis de tamices moleculares tipo aluminofosfatos, fueron realizados después que los métodos de preparación de los tamices moleculares de sílice bajo condiciones hidrotérmicas usando agentes orgánicos, estuviesen establecidos. [3]

1.2.- Características Generales.

Los tamices moleculares presentan una estructura cristalina ordenada, que le permite mantener uniformidad en las dimensiones de sus poros, razón por la cual, son capaces de seleccionar (tamizar) las moléculas que a partir de su forma y tamaño podrán acceder al interior de su sistema poroso. La alta accesibilidad a la superficie interna de los tamices moleculares, permite realizar modificaciones sustanciales en la composición intra y extrarreticular de los mismos. Para el año 1982, se inicia el estudio de tamices moleculares basados en los aluminofosfatos por Wilson y sus colaboradores. Los silicoaluminofosfatos, denominados SAPO's, miembros derivados de la familia AlPO_4 mediante la incorporación de silicio a la estructura original, se reportaron por primera vez en 1984.

Adicionalmente, se podrían incorporar isomórficamente en las posiciones ocupadas por los átomos de Al en AlPO_4 original, cationes divalentes o trivalentes tales como: Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} y Zn^{+2} para generar nuevos sólidos denominados MeAPO (metal aluminofosfato). En el caso de que este tipo de sustitución se lleve a cabo con un metal divalente, se crearía una estructura con carga negativa en exceso y, por ende, con capacidad de intercambio catiónico. Los MeAPO se reportaron por primera vez en 1985. En los años posteriores, se han preparado estructuras más complejas, mixtas, tales como los MeAPSO (metal silicoaluminofosfatos). [2]

En la Figura 1 se presentan de forma esquemática las diferentes familias de tamices moleculares basados en los aluminofosfatos. [3]

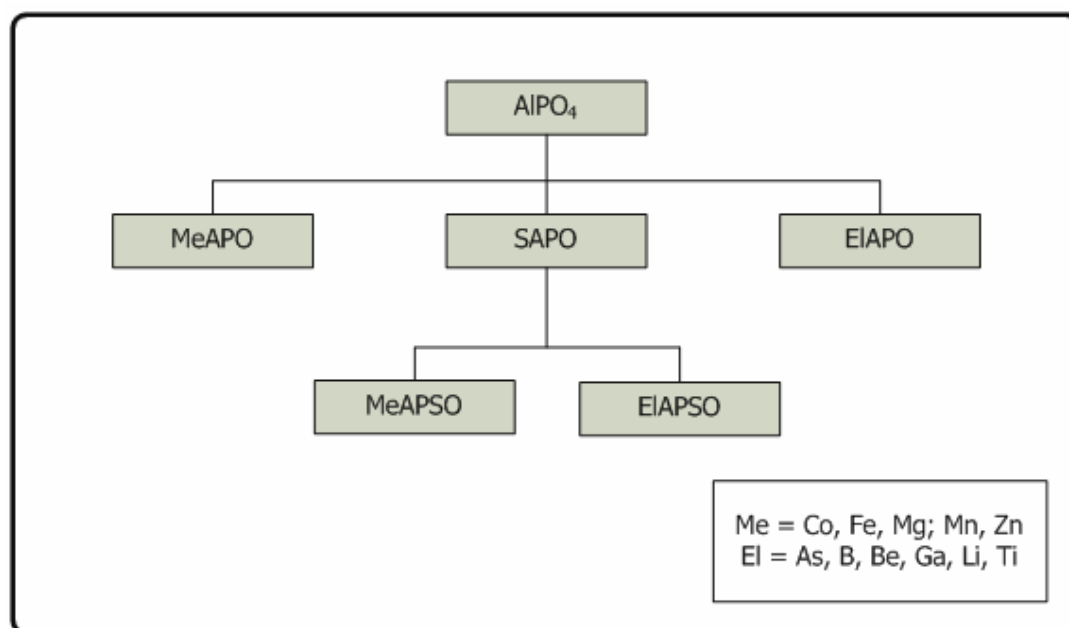


Figura 1. Familias de tamices moleculares basados en aluminofosfatos.

Los tamices moleculares tipo MeAPSO y ElAPSO, implican la presencia de cationes metálicos (Me) y de los elementos (El), así como de Al, P y Si en la estructura, pudiendo estar hasta seis elementos diferentes conformando la estructura cristalina. Estas estructuras presentan propiedades químicas distintas porque sus composiciones químicas son diferentes, y algunos tienen nuevas tipologías cristalográficas. Las mismas incluyen materiales con poros extragrandes (> 0.8 nm), poros grandes ($0.7 - 0.8$ nm) poros medios (0.6 nm), poros pequeños (0.4 nm) y poros muy pequeños (0.3 nm). [3] Se han reportado varios tamices moleculares tipo aluminofosfatos con diferentes grados de coordinación de tetraédrica a octaédrica. [4]

Los tamices moleculares AlPO_4 están compuestos por tetraedros TO_4 , a base de óxido de aluminio y fósforo, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno que conforman la red estructural, como se muestra a continuación en la Figura 2.

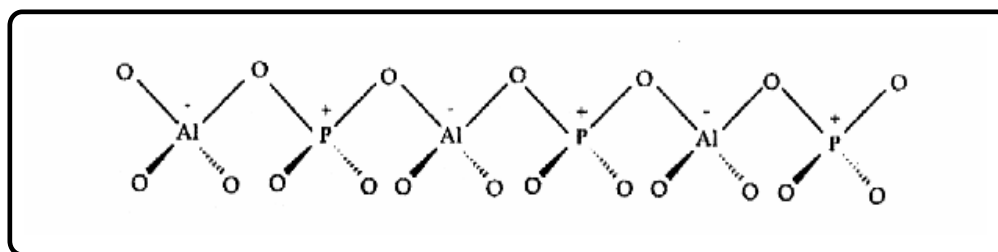


Figura 2. Red estructural de los aluminofosfatos.

La característica común de todos los tamices moleculares basados en aluminofosfatos es que requieren el uso de agentes orgánicos como medio templante para poder dar forma a la estructura del sólido, actuando como una plantilla moldeadora que a su vez modifica la química del gel, ya sea por cambios en el pH o por interacciones con las especies químicas del gel. [5]

Existen diferentes tipos de plantantes, los cuales en su mayoría son aminas o iones alquilamonio. Uno de los más utilizados en la síntesis de tamices moleculares es la Dipropilamina (DPA) ya que favorece la formación de canales continuos dentro de la estructura del sólido. [1]

1.3.- Acidez en Tamices Moleculares tipo AlPO_4

La acidez Brönsted para ácidos inorgánicos en soluciones acuosas, se define como la propiedad que tiene una sustancia para ceder un protón. De esta forma, se consideran como ácidos fuertes, aquellos que en solución acuosa se disocian completamente. De una manera similar los sólidos ácidos, mientras mayor es la labilidad del protón asociado a un grupo $-\text{OH}$ (mayor carácter iónico) mayor es la fuerza ácida.

En las zeolitas, la acidez Brönsted esta relacionada con la carga neta de la celda unitaria, que a su vez depende del número de átomos de Al estructurales que la

conforman. Para compensar la carga negativa sobre la celda unitaria, se necesitan cationes de compensación, los cuales pueden ser protones, siendo estos la fuente principal de la acidez tipo Brönsted. En la Figura 3, se muestran los grupos --OH tipo puente generados al incluir los protones como cationes de compensación. Otra fuente de sitios Brönsted son los grupos --OH terminales o silanoles originados por defectos. [6]. Los --OH tipo silanol se consideran sitios ácidos débiles (poco lábiles) mientras que los --OH tipo puente presentan una labilidad del protón mayor que depende del entorno y en algunos casos del tipo de estructura.

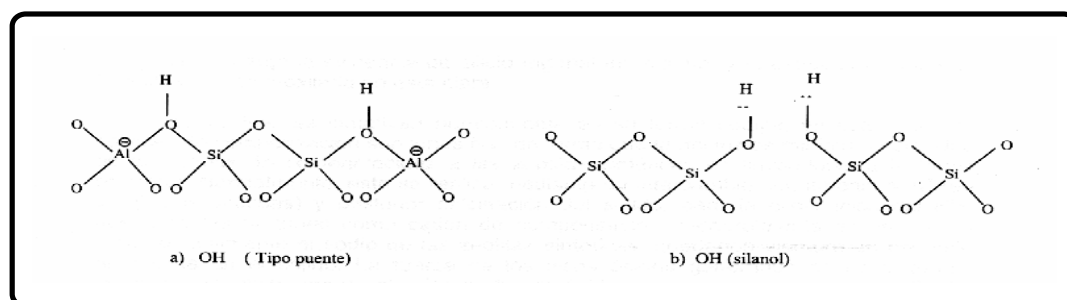


Figura 3. Tipos de grupos OH presentes en las zeolitas (silicoaluminatos).

La acidez Lewis se define como la propiedad que tiene una sustancia para aceptar electrones. La fuente de acidez Lewis en zeolitas está menos clara. Se asocia generalmente a átomos de Al tricoordinados deficientes de electrones, o a especies catiónicas (posiblemente especies de Al extra-red) igualmente deficientes de electrones.

En los AlPO_4 , el esqueleto cristalino está formado por una combinación estrictamente periódica de átomos de Al (elemento trivalente) y P (elemento pentavalente) en posiciones tetraédricas, (relación $\text{Al/P} = 1$), lo cual genera estructuras neutras que no presentan capacidad de intercambio, es decir, carecen de acidez Brönsted potencial. No obstante, experimentalmente se ha observado tanto acidez Brönsted débil como Lewis moderada y fuerte sobre estos tamices luego de su calcinación. Una explicación para esta observación se basa necesariamente en la

generación de defectos estructurales que permitan la existencia de grupos OH terminales tipo P-OH y Al-OH de débil fuerza ácida. A continuación en la Figura 4 se puede observar lo anteriormente expuesto. [7]

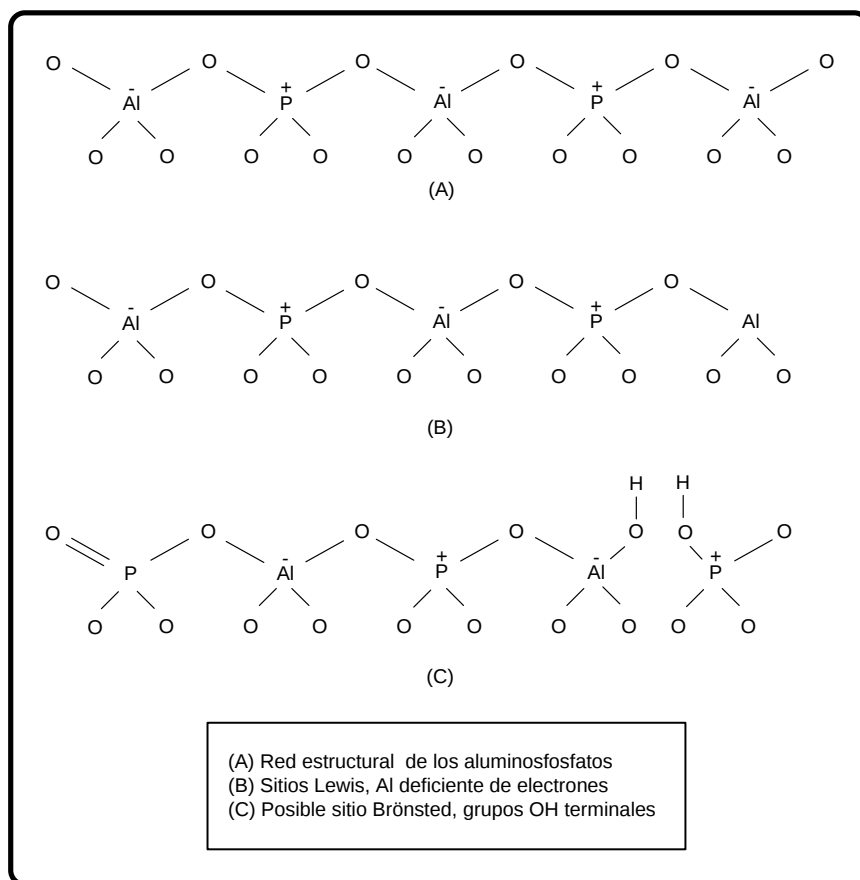


Figura 4. Posibles defectos estructurales en los aluminofosfatos.

La incorporación de otros elementos adicionales, diferentes al fósforo y aluminio (hasta 15 elementos hoy día, cuyas valencias pueden variar desde +1 hasta +5), en la red cristalina de la estructura hipotética AlPO_4 puede generar cargas negativas netas en la estructura que deben ser compensadas por cationes (protones) intercambiables, generando, de esta manera, acidez tipo Brønsted. [7, 8]

Una forma de generar acidez en los tamices moleculares tipo AlPO_4 , es por la incorporación de Si en los sitios ocupados por P, esto genera un exceso de carga negativa, que al igual que en las zeolitas, debe ser compensado por cationes. La fuente de estos cationes generalmente son protones provenientes de la eliminación de la amina usada en la síntesis, durante el proceso de calcinación.

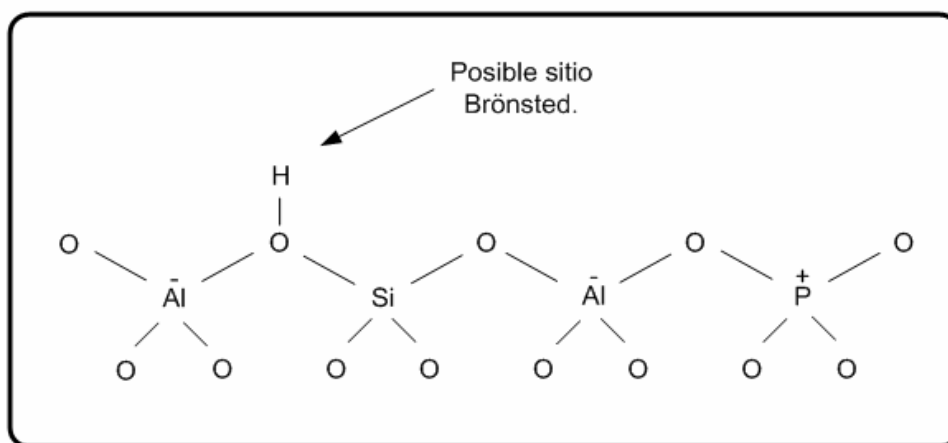


Figura 5. Generación de sitios ácidos por la incorporación de silicio en la estructura AlPO_4 .

El origen de los sitios ácidos Lewis en los silicoaluminofosfatos podría explicarse de igual forma que para las composiciones AlPO_4 .

2.- SILICOALUMINOFOSFATOS.

2.1.- Características Generales.

Los silicoaluminofosfatos (SAPO's), son tamices moleculares derivados de la familia de los AIPO's originados por la incorporación de silicio tetravalente (Si^{+4}) en la estructura de los aluminofosfatos. Si la incorporación de silicio implica la sustitución del P, esto origina un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de carga negativa, requiriéndose la presencia de cationes compensatorios tales como protones, los cuales, se unen a los tetraedros SiO_4 pudiendo moverse de un oxígeno a otro. Esta nueva familia de tamices moleculares, tiene la capacidad de intercambio catiónico, los mismos son empleados como adsorbentes para purificar especies moleculares, así como catalizadores o soporte de estos. [9] Como en el caso de los AlPO_4 , los SAPO's exhiben buena estabilidad térmica e hidrotérmica. [10]

2.2.- Métodos de Incorporación de Silicio en la estructura de los Aluminofosfatos.

La formación de los tamices moleculares tipo silicoaluminofosfatos consiste en la incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos, tal como se mencionó anteriormente, la misma se basa en ciertos lineamientos de la química cristalina, entre los cuales se encuentran la regla de Pauling y la de Lowenstein. La primera establece que las fuerzas de unión sobre el oxígeno en el enlace T-O, no debe exceder su valencia 2, donde T es el elemento incorporado (El, Si, Al). [11, 12] La segunda establece que un átomo de aluminio no puede tener otro átomo de aluminio en coordinación secundaria, basando su planteamiento en la estabilidad de los enlaces, teniendo que la adyacencia de las cargas negativas en Al-O-Al-O-Si son menos estables que en Al-O-Si-O-Al-O-Si.

La incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos se puede realizar mediante tres mecanismos: [13]

a) Mecanismo SM1: Donde un átomo de aluminio es sustituido por un átomo de silicio, sin embargo, el enlace P-O-Si, en coordinación tetraédrica no se observa por lo tanto la sustitución de Al por Si en la red tridimensional de los AlPO_4 no es posible. Esto se explica por la regla del enlace de Pauling la cual indica que la fuerza de enlace de los aniones de oxígeno no puede exceder la valencia de 2. Sin embargo en coordinación octaédrica el silicio pudiera formar enlace con el fósforo, ya que cumple con la regla de Pauling. A continuación se presenta la Tabla 1 en la cual se muestran los enlaces permitidos y no permitidos en los tamices moleculares tipo aluminofosfatos en coordinación tetraédrica. [14]

Además si se sustituye un tetraedro negativo de Al por uno neutro de Si implica un exceso de carga positiva que debe ser neutralizada por un intercambiador aniónico que no ha sido reportado.

Tabla 1. Enlaces en los tamices moleculares tipo aluminofosfatos.

OBSERVADO	FUERZA DE ENLACE	NO OBSERVADO	FUERZA DE ENLACE
Al – O – P	2.00	P – O – P ¹	2.50
Si – O – Si ²	2.00	P – O – Si ²	2.25
Si – O – Al ¹	1.75	Al – O – Al	No cumple regla de Lowestein

¹ Estructuras cargadas positivamente.

² Estructuras neutras o cargadas negativamente.

b) Mecanismo SM2: Donde un átomo de fósforo es sustituido por un átomo de silicio generándose un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de carga negativa requiriéndose la presencia de cationes de compensación. De ésta manera el sólido adquiere la capacidad de intercambio catiónico y, consecuentemente, acidez Brönsted potencial.

c) Mecanismo SM3: Cuando los átomos de silicio se intercambian en la estructura AlPO_4 por pares, sustituyendo un par Al-P, el sólido resultante será como el AlPO_4 original, de carácter neutro. Este tipo de sustitución origina también enlaces Si-O-P por lo tanto este tipo de sustitución debe ir obligatoriamente acompañada de una sustitución adicional de silicio por fósforo (SM2), a fin de evitar los enlaces Si-O-P ya que violan los principios básicos del enlace químico (fuerza total de enlace sobre los puentes de oxígeno mayor que 2).

A continuación se presenta la Figura 6, en la cual se pueden observar los diferentes mecanismos de incorporación del silicio en la estructura de los aluminofosfatos. [15]

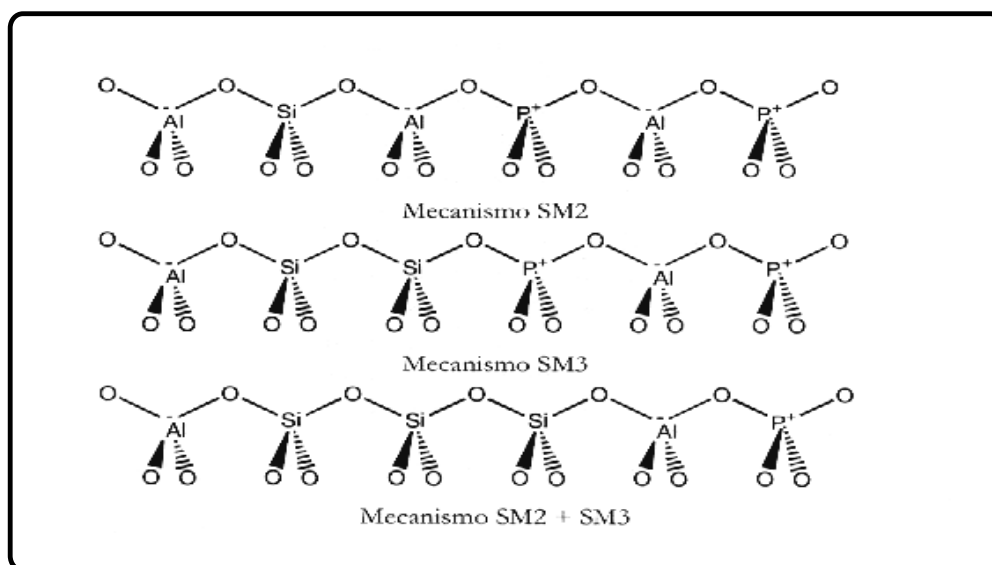


Figura 6. Mecanismos de incorporación del silicio.

Debido a la incorporación de silicio dentro de la estructura de los aluminofosfatos por los mecanismos combinados SM2 y SM3, se originan las llamadas islas de silicio que son constituidas únicamente de SiO_4 en forma tetraédrica. El tamaño de la isla de silicio lo determina el número de Si o Al incluidos y el mismo no es arbitrario sino que depende de la topología de la estructura en la

cual los elementos que rodean al Si son Al y no P. En todo caso la generación de acidez viene determinada por el mecanismo SM2.

De estas islas de silicio se tienen evidencias experimentales por Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico (MAS-N.M.R) de ^{29}Si , donde se han encontrado señales asignadas a Si rodeado por 4 Al, Si rodeado por un Si y 3 Al, Si rodeado por 2 Si y 2 Al, Si rodeado por 3 Si y un Al y Si rodeado por 4 Si, a diferentes desplazamientos químicos. [16]

2.3.- Estructura de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.

La estructura de los silicoaluminofosfatos es similar a la de los aluminofosfatos. La estructura $\text{AlPO}_4\text{-11}$ o AEL pertenece al sistema ortorrómbico y sus parámetros de celda típicos son: $a = 13.5 \text{ \AA}$; $b = 18.7 \text{ \AA}$; $c = 8.45 \text{ \AA}$. Su sistema poroso esta constituido por anillos elípticos de 10 miembros y dimensiones de poro de $6.3 \times 3.9 \text{ \AA}$ de diámetro. [17, 28]

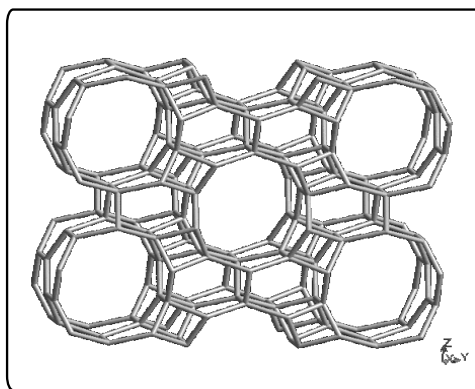


Figura 7. Estructura del SAPO-11 (AEL)

El tipo de estructura de los aluminofosfatos y sus derivados es indicado normalmente por un número entero antecedido de un acrónimo composicional. Por ejemplo el SAPO-5 es un tamiz molecular que contiene Si, Al y P y que presenta una

estructura tipo 5. La numeración de la estructura es arbitraria y esta relacionada con los tamices moleculares basados en AlPO_4 . Así, AlPO_5 , SAPO-5, CoAPO-5 y GaAPO-5 presentan la misma estructura cristalina. El número no tiene ninguna relación con el utilizado previamente para definir otros tipos de zeolitas, como por ejemplo la ZSM-5.

A continuación en la Tabla 2 se listan las estructuras de algunos silicoaluminofosfatos. [17]

Tabla 2. Estructura de algunos silicoaluminofosfatos.

ESPECIE SAPO	Tipo de Estructura	Tamaño de Poro (nm)	Porosidad *
5	AlPO_4 -5	0.80	Grande
11	AlPO_4 -11	0.60	Media
16	AlPO_4 -16	0.30	Pequeña
17	Heroinita	0.43	Pequeña
31	AlPO_4 -31	0.70	Media
34	Chabazita	0.43	Pequeña
35	Levitita	0.43	Pequeña
37	Faujasita	0.80	Grande
40	Nueva	0.70	Media
41	Nueva	0.60	Media
42	Zeolita A	0.43	Pequeña
44	Nueva	0.43	Pequeña

* Referida al tamaño de poro.

Desde el año 1986 la Internacional Zeolita Association (IZA), para eliminar posibles confusiones, asigna un código de tres letras a los tamices moleculares

aceptados por la misma. [17] En la Tabla 3 se muestran algunos ejemplos de la nueva y las anteriores nomenclaturas.

Tabla 3. Nomenclatura empleada por la IZA y por la Union Carbide

Nomenclatura de la Union Carbide	Nomenclatura IZA
ALPO ₄ -5	AFI
SAPO-47	CGA
CoAPO-50	AFY
ZSM-11	MEL
AlPO ₄ -11	AEL
MAPO-36	ATS
ZSM-5	MFI
AlPO ₄ -54	VFI
SAPO-40	AFR

2.4.- Selectividad de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.

Los tamices moleculares aluminofosfatos y sus derivados poseen una estructura cristalina conformada por la combinación tridimensional de tetraedros TO₄ unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno, lo que le confiere una selectividad geométrica o de forma. Esta combinación de tetraedros origina los canales o cavidades accesibles a través de los poros de formas y tamaños variados. Por estas razones, los silicoaluminofosfatos presentan en la selectividad de forma, tres tipos de selectividades ya conocidas: hacia los reactivos, los productos y estados de transición.

La selectividad hacia los reactivos está ligada hacia la dificultad de ciertas moléculas de los mismos para alcanzar los sitios activos del sólido. La selectividad hacia los productos se encuentra relacionada con la imposibilidad que poseen ciertas moléculas de producto en su difusión hacia el exterior de los poros del sólido, lo cual conduce a la formación preferencial de moléculas más pequeñas. Finalmente, la selectividad hacia los estados de transición esta vinculada con la dificultad de formación de ciertos estados de transición como consecuencia del impedimento estérico ocasionado por el espacio limitado existente en las cercanías de los centros activos.

De igual manera, estos sólidos también presentan una selectividad de naturaleza energética o electrostática, originada por las fuerzas de interacción entre la estructura del sólido y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción tanto de moléculas polares como moléculas insaturadas, además depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades del sólido.

2.5.- Síntesis de los Silicoaluminofosfatos.

Los tamices moleculares basados en AlPO_4 , en especial los silicoaluminofosfatos, se obtienen hidrotérmicamente a presión autógena a partir de un gel de síntesis que contiene aluminio, fósforo, silicio, agua y un agente orgánico que además de direccionar la estructura a sintetizar, juega un rol esencial en la compensación de carga en la estructura y el pH.

Una síntesis típica de estos tamices comienza con la combinación de cantidades equimolares de una solución acuosa de ácido fosfórico a la fuente de aluminio. Luego se agrega la fuente de silicio a la mezcla anterior y finalmente el

agente orgánico. La preparación del gel se realiza a temperatura ambiente con agitación constante midiendo el pH en cada etapa de preparación.

Una vez obtenido el gel, es calentado entre 100 y 200 °C durante cierto tiempo para promover su cristalización. Esta etapa se puede ver afectada por varios parámetros, entre ellos, la naturaleza de los reactivos, la concentración de los compuestos del gel de síntesis, la temperatura, el tiempo y la agitación. [3, 10]

Culminado el tiempo de cristalización, el sólido es recuperado por centrifugación y lavado con agua hasta alcanzar un pH neutro. Seguidamente se calcina con la finalidad de remover completamente el agente templante.

2.5.1.- Factores que influyen en la síntesis de SAPO's.

La síntesis de los tamices moleculares, tipo SAPO, se puede ver influenciada por varios factores, entre los cuales destacan la naturaleza de los reactivos, la composición de la mezcla reaccionante, el modo de preparación de la mezcla reaccionante, el pH de la mezcla reaccionante, el agente templante, la temperatura de cristalización, el tiempo de cristalización y el tratamiento de los sólidos obtenidos entre otros. [3, 12]

a) Naturaleza de los reactivos:

La naturaleza de los reactivos puede afectar significativamente el resultado de la síntesis. El uso de sales de aluminio o aluminato como la fuente de aluminio y de fosfatos como la fuente de fósforo, no es conveniente para la síntesis de aluminofosfatos microporosos. La fuente más utilizada de fósforo es el ácido ortofosfórico, una forma esencialmente monomérica de PO_4 .

Las fuentes más estudiadas de aluminio son la alúmina en su forma pseudoboemítica, y el alcoxido, los cuales no introducen cationes extraños evitando así la formación de los aluminofosfatos de estos cationes. Como fuente de silicio han sido empleadas satisfactoriamente todas las formas de sílice, como lo son la sílice coloidal, precipitada, calcinada y alcoxido.

La mezcla de síntesis contiene un agente templante en la forma de una amina o hidróxido de amonio cuaternario, el cual contribuye con la formación de la estructura así como con la estabilidad de la misma a través de los enlaces formados.

Finalmente, el solvente más utilizado es el agua, el cual colabora con la solvatación de las especies sólidas involucradas, favoreciendo el transporte y el mezclado de las mismas, interviniendo en la formación de la estructura y contribuyendo con la estabilidad térmica y termodinámica del sólido. [12]

b) Composición de la mezcla reaccionante: [3]

La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de una serie de relaciones molares cada una de las cuales tendrá una influencia específica en la síntesis del tamiz. [8] A continuación se presentan las composiciones típicas de mezclas de reacción para los tamices moleculares basados en AlPO_4 .

Tabla 4. Composiciones típicas de las mezclas de reacción para los tamices moleculares basados en AlPO_4 .

AlPO_4	1.0 R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O
SAPO	1.0 R : Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0.3 SiO_2
MeAPO	1.0 R : 0.8 Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0.4 MeO
MeAPSO	1.0 R : 0.9 Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0.2 MeO : 0.3 SiO_2

En cada una de las composiciones presentadas en la Tabla 4 el agente templante (R) se encuentra en exceso de los requerimientos del producto, lo cual permite controlar el pH de la mezcla de síntesis. El contenido de silicio en el producto se puede incrementar manipulando el tipo y concentración de agente orientador utilizado, la temperatura y el tiempo de cristalización.

c) pH de la mezcla reaccionante:

A lo largo de la cristalización el pH de la mezcla varía entre 3 y 10 con tendencia a estabilizarse en valores neutros. El pH inicial de la mezcla depende de la cantidad de H_3PO_4 y del agente templante. Generalmente en la síntesis, el pH se incrementa a medida que se consume el ácido fosfórico.

En la síntesis de los silicoaluminofosfatos se requiere un medio ácido con la finalidad de incrementar el efecto mineralizante del agua, logrando así solvatar fácilmente la sílice y la alúmina presente en el gel de síntesis.

d) Preparación de la mezcla reaccionante:

En la literatura se han presentados diferentes métodos para la preparación de los tamices moleculares microporosos. En el caso de los silicoaluminofosfatos se mezclan inicialmente la fuente de fósforo con el agua, luego se agrega la fuente de aluminio seguida de la fuente de silicio y finalmente el agente templante. El efecto que genera el orden de adición de los reactivos no está bien definido, sin embargo esta claro la influencia que ejerce el mismo sobre la reología de la mezcla así como en el pH de la misma.

e) Temperatura y tiempo de cristalización:

El tiempo de cristalización varía considerablemente dependiendo de la temperatura, la estructura y la composición de la mezcla de síntesis, entre otras variables. Las temperaturas de cristalización varían entre 100 y 200 °C. El aumento tanto del tiempo como de la temperatura de cristalización, puede causar la formación de fases diferentes a las deseadas.

Generalmente, la cristalización se realiza en condiciones estáticas, sin embargo, la agitación durante la misma permite utilizar temperaturas de cristalización más bajas acelerando el proceso, además de compensar la heterogeneidad de la mezcla de reacción, pero puede afectar la formación de la estructura deseada.

f) Tratamiento del sólido sintetizado:

Los tamices moleculares basados en aluminofosfatos son recuperados típicamente por centrifugación o filtración. En el primero, el producto es sedimentado y separado del sobrenadante por decantación, y luego lavado con agua. Este proceso puede ser repetido varias veces para alcanzar un lavado adecuado del sólido. Por otro lado, con la filtración y lavado continuo con agua se tiene un mejor método para remover las trazas del licor madre del producto, sin embargo, a pesar de recuperarse todo el producto sólido no se logran separar las fases que difieren significativamente en densidad o morfología del producto.

Adicionalmente, estos tamices, son sometidos a un proceso de calcinación en corriente de aire, vía pirólisis y combustión con la finalidad de remover de la forma más fácil y completa el agente templante ocluido dentro del sólido.

2.5.2.- Antecedentes sobre síntesis de SAPO-11.

En la bibliografía se puede conseguir diversos trabajos sobre síntesis de SAPO-11, sin embargo en esta sección solo se hace referencia a trabajos anteriores realizados en el laboratorio de Tamices Moleculares sobre síntesis de SAPO-11 que sirven de base al presente trabajo.

Orozco y Romero [14], en el año 1994, realizaron la síntesis y caracterización del SAPO-11 y SAPO-34 variando en el caso del SAPO-11 la fuente de aluminio, y para el SAPO-34 el agente templante. En ambos casos se estudio la cinética de cristalización entre 2 y 100 horas de reacción.

Para la síntesis de SAPO-11 utilizaron como fuentes de aluminio Catapal B e Hidróxido de Aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), llamados SAPO-11(1) y SAPO-11(2) respectivamente, con una composición de gel: $\text{DPA}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.3\text{SiO}_2:50\text{H}_2\text{O}$. Para las dos fuentes de Al se obtuvieron sólidos de alta pureza, ya que en la DRX no encontraron líneas diferentes a las del SAPO-11. Para ambas síntesis determinaron el rendimiento, el cual fue expresado como gramos de sólido por 100 gramos de gel, los cuales resultaron comparables, los mismos variaron desde 13.2 a 16.1% para SAPO-11(1) y entre 14.3 y 21.1% para el SAPO-11(2). En la Tabla 5 se presentan un resumen de los resultados obtenidos por Orozco y Romero. [14]

Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos en la síntesis de SAPO-11.

SINTESIS	Tiempo de Cristalización (h)	pH antes de la Cristalización	pH después de la Cristalización	% de Cristalinidad	% de Rendimiento
SAPO-11(1)	2	3.24	6.73	85.2	13.2
	4		6.73	90.4	14.3
	8		6.63	93.9	15
	24		6.80	95.2	14.6
	32		6.85	97.0	15.6
	46		6.84	94.6	16.1
	70		6.72	100	15.8
	100		6.82	94.3	15.7
SAPO-11(2)	2	6.05	6.87	60.3	15.3
	4		7.03	72.9	21.1
	8		7.31	79.7	15.6
	24		7.78	87.7	16.7
	32		7.44	89.1	17.3
	46		8.29	91.4	14.3
	70		8.91	100	15.5
	100		8.46	96.3	15.6

Sin embargo, en la síntesis con $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ alcanzaron un valor mayor de pH antes de la cristalización, lo cual puede deberse a una mayor reactividad de dicha fuente con el H_3PO_4 , dejando una mayor cantidad de amina libre en relación a la síntesis de Catapal B. Los autores concluyeron que los valores de pH después de la cristalización son mayores que el pH de partida debido a la amina libre después del proceso de cristalización.

Rodríguez, Karina [18] para el año 1995 en su trabajo especial de grado, realizó la síntesis y caracterización del SAPO-31, variando diferentes parámetros, entre los cuales se encuentran el tiempo (0 a 178 h) y la temperatura de cristalización (150 a 200 °C) y las fuentes de silicio (Ludox AS40, Gomasil-200) y aluminio (Hidróxido de Aluminio, Catapal B, Isopropóxido de Aluminio).

La autora, logró sintetizar el sólido SAPO-31 con alta pureza y cristalinidad. Sin embargo, a lo largo de las diversas síntesis obtuvo diferentes estructuras, SAPO-

11 y AlPO_4 -Tridimita, lo cual asoció a las similitudes en las composiciones de los geles de partida de estos sólidos.

Rodríguez [18] realizó varias síntesis, siendo los resultados obtenidos en varias de sus síntesis, base para el estudio planteado en este trabajo. Una de las síntesis (síntesis A) fue llevada a cabo a partir del siguiente gel: $1\text{DPA}:0.9\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.3\text{SiO}_2:50\text{H}_2\text{O}$, a una temperatura de cristalización de 150°C empleando como fuente de aluminio Isopropóxido de Aluminio (IPA) y de silicio Ludox AS-40, cuyo resultado fue la obtención de SAPO-11 en los diferentes tiempos de cristalización, en vez de la estructura esperada. En otra síntesis (síntesis B) la autora modificó las fuentes de aluminio (Catapal B) y de silicio (Gomasil-200) partiendo del siguiente gel $1\text{DPA}:0.9\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.1\text{SiO}_2:50\text{H}_2\text{O}$ y a igual temperatura de cristalización que en la anterior con la finalidad de obtener SAPO-31. La misma obtuvo en los diferentes tiempos de cristalización SAPO-11.

De igual manera, la autora realizó otra síntesis (Síntesis C), en la cual disminuyó la concentración del agente templante manteniendo las mismas fuentes utilizadas en la síntesis A, cuyo gel de partida fue $0.3\text{DPA}:0.9\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.3\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$ obteniendo en un tiempo de 24 horas de cristalización SAPO-11 como fase mayoritaria, con algo de SAPO-31 y Tridimita. La fase SAPO-11 disminuye al aumentar el tiempo de cristalización, teniendo que a las 63 horas de cristalización la cantidad de SAPO-31 y SAPO-11 es casi similar manteniéndose prácticamente constante la tridimita, mientras que a un tiempo superior aproximadamente 90 horas se obtiene una mayor cantidad de SAPO-31, la cual disminuye para tiempos mayores de cristalización, mientras se incrementa la cantidad de Tridimita.

Adicionalmente, Rodríguez [18] realizó otra síntesis (Síntesis D) en la cual varió la concentración y la fuente de silicio (Gomasil-200), partiendo de un gel que presenta las siguientes composiciones: $0.3\text{DPA}:0.9\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:0.1\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$, en

la que obtuvo la estructura deseada SAPO-31 a un tiempo de cristalización de 40, 60 horas; sin embargo, las fases SAPO-11 y AlPO_4 -tridimita aparecen inicialmente a las 24 horas de cristalización. Es necesario destacar que a las 40 y 60 horas la autora reporta la presencia mayoritaria de SAPO-31, suponiendo que al cabo de 75 horas la fase de SAPO-31 inicia su disolución dando paso a la formación de las estructuras anteriormente mencionadas, teniendo que a las 120 horas de cristalización la fase SAPO-11 se encuentra en mayor proporción.

Para un mejor entendimiento de lo anteriormente expuesto, se presenta a continuación la Tabla 6 donde se muestran los resultados obtenidos por Rodríguez [18] para los diferentes tiempos de cristalización en la síntesis C y D.

Tabla 6. Presencia de las diferentes estructuras en la síntesis C y D.

Síntesis	Tiempo de Cristalización (h)	Resultado
C	0	Bernilita > Cristobalita
	24	SAPO-11 >> SAPO-31 $\geq$ Tridimita
	63	SAPO-11 > SAPO-31 >> Tridimita
	87	SAPO-31 >> SAPO-11 >> Tridimita
	136	Tridimita > SAPO-11 > SAPO-31
	168	Tridimita >> SAPO-11
D	0	Cristobalita > Bernilita
	24	SAPO-11 >> Tridimita
	40	SAPO-31
	60	SAPO-31
	75	SAPO-31 > SAPO-11
	120	SAPO-11 >> SAPO-31
	178	SAPO-11 >> Tridimita

Seguidamente, en la Figura 8 se muestran los espectros de DRX obtenido por Rodríguez en la síntesis D.

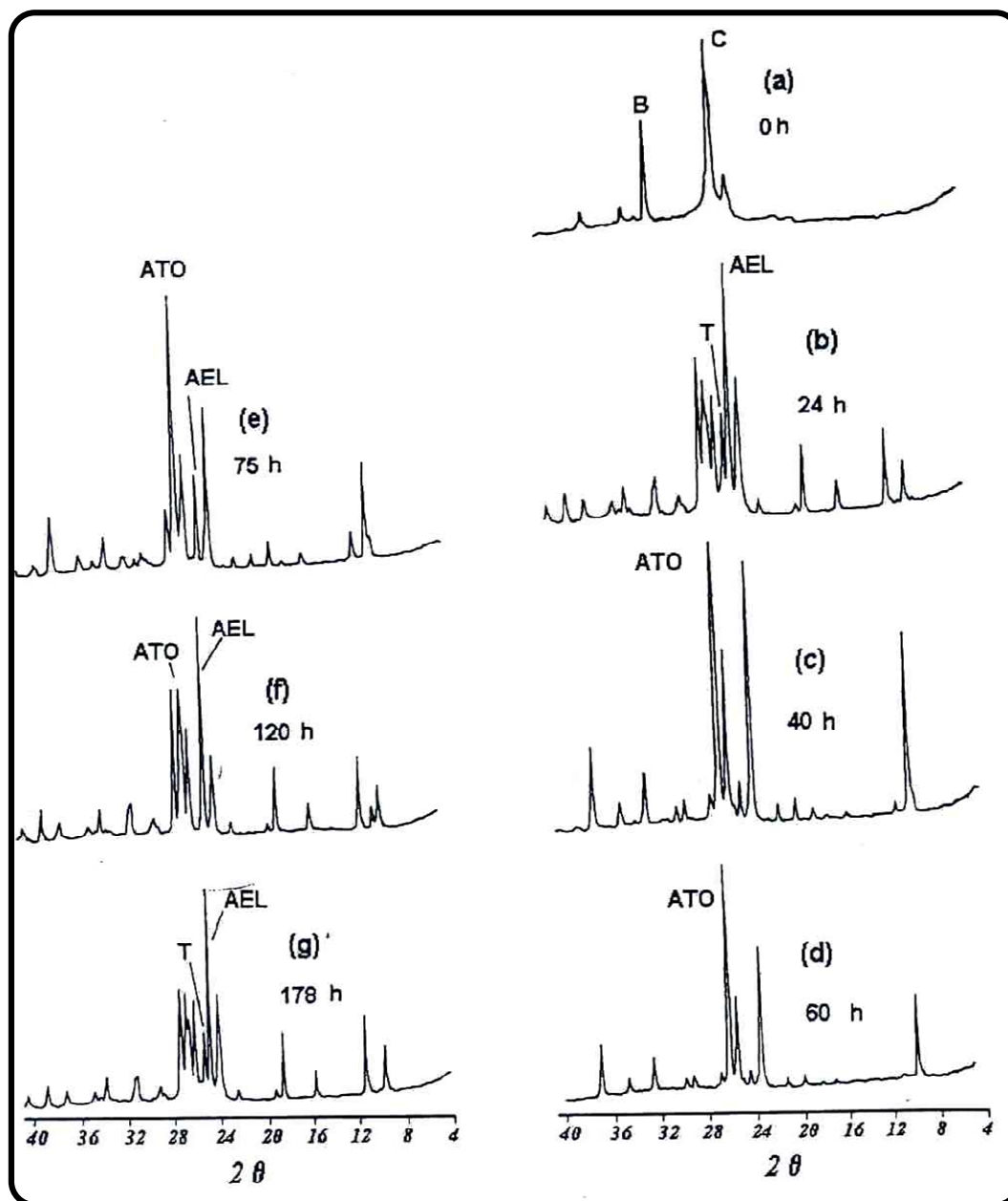


Figura 8. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis D a distintos tiempos de cristalización.

Finalmente, caracterizó ambos SAPO's y comparó los resultados obteniendo que ambas estructuras presentan un área superficial específica similar. Adicionalmente, comparó las propiedades catalíticas de los sólidos mediante la transformación del 1-buteno, obteniendo que el SAPO-31 a pesar de tener una alta actividad y estabilidad catalítica presentó una selectividad menor hacia la isomerización esqueletal que la mostrada por el SAPO-11, lo cual asoció al tamaño de poro del sólido y la acidez.

Rodríguez concluye que las condiciones de síntesis del SAPO-31 se encuentran en un rango muy estrecho (condiciones del gel de partida), formándose en el mismo sistema composicional SAPO-11, donde el SAPO-31 se puede considerar una fase metaestable y el SAPO-11 es la fase estable del sistema.

En el año 1999, Montaña y Ramírez [1] sintetizaron SAPO-11 utilizando como fuente de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y como agente templante Di-n-propilamina (DPA) variando el tiempo de preparación del gel (A con 3 horas de preparación y B con seis horas), con la finalidad de verificar la reproducibilidad del sistema de cristalización utilizado, basándose en el trabajo realizado por Orozco, así como la comparación de dicho tamiz con los tamices moleculares MeAPSO. La composición de gel utilizado fue $\text{DPA}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.3\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$.

Montaña y Ramírez obtuvieron los sólidos SAPO-11 (A y B) con altos porcentajes de cristalinidad y con un porcentaje inferior al 5% de fases extrañas, es decir diferentes a las esperadas. Calcinaron en corriente de aire alguno de los sólidos sintetizados con la finalidad de eliminar el agente orgánico ocluido en la estructura, y posteriormente caracterizarlos, obteniendo que el SAPO-11 B presentaba un área superficial de $206\text{m}^2/\text{gr}$ a diferencia del SAPO-11A cuya área era de $151\text{m}^2/\text{gr}$. El análisis termogravimétrico de los sólidos sintetizados indicó un contenido promedio de agente orgánico de 10% en peso, indicando que se utiliza un exceso aproximado de 17% en el gel de partida. Finalmente, Montaña y Ramírez recomiendan disminuir

el contenido de DPA en el gel de síntesis y regular el pH del mismo con otro tipo de base como por ejemplo $\text{NH}_4(\text{OH})$.

En general, en la mayoría de los trabajos realizados en el Laboratorio de Tamices Moleculares se ha usado la composición del gel con 1 mol de DPA por mol de P_2O_5 , con un tiempo de cristalización de 24 horas y entre 190 y 200 °C como temperatura de cristalización.

2.6.- Aplicaciones de los Silicoaluminofosfatos.

De acuerdo a reportes en la bibliografía, los tamices moleculares basados en aluminofosfatos muestran actividad catalítica en craqueo catalítico fluido, hidrocaqueo, desparafinado, reformado, alquilaciones de aromáticos, conversión de metanol a olefinas y oligomerización de olefinas. En muchos casos, las olefinas juegan un papel importante, bien sea como componentes de la alimentación o como intermediarios de reacción. Para diversas reacciones que involucran olefinas se ha encontrado un comportamiento favorable para muchos SAPO's de poro medio y pequeño. [19, 20]

Así por ejemplo, la reacción del 1-buteno sobre SAPO-11, a temperaturas entre 400 y 550 °C, produce una alta selectividad (~ 90%) los isómeros 2-buteno (cis y trans) y el iso-buteno, a conversiones entre 70 y 80 %, mostrando además una buena estabilidad catalítica. El craqueo de 1-buteno está fuertemente limitado, lo cual corrobora la acidez media de éste sólido. [21]

También el SAPO-11 impregnado con platino, Pt/SAPO-11, resulta ser un catalizador adecuado para la deshidroisomerización de n-pentano a 500 °C, con rendimiento y selectividad máxima hacia la formación de pentenos, con una distribución similar a la obtenida bajo condiciones de equilibrio termodinámico. [22]

3.- MÉTODOS BÁSICOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES MOLECULARES

Para un mejor entendimiento de las propiedades físico-químicas de los tamices moleculares basados en aluminofosfatos, se requiere la aplicación de diferentes técnicas de caracterización complementarias.

3.1.- Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite identificar un sólido mediante la comparación de espectros utilizando los patrones reportados en la literatura; esta puede dar información cualitativa y cuantitativa. La primera permite identificar el tamiz molecular y detectar la presencia de otras formas cristalinas, la segunda permite determinar el grado de pureza o cristalinidad así como los parámetros de la celda unitaria.

Esta técnica se realiza mediante el método de polvo, en donde el sólido finamente molido es colocado en una celda para ser irradiado con la línea de cobalto, K_{λ} , ($\lambda = 1.7009 \text{ \AA}$) o de cobre ($\lambda = 1.5904 \text{ \AA}$) con la finalidad de obtener el patrón de difracción del sólido.

El porcentaje de cristalinidad se determina asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalinidad de la muestra, por lo cual se elige el sólido que posea la mayor intensidad de pico como la muestra patrón y se le asigna un 100% de cristalinidad; es por ello que se define como la suma de las intensidades de los picos de una muestra entre la suma de las intensidades de los picos de la muestra patrón por cien, tal como se expresa a continuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\sum \text{Intensidades de las líneas de muestras}}{\sum \text{Intensidades de las líneas del sólido patrón}} * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

La pureza del sólido sintetizado se determina identificando la presencia de otras fases existentes en el, calculando la distancia interplanar (d), correspondiente a cada línea de difracción, mediante la siguiente relación, conocida como la ecuación Bragg:

$$d = \frac{n * \lambda}{2 * \text{Sen} \theta}; n = 1 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

d: Distancia interplanar.

λ : Longitud de onda.

En la Figura 9, se muestra un difractograma típico de un tamiz molecular tipo SAPO-11.

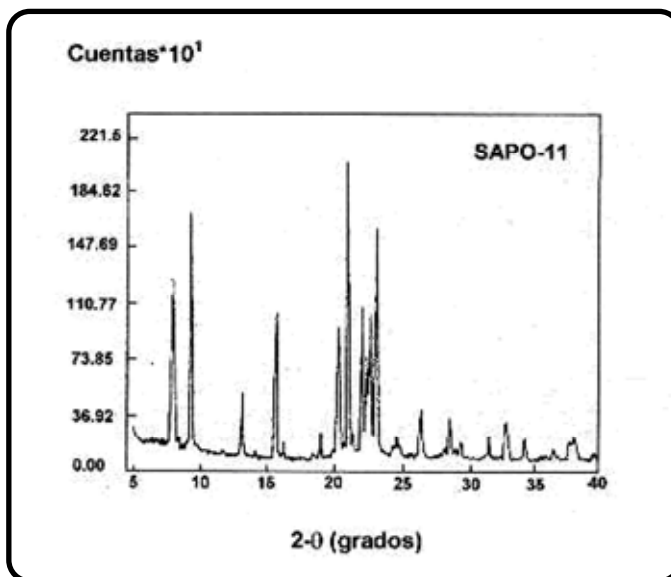


Figura 9. Patrón de DRX del SAPO-11

3.2.- Análisis Químico Elemental.

El análisis químico elemental permite determinar las cantidades de aluminio, fósforo y silicio, el mismo puede ser realizado por diferentes técnicas siendo una de ellas la espectroscopia de absorción atómica. Esta, se basa en variables cuantitativas y cualitativas, así como en la concentración de átomos que permite determinar la composición TO_2 de los tamices moleculares.

La variable cuantitativa esta condicionada por los parámetros que afecten el proceso de absorción, siendo la más importante, la concentración de la muestra analizada. Esta concentración es una función de la velocidad instantánea a la cual la muestra es consumida produciendo el vapor atómico absorbido, y este también relacionado a la concentración del elemento a ser determinado en la muestra o en la solución, según lo demuestra la ley de Beer. La absorción es cuantitativamente una función de la concentración de átomos en el camino del rayo de luz de la fuente.

La variable cualitativa esta representada por la longitud de onda a la cual se manifiesta la absorción para cada elemento analizado, ya que dicha absorción ocurre a la misma longitud de onda a la que el elemento produce sus emisiones cuando este es excitado.

3.3.- Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P .

La espectroscopía de RMN de ^{29}Si provee una prueba directa de la sustitución de uniones (O–Al–O) por uniones (O–Si–O), lo cual permite una determinación cuantitativa de la distribución de las diferentes unidades de construcción y por ende de la relación Si/Al intrarreticular. [8]

Debido a la regla de Lowenstein el espectro RMN de ^{27}Al de un tamiz molecular, puede contener una línea de Al debido al único sitio permitido, Al (4Si).

Al igual que con ^{29}Si se observan corrimientos en los desplazamientos químicos de la señal de Al de acuerdo a la geometría de los enlaces Al-O-Si, aunque éstos son poco sensibles a la estructura. [23]

La espectroscopia RMN de ^{27}Al permite distinguir y cuantificar los átomos de Al de coordinación tetraédrica y los átomos de Al de coordinación octaédrica. [8]

El análisis complementario de los espectros de Si y Al revela información detallada de los efectos de las diferentes variables consideradas durante la síntesis del tamiz molecular deseado.

El espectro de ^{31}P N.M.R puede ser usado para determinar la huella digital de los aluminofosfatos microporosos y silicoaluminofosfatos. Esta aproximación es aún mas poderosa cuando se combina con la ^{27}Al N.M.R. Esta área es particularmente relevante para entender la flexibilidad, estabilidad y reactividad de las estructuras deseadas.

3.4.- Microscopía Electrónica.

La microscopía electrónica es empleada para la caracterización morfológica y composicional de sólidos catalíticos. Durante esta prueba, se realiza un barrido en el cual se observa las formas y tamaños de las diferentes fases presentes en un catalizador, así como la composición química.

3.5.- Adsorción Física de Nitrógeno.

Las pruebas de adsorción se realizan para determinar el área superficial específica (ASE), la cual esta directamente relacionada con la adsorción física de

gases, definiendo esta como la fijación de moléculas de un fluido sobre la superficie del sólido, así como con el grado de cristalinidad del tamiz molecular.

La técnica consiste en medir la cantidad de gas necesario para formar una monocapa de moléculas de gas sobre la muestra. Aunque pueden emplearse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). [8] La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido depende de la presión del gas, de la temperatura y de la naturaleza del adsorbente.

Existen dos formas para determinar la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas: el método volumétrico, en donde el volumen adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el cual se determina la masa del gas adsorbido mediante una microbalanza. [1]

El método aplicado en el analizador de área superficial se basa en la ecuación de BET, la cual describe la adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido:

$$\left(\frac{P}{V}\right) \cdot (P_o - P) = (V_m \cdot C)^{-1} + (C - 1) \cdot \left(\frac{P}{P_o}\right) \cdot (V_m \cdot C) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

V: Volumen de gas adsorbido a la presión P.

P: Presión a la cual se realiza la experiencia.

Po: Presión de saturación del Nitrógeno líquido a las condiciones experimentales.

Vm: Volumen del gas necesario para formar una monocapa.

C: Constante relacionada con la energía de adsorción.

La representación de $(P/V) \cdot (P_o - P)$ en función de (P/P_o) , es una línea recta de pendiente $(C-1) \cdot (V_m \cdot C)$ y punto de corte $(V_m \cdot C)^{-1}$, lo que permite obtener los valores de Vm y de C; conocidos estos valores, el área superficial (S) se determina por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{(M_v \cdot A_m \cdot N \cdot 10^{-20})}{(28 \cdot W)} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

A_m : Superficie cubierta por una molécula adsorbida (16,2 Å para el N_2).

M_v : Masa de adsorbato, gramos necesarios para formar la monocapa.

N : Número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$).

W : Peso del catalizador en gramos.

3.6.- Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico permite caracterizar tamices moleculares de diferente composición y tiene como finalidad estudiar el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de los sólidos, y tratar de elucidar la interacción del agua y del agente orgánico (utilizado como molde) con el tamiz molecular.

En éste tipo de análisis se determinan los cambios de masa del sistema en estudio (pérdida o ganancia) como una función de la temperatura o el tiempo. La curva resultante de cambio de masa contra temperatura o tiempo provee la información pertinente a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial y de los posibles compuestos intermedios que pudieran formarse.

La estabilidad es un término general que se refiere a la habilidad de una sustancia para mantener sus propiedades inalteradas con el calentamiento.

3.7.- Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por infrarrojo.

Esta técnica es frecuentemente empleada para el análisis tanto cuantitativo como cualitativo de los sitios ácidos del sólido, así como su naturaleza. Debido a que permite diferenciar los sitios ácidos Lewis de los Brønsted ya que la piridina presenta diferentes modos vibracionales, en función al sitio ácido con el que interaccione. En la interacción con un sitio Brønsted, que tiene la capacidad de donar un protón a la molécula de adsorbato, forma el ión piridinium presentando una banda de 1530 a 1550 cm^{-1} , la cual es asignada a la deformación del hidrógeno enlazante en el ión piridinium [24]. Para un mejor entendimiento de lo anteriormente expuesto se presenta la Figura 10.

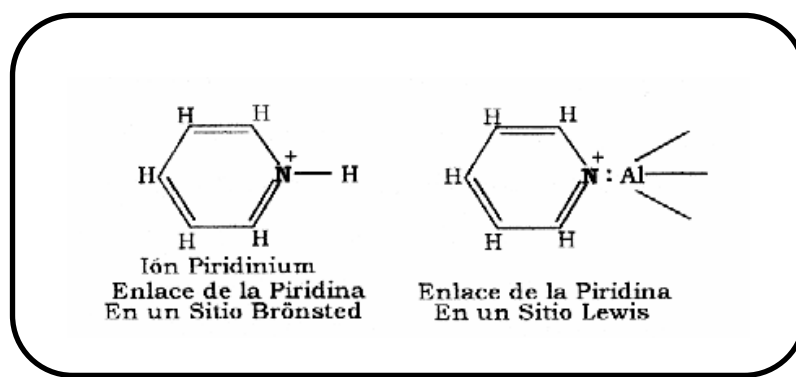


Figura 10. Enlace de la Piridina en los sitios ácidos presentes en los Tamices Moleculares.

El sitio ácido Lewis es identificable por una banda de 1450 a 1470 cm^{-1} aproximadamente. Una de las ventajas de la piridina es que se adsorbe en una relación 1:1 en los sitios ácidos, permitiendo que los valores de absorbancia determinados por la integración de las bandas, sea proporcional a la concentración de los sitios ácidos, teniendo que es posible calcular la concentración de los sitios Brønsted y Lewis expresada en $\mu\text{mol.g}^{-1}$. [24]

4.- TRANSFORMACIÓN DEL 1-BUTENO.

De acuerdo a reportes en la bibliografía, los tamices moleculares basados en aluminofosfatos muestran actividad catalítica ácida para diversas reacciones de refinación de petróleo y petroquímica, tales como craqueo catalítico fluido, hidro craqueo, desparafinado, reformado, alquilaciones de aromáticos, conversión de metanol a olefinas y oligomerización de olefinas.

La isomerización de n-olefinas ha comenzado a ser un proceso importante para la obtención de éteres ramificados en las industrias químicas y/o refinerías. Actualmente existen diversos catalizadores que han sido utilizados para la isomerización de olefinas. Para diversas reacciones que involucran olefinas se han encontrado un comportamiento favorable para muchos SAPO'S de poro medio y pequeño. [19,20] En la bibliografía se ha encontrado que los tamices moleculares de poro medio basados en aluminofosfatos como el SAPO-11 presentan propiedades catalíticas que favorecen la isomerización de 1-buteno.

Una forma de caracterizar la estructura de los SAPO's es con el uso de reacciones modelos ya estudiadas, siendo una de ellas la reacción de 1-buteno sobre SAPO-11, la cual de acuerdo a la bibliografía produce con alta selectividad los isómeros 2-buteno (cis y trans) y el iso-buteno, a conversiones entre 70 y 80%. [18, 21]

4.1.- Estudios previos de la transformación del 1-buteno.

En trabajos previos la transformación de 1-buteno sobre SAPOs, ha sido usada para evaluar la incorporación efectiva de silicio que produce acidez en estos tamices moleculares tipo aluminofosfato.

Arias y colaboradores [25] realizaron la transformación de 1-buteno a 470 °C y presión atmosférica, sobre una serie de tamices moleculares tipo aluminofosfatos con diferente composición, con una velocidad espacial de 1.9 h⁻¹ y una relación N₂/1-buteno igual a 4. Para esta reacción se reportan la formación de productos menores de C₄ (C₁, C₂, C₃); isómeros de doble enlace (cis-2-buteno y trans-2-buteno); isobuteno y productos mayores de C₅ (C₆ y C₈). Todos estos productos provienen de reacciones del 1-buteno sobre los sólidos ácidos. Así por ejemplo, los productos menores de C₅ pueden provenir del craqueo directo de la olefina o de la formación de posibles dímeros formados. Los isómeros lineales de doble enlace (cis y trans) y el isobuteno provienen de la reacción de isomerización, en el primer caso se conoce como isomerización de doble enlace y en el segundo como isomerización esquelética. Los productos mayores de C₅ provienen de posibles reacciones de dimerización u oligomerización. El predominio de alguna reacción en particular depende de las propiedades de acidez del sólido evaluado.

A continuación se presentan algunas características de los sólidos tipo AlPO₄-11 y SAPO-11 estudiados por Arias y col.

Tabla 7. Características de los sólidos tipo AlPO₄-11 y SAPO-11

SÓLIDO		ACIDEZ BRÖNSTED			ACIDEZ LEWIS			COMPOSICIÓN
Temp. (°C)	170	350	500	170	350	500		
AlPO ₄ -11	3.40	0	0	4.59	2.72	2.60	(Al _{0.5} P _{0.5})O ₂	
SAPO-11	3.32	3.29	3.29	3.83	2.86	2.61	(Al _{0.47} P _{0.47} Si _{0.06})O ₂	

En la Tabla 8 se presentan los resultados catalíticos para los sólidos tipo AlPO₄-11 y SAPO-11.

Tabla 8. Resumen de los resultados catalíticos de la transformación del 1-buteno a 470 °C después de 30 min de iniciada la reacción.

SÓLIDO	X _{CONV} (%)	S _{DE} (%)	EIE (%)	S _{OTROS} (%)	S _{IE} (%)
AlPO ₄ -11	78	95	8	1.5	4
SAPO-11	83	54	87	10.0	37

Por ejemplo para el AlPO₄-11 que tiene solo acidez Brønsted débil, se obtiene cerca de un 80% de conversión total con 95% de selectividad a la reacción de doble enlace, lo cual indica que la isomerización de doble enlace es la reacción más fácil ya que el 1-buteno se transforma fácilmente a cis-2-buteno y trans-2-buteno. Para el SAPO-11 con sitios ácidos Brønsted fuertes (retienen piridina hasta 500°C) se obtiene un 87% de selectividad hacia la isomerización esqueletal. Este comportamiento lleva a sugerir el esquema de reacción mostrado en la Figura 11. Según este esquema la mezcla inicial puede ser considerada como una mezcla de butenos lineales, y estos luego son transformados a isobuteno que requiere sitios ácidos mas fuertes. Tanto para la composición SAPO como para la AlPO₄, la isomerización es la reacción principal.

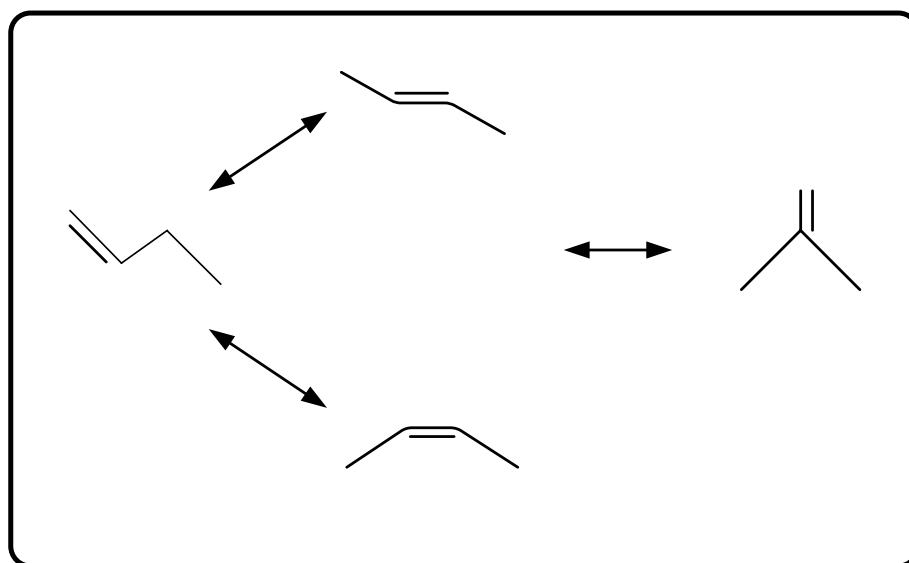


Figura 11. Esquema de reacción de 1-buteno a isobuteno.

Los autores, Arias y col, reportan varios parámetros, siendo uno de ellos la Eficiencia de Isomerización Esqueletal (EIE) definida como el acercamiento con respecto al equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo excluyendo al 1-buteno. También determinaron la selectividad hacia la isomerización del doble enlace (S_{DE}), y hacia la formación de cadenas con átomos de carbono inferiores a 3 y superiores a 5 (S_{OTROS}).

De los resultados de la prueba catalítica y de la distribución de acidez de los sólidos, se saca como conclusión que para que ocurra la isomerización esqueletal de 1-buteno es necesaria la presencia de sitios ácidos Brönsted fuertes (presentes en el SAPO-11), y que los sitios ácidos Lewis fuertes (presentes en el $AlPO_4$ -11) no parecen intervenir en la reacción. A continuación se reportan las fracciones de equilibrio termodinámico para una mezcla de los cuatro isómeros de C_4H_8 en un rango de temperatura de 300 a 500 °C. [25]

Tabla 9. Porcentajes de equilibrio para una mezcla de isómeros del C_4H_8 .

TEMPERATURA (°C)	Isobuteno	Trans-2- buteno	Cis-2-buteno	1-buteno
300	0.46	0.28	0.16	0.10
400	0.42	0.27	0.18	0.13
500	0.38	0.26	0.19	0.17

En un reporte reciente, V. Nieminen y col. [26] estudiaron la isomerización de 1-buteno sobre catalizadores SAPO-11 sintetizados variando el tiempo de síntesis y la fuente de silicio (Ludox AS30, Ludox AS40 y silicato de sodio), trabajaron a presión atmosférica, 400°C, con una velocidad espacial de 5 h^{-1} y una relación $N_2/1$ -buteno igual a uno. Los principales productos observados fueron propeno, isobutano, n-butano, n-buteno, isobuteno, pentenos y octenos, con pequeñas fracciones de hexenos y heptenos así como trazas de C_1 - C_3 .

V. Nieminen y col. [26] consideraron los productos de la isomerización de doble enlace (cis-2-buteno y trans-2-buteno) como reactantes, ubicando como producto de interés al isobuteno. En general, bajo las condiciones de reacción usadas, la selectividad a isobuteno sobre los catalizadores sintetizados fue mas bien baja, debido probablemente a la presencia de otras fases además de SAPO-11.

En el catalizador sintetizado con silicato de sodio, no se detectaron sitios ácidos, no se observó por consiguiente actividad para la isomerización esqueletal. Sin embargo, la acidez no fue el único factor relacionado con la actividad catalítica ya que para dos muestras de SAPO-11 sintetizadas con Ludox AS30 y Ludox AS40 SAPO-11 L30 y SAPO-11 L40 respectivamente, con acidez Brönsted similar, la conversión de 1-buteno fue mas alta sobre SAPO-11 L30, tal como se observa en la Figura 12 la diferencia en el comportamiento catalítico se atribuyó a las diferencias en cristalinidad y a la presencia de impurezas en ambas muestras.

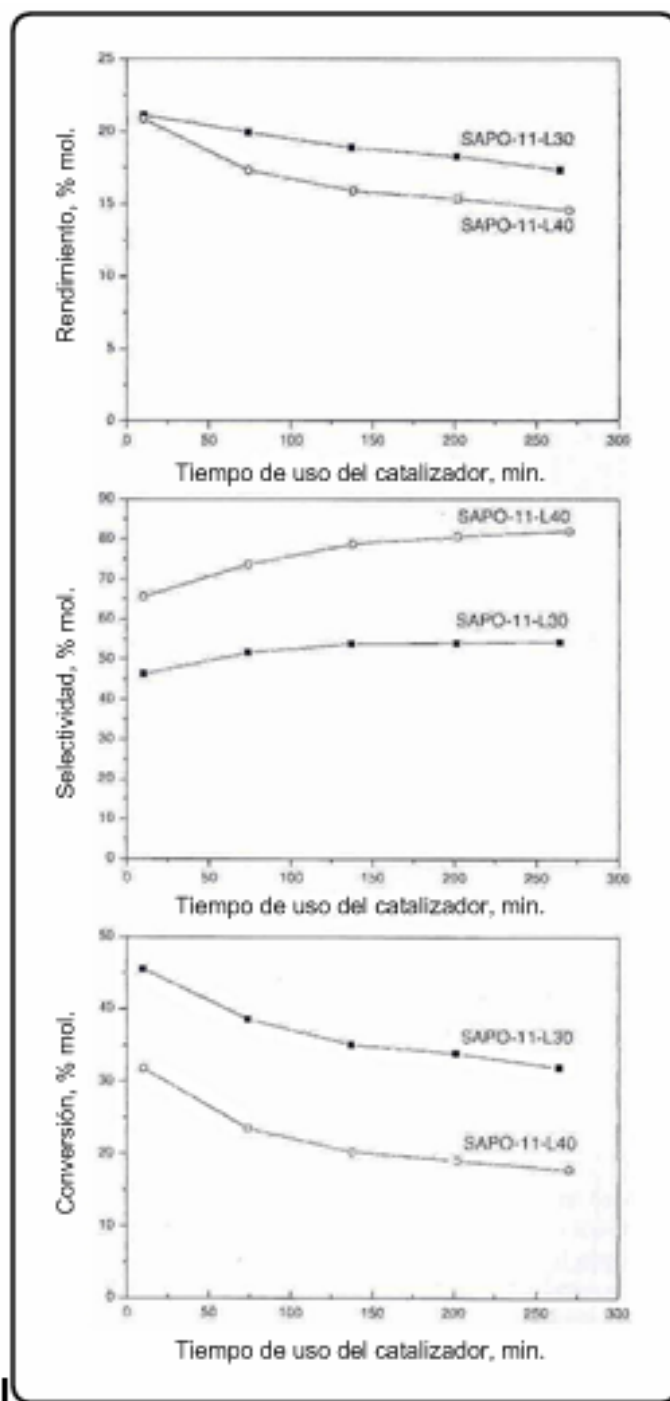


Figura 12. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 L30, SAPO-11 L40 en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de 5 h^{-1} y a 673 K.

El efecto del tiempo de síntesis sobre el rendimiento a isobuteno fue menor. Como se puede observar en la Figura 13, aunque el SAPO-11 24h muestra una conversión menor de 1-buteno, el rendimiento de isobuteno fue similar al obtenido con SAPO-11 48h y SAPO-11 72h, lo cual es debido a la mayor selectividad a isobuteno sobre SAPO-11 24h. La mayor conversión lograda con SAPO-11 24h puede estar relacionada a la menor concentración de sitios ácidos Brönsted de este sólido.

A partir de los resultados de las pruebas catalíticas, estos autores [26] concluyen que la conversión de 1-buteno a isobuteno sobre los catalizadores evaluados esta afectada por la acidez y por la presencia de otras fases en el catalizador, sobre las cuales toma lugar la transformación no selectiva de n-buteno.

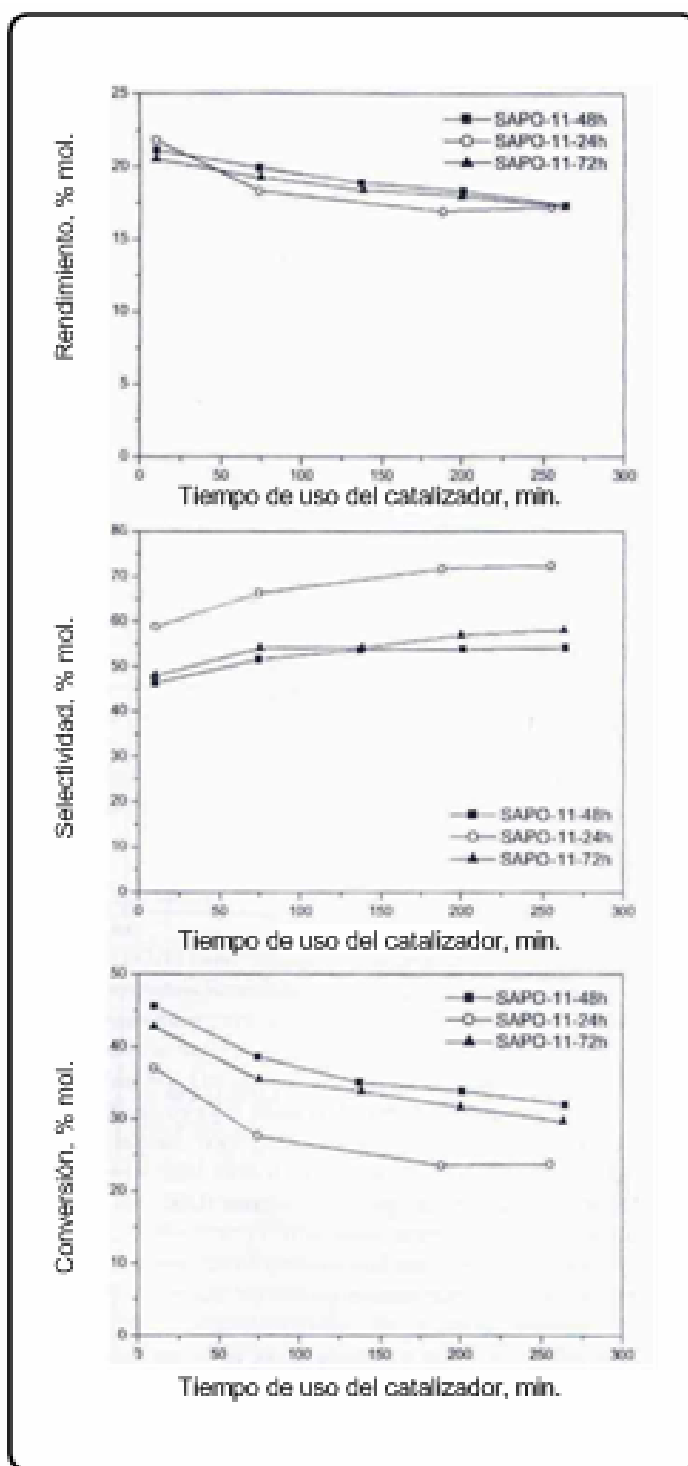


Figura 13. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 24 h, SAPO-11 48 h, SAPO-11 72 h en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de 5 h^{-1} y a 673 K.

Yang y colaboradores [27] realizaron un estudio sobre la conversión de 1-buteno sobre SAPO-11 y MeAPO-11 donde Me = Zn, Mn, Co, Mg y Fe. Al realizar pruebas de acidez para los diferentes sólidos mediante TPD de amoníaco del SAPO-11 y MeAPO-11 obtuvieron un pico ancho en 225 °C, el cual indicaba que los sólidos presentaban una acidez comparable, mientras que para el AlPO₄-11 no se observaron sitios de acidez moderada.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de conversión y selectividad sobre los diferentes sólidos estudiados a 6 horas de uso del catalizador para la transformación de 1-buteno a 400 °C y velocidad espacial de 0.39 h⁻¹. En la misma se indica el porcentaje en peso del elemento adicional (Si o Me) en el tamiz molecular aluminofosfato. [27]

Tabla 10. Resultados de conversión de 1-buteno

CATALIZADOR	Si o Me (% peso)	CONVERSIÓN (%)	SELECTIVIDAD (%)		
			Isobuteno	2-buteno	Craqueo
SAPO-11	1.29	91.9	36.8	36.7	26.5
CoAPO-11	5.01	87.8	45.9	53.1	1.0
ZnAPO-11	4.00	87.0	44.2	54.8	1.0
MnAPO-11	3.00	88.6	42.7	51.8	5.5
FeAPO-11	1.88	82.3	19.6	79.8	0.6
MAPO-11	2.46	84.9	29.3	67.6	3.1
AlPO ₄ -11	-----	82.3	14.3	85.1	0.6

Se puede observar que la conversión para el SAPO-11 es alrededor de 90% y entre 80-90% para MeAPO-11 y AlPO₄-11. La selectividad del SAPO-11 hacia el isobuteno es cercana a un 37%, aproximadamente igual para los productos de isomerización de doble enlace y un 20% hacia los productos de craqueo durante las primeras seis horas de reacción, los cuales luego disminuyen hasta un 10%. Para los

MeAPO-11, la selectividad hacia isobuteno y 2-buteno es alrededor de 43-46% y 52-55% respectivamente y se obtiene poco porcentaje de productos de craqueo (1%) sobre CoAPO-11 y ZnAPO-11. Para el AlPO_4 -11 se obtiene aún más baja selectividad hacia isobuteno (14%) y una muy alta selectividad hacia 2-buteno (85%).

También se puede observar que en las pruebas de acidez se obtuvo que tanto el SAPO-11 como los MeAPO-11 presentaron un máximo a la misma temperatura, es posible que en estos sólidos tuviesen una acidez diferente, lo cual permite la diferente selectividad hacia las reacciones de isomerización esquelética y craqueo. Se puede pensar que la acidez de los MeAPO-11 sintetizados sea la adecuada para favorecer la reacción de isomerización esquelética, mientras que en el SAPO-11 pueda existir una acidez más fuerte y favorecer un poco más el craqueo.

Otro factor estudiado en el trabajo de Yang y colaboradores es el efecto del tiempo de uso del catalizador. De los catalizadores probados el SAPO-11 mostró mayor estabilidad, reduciendo la conversión de 92% a 86.5% al cabo de 24 horas, mientras que la selectividad a isobutileno se mantuvo aproximadamente constante en un 37%, mientras que para el AlPO_4 -11 se obtuvo que la conversión era aproximadamente 82% y la selectividad cambio de 15% a 11.7% al cabo de 24 horas.

El efecto de la fuerza ácida de los sólidos estudiados por Yang y colaboradores es de gran importancia ya que se observa que mientras mayor es la fuerza ácida del sólido se encontrará más favorecida la reacción de isomerización esquelética. En el mismo estudio, los autores comparan la fuerza ácida del SAPO-11 con la zeolita ZSM-5 bajo las mismas condiciones, obteniendo que la selectividad de la ZSM-5 hacia el isobuteno era de 3.9%, hacia 2-buteno era de 3% y una cantidad muy grande se obtuvo en otros productos. Dicha zeolita es de poro medio y posee poros semejantes al SAPO-11, la diferencia entre los dos sólidos se encuentra en la fuerza de los sitios ácidos, la ZSM-5 presenta sitios ácidos más fuertes que el SAPO-

11 lo que origina que se favorezcan las reacciones de oligomerización y craqueo, y estas reacciones son acompañadas de una rápida desactivación del catalizador.

Finalmente, Yang y colaboradores [27] concluyen que la reacciones de isomerización esquelética se ven influenciadas por la acidez que presentan los sólidos utilizados como catalizador y que este tipo de reacción se ve favorecida con catalizadores de acidez alta pero no tanta como la de una zeolita ZSM-5 ya que de lo contrario se favorecerán reacciones de oligomerización y craqueo.

CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1.- SÍNTESIS DE SAPO-11.

1.1.- Reactivos.

Los reactivos empleados en la síntesis del tamiz molecular SAPO-11 fueron los siguientes:

Fuente de Aluminio:

✚ Hidróxido de Aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ al 53.75% en peso de Al_2O_3 , 46.25% de H_2O de Aldrich Chemical Company.

✚ Isopropóxido de Aluminio (IPA) $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$ de Aldrich Chemical Company.

Fuente de Fósforo:

✚ Ácido Ortofosfórico $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ al 85% en peso, de Aldrich Chemical Company.

Fuente de Silicio:

✚ Ludox AS-40, Sílice coloidal al 40% en peso de SiO_2 , de Dupont.

✚ Gomasil-200, Sílice precipitada al 99% en peso de SiO_2 de Venezolana de Silicatos (VENESIL).

Agente Templante:

✚ Di-n-propilamina (DPA) 99% en peso, de Aldrich Chemical Company.

1.2.- Procedimiento Experimental de Síntesis

La síntesis del SAPO-11 se llevo a cabo siguiendo el esquema que se presenta en la Figura 14:

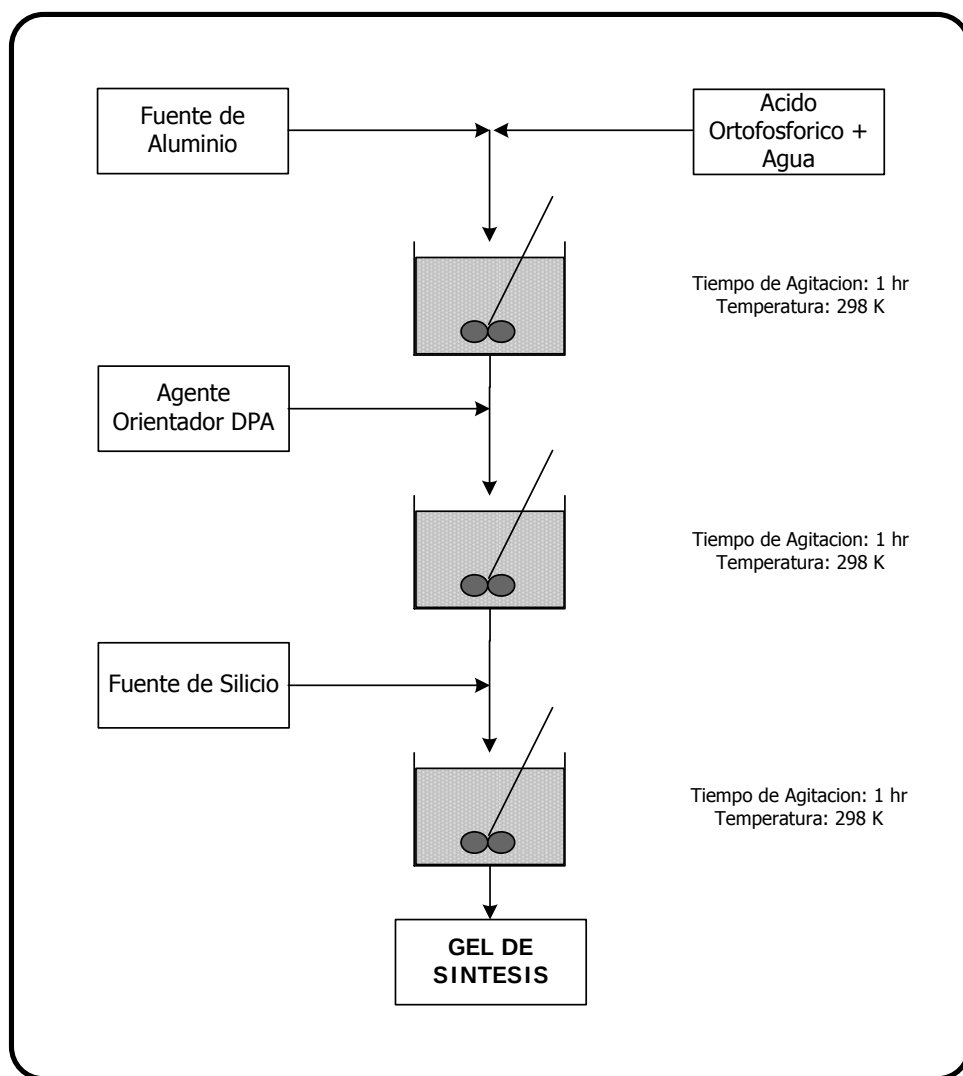


Figura 14. Preparación Esquemática de SAPO-11

En principio se partió de tres geles de síntesis, cuyas composiciones se presentan a continuación:

Tabla 11. Composición de los geles de síntesis preparados.

GEL DE SÍNTESIS	COMPOSICIÓN
SAPO-11 I	Al_2O_3 : P_2O_5 : DPA : 0.3SiO_2 : $50\text{H}_2\text{O}$
SAPO-11 II	Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.3 DPA : 0.3SiO_2 : $50\text{H}_2\text{O}$
SAPO-11 III	$0.9\text{Al}_2\text{O}_3$: P_2O_5 : 0.3 DPA : 0.1SiO_2 : $40\text{H}_2\text{O}$

Para la preparación de SAPO-11 I se mezcló la fuente de fósforo (H_3PO_4), agua destilada y la fuente de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}$), agitándose homogéneamente durante una hora, tal como se muestra en la Figura 14. Luego de transcurrido este tiempo se midió el pH de la mezcla y se agregó el agente orientador (DPA) y se continuó agitando por una hora. Finalmente, se midió nuevamente el pH y se agregó a la mezcla la fuente de silicio (Ludox AS-40) manteniendo la agitación por una hora más.

El gel obtenido fue pesado y distribuido equitativamente en 8 partes, cinco de las cuales se colocaron en igual número de autoclaves y de las otras tres dos se colocaron en dos autoclaves de reactores individuales y la otra se tomó como la muestra de tiempo cero para la cinética de cristalización. Las autoclaves se colocaron dentro de los hornos de síntesis a una temperatura entre 150 y 200 °C a presión autógena. Finalmente, para poder obtener la cinética de cristalización se retiraron cada una de las autoclaves de los reactores a diferentes tiempos de cristalización. La cristalización de estos sólidos se llevo a cabo en condiciones estáticas.

Transcurrido el tiempo correspondiente, cada autoclave fue retirada y enfriada a temperatura ambiente. A todas las muestras (incluyendo la muestra cero) se les midió el pH. Los sólidos obtenidos fueron centrifugados para separar la fase pesada de la liviana y posteriormente secados en un horno a 60 °C por espacio de 24 horas. Las muestras se pesaron para determinar el rendimiento de síntesis, el cual está expresado en gramos de sólido obtenido por gramos de gel de partida.

El procedimiento de preparación del SAPO-11 II se realizó a cabo siguiendo el esquema presentado anteriormente, salvo que con menor contenido de agente orgánico.

La síntesis del SAPO-11 III se llevó a cabo siguiendo los pasos realizados por Rodríguez [18] manteniendo igual todos los parámetros, es decir, composición, temperatura y tiempo de cristalización, con la finalidad de reproducir el resultado obtenido por dicha autora.

Una vez obtenida la reproducibilidad en la síntesis anterior se realizaron otras síntesis en las cuales se modificó la fuente de aluminio, el tiempo de cristalización y el de agitación en la preparación del gel de síntesis, con la finalidad de determinar el parámetro de mayor influencia en la síntesis del sólido, así como obtener el sólido que presente mejores propiedades catalíticas.

2.- CALCINACIÓN DE LOS SÓLIDOS.

Los sólidos sintetizados se sometieron a un proceso de calcinación bajo aire seco con la finalidad de retirar de la estructura el agua y el agente orgánico ocluido dentro de los poros. La calcinación de los sólidos fue necesaria para caracterizar el mismo por las técnicas de Adsorción de Nitrógeno y por la Transformación de 1-butenio.

El programa de calcinación de los sólidos fue el siguiente:

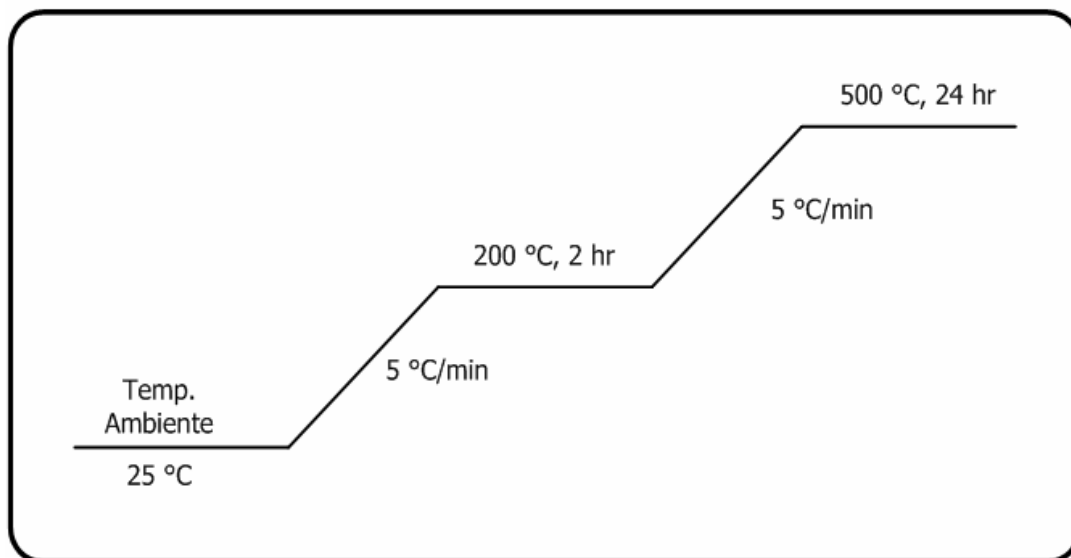


Figura 15. Programa de Calcinación de los sólidos sintetizados.

3.- CARACTERIZACIÓN DEL SAPO-11.

Para la caracterización de los sólidos sintetizados se emplearon las siguientes técnicas:

3.1.- Difracción de Rayos X.

Se utilizó para identificar y determinar la pureza y cristalinidad de los sólidos sintetizados, mediante la comparación de los patrones de difracción de dichos sólidos, con aquellos tomados como referencia o con los reportados en la bibliografía. Para este estudio, el barrido de ángulos con el difractómetro fue de ($5^{\circ} 2\theta$ a $40^{\circ} 2\theta$). Los patrones de difracción, fueron obtenidos en un equipo de Difracción de Rayos X, marca Phillips modelo PW 1830, operando bajo las siguientes condiciones:

Radiación tubo de Cobalto: $\lambda = 1.7009 \text{ \AA}$

Voltaje: 40Kv

Intensidad de corriente: 25mA

Velocidad del goniometro: $4^\circ 2\theta / \text{min}$

El porcentaje de cristalización se determinó asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalinidad de la muestra. Es por ello, que se seleccionó el sólido que posee la mayor intensidad de picos de todas las síntesis realizadas, como la muestra de referencia y se le asignó el 100% de cristalinidad. El porcentaje de cristalinidad de los sólidos restantes con diferentes tiempos de cristalización y composición de la mezcla reaccionante, se definió como la suma de las intensidades de los picos de una muestra entre la suma de las intensidades de los picos de la muestra de referencia por cien, con el objeto de realizar comparaciones entre las diferentes síntesis realizadas, ya que todos los sólidos se encuentran bajo una misma base.

Adicionalmente, se estimó el porcentaje de las fases presentes en cada una de las muestras de estudio, para ello se identificó los picos reportados en los DRX acorde a los ángulos característicos del SAPO-11, SAPO-31 y Tridimita. El porcentaje de las fases presentes, se definió como la suma de las intensidades de los picos correspondientes al sólido de interés entre la suma de las intensidades de los picos de toda la muestra en estudio (incluyendo los picos que por su ángulo característico no corresponden al sólido de interés) por cien. Es necesario acotar que estos porcentajes son estimaciones que corresponden a cada síntesis realizada.

3.2.- Análisis Químico.

Se realizó para conocer el porcentaje global de cada elemento en la muestra. El análisis se llevó a cabo en el Centro de Química Analítica (C.Q.A.). La técnica

efectuada para determinar la cantidad de silicio y aluminio fue la denominada espectroscopía de absorción atómica de llama y para el fósforo se aplicó la adsorción molecular UV-visible (colorimetría).

Otras muestras fueron analizadas en el Centro de Microscopia Electrónica (C.M.E), aplicando la técnica EDX (Energy Dispersing Espectronic) en el equipo EPMA marca JEOL modelo JXA-8900R.

Ambos centros quedan ubicados en la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

3.3.- Adsorción Física de Nitrógeno.

Este análisis se efectuó en un analizador de área superficial, marca Micromeritics, modelo “FlowSorb II 2300” con un detector de Conductividad Térmica (TCD), utilizando una mezcla de gas de 30% de N₂ y 70% de He. Para el análisis se tomó una cantidad de muestra aproximada de 100 mg, la cual fue sometida a un pre-tratamiento calentando desde temperatura ambiente hasta 300°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo por 2 horas. Luego se le hizo adsorber nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente para la desorción del N₂. A su vez se procedió a registrar los valores mostrados en pantalla (m²), lo cuales se dividieron entre el peso (gr) de la muestra final y así se obtuvo el área superficial (m²/gr) de la muestra analizada.

3.4.- Análisis Termogravimétrico.

Este análisis se realizó pesando una cantidad de muestra por el orden de los miligramos (mg) y posteriormente se colocó en un platillo suspendido dentro del horno, por el cual fluye una corriente de gas inerte. El mismo se llevó a cabo en el

equipo TGA-DTA V1.1B TA Inst 2100, empleando un calentamiento de 10°C/min desde 25°C hasta 1000°C con un flujo de aire seco de 100ml/min.

3.5.- Microscopia Electrónica.

Esta técnica se utiliza para caracterizar la morfología de los sólidos sintetizados. La muestra se coloca en un portamuestra con la utilización de un teipe conductor, posteriormente se realiza una metalización con Oro-Paladium para hacer conductora a la muestra. El equipo empleado fue Scanning Electron Microscope S-500 Hitachi, ubicado en el Centro de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias, UCV.

3.6.- Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por infrarrojo.

Mediante la adsorción de piridina en el sólido a 250, 350 y 500°C respectivamente, se determina el tipo de acidez presente en el sólido así como la fuerza del mismo. La cantidad de piridina adsorbida a la menor temperatura representará la cantidad de sitios ácidos totales, la medida a 350°C representará la cantidad de sitios medios y fuertes, y la medida a 500°C representará la cantidad de sitios ácidos fuertes. Los espectros fueron tomados en un Espectrómetro de Infrarrojos con transformada de fourier, marca Perkin Elmer, modelo 1750 ubicado en Intevep PDVSA.

4.- TRANSFORMACIÓN DEL 1-BUTENO.

Las pruebas se realizaron en un equipo de flujo continuo con un reactor tubular de vidrio pyrex con lecho fijo de catalizador (ver Figura 16). El reactor es calentado por un horno donde es controlada la temperatura. Inicialmente, se realiza

un pre-tratamiento con un flujo de N_2 a una temperatura de 500 °C, se hace pasar por el reactor durante tres horas con el objetivo de activar el catalizador. Luego se baja la temperatura a 400 °C y se deja durante una hora. Después de transcurrida la etapa de pre-tratamiento se hace pasar el flujo de 1-buteno. La mezcla saturada de 1-buteno pasa por el reactor para reaccionar con el catalizador bajo las siguientes condiciones de operación:

Peso del catalizador [gr]	0.30
Relación N_2 / 1-buteno	4:1
Temperatura [°C]	400
Presión [atm]	Atmosférica
Velocidad Espacial (WHSV) [h^{-1}]	1.897

Finalmente, los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 serie II conectado en línea con el reactor.

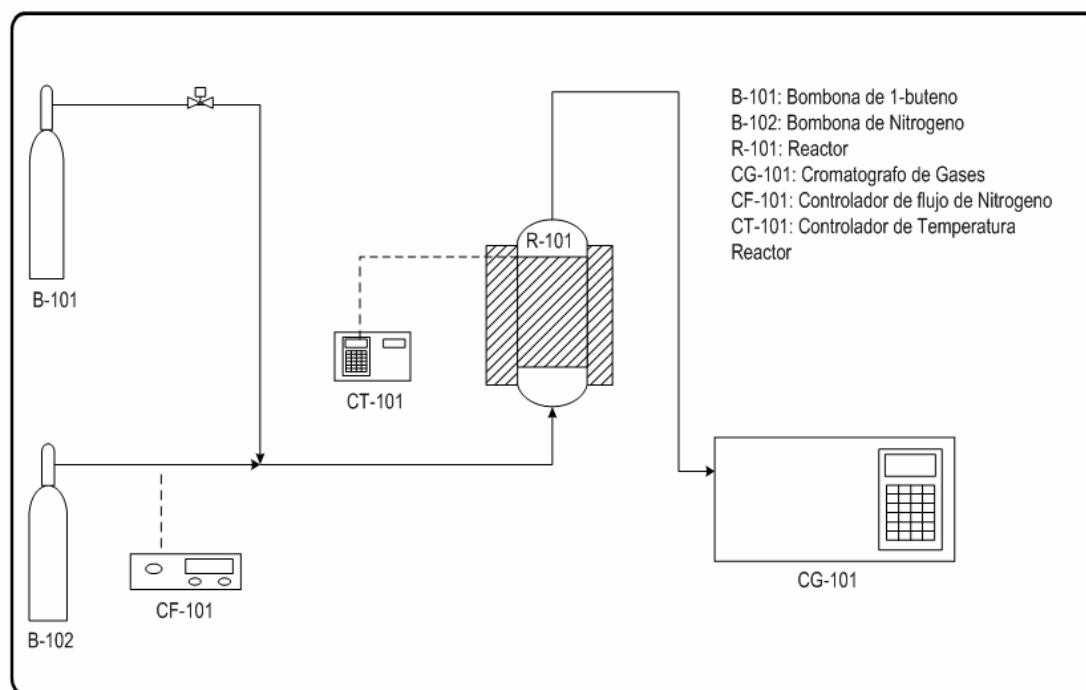


Figura 16. Diagrama del equipo para las pruebas catalíticas

Por medio del cromatógrafo de gases se obtuvo la distribución de los diferentes productos generados durante la reacción de isomerización esquelética del 1-buteno para los sólidos evaluados. Los cromatogramas obtenidos reportan directamente el área de los picos de los diferentes componentes de la mezcla.

Para cada catalizador (SAPO-11 a distintos tiempos de cristalización) se determinó la conversión (X_B), selectividad (S) hacia los productos de craqueo (suma de los productos cuyas cadenas de carbono sean inferiores a cuatro), isomerización esquelética (isobuteno producido), butadieno y productos de oligomerización (suma de los productos cuya cadena de carbonos sea superior a cuatro).

Para el cálculo de la conversión se consideraron el *cis*-2-buteno y el *trans*-2-buteno como reactantes ya que la reacción de isomerización de doble enlace ocurre muy rápido.[26]

🚦 Conversión de 1-buteno (X_B):

$$X_B = \left[\frac{\text{Area total} - (\text{Area del 1 buteno} + \text{Area cis 2 buteno} + \text{Area trans 2 buteno})}{\text{Area total}} \right] * 100$$

(Ecuación 5)

Donde:

X_B : Conversión (moles de 1-buteno convertido / moles totales alimentados).

Área total: Sumatoria de todas las áreas reportadas en el cromatograma.

🚦 Selectividad (S):

$$S_i = \left[\frac{\text{Area}_i}{\text{Area total} - (\text{Area del 1 buteno} + \text{Area cis 2 buteno} + \text{Area trans 2 buteno})} \right] * 100$$

(Ecuación 6)

Donde:

S_i : Selectividad hacia i (moles del producto deseado/moles de los productos no deseados)

i: Isobuteno, cis + trans, craqueo, butadieno y productos C_5 a C_8 ; siendo,

Craqueo = $\sum$ área (metano, etano, etileno, propano, propileno).

A continuación se presenta en la Figura 17, una distribución típica de los productos generados durante la transformación del 1-buteno empleando como catalizador el SAPO-11.

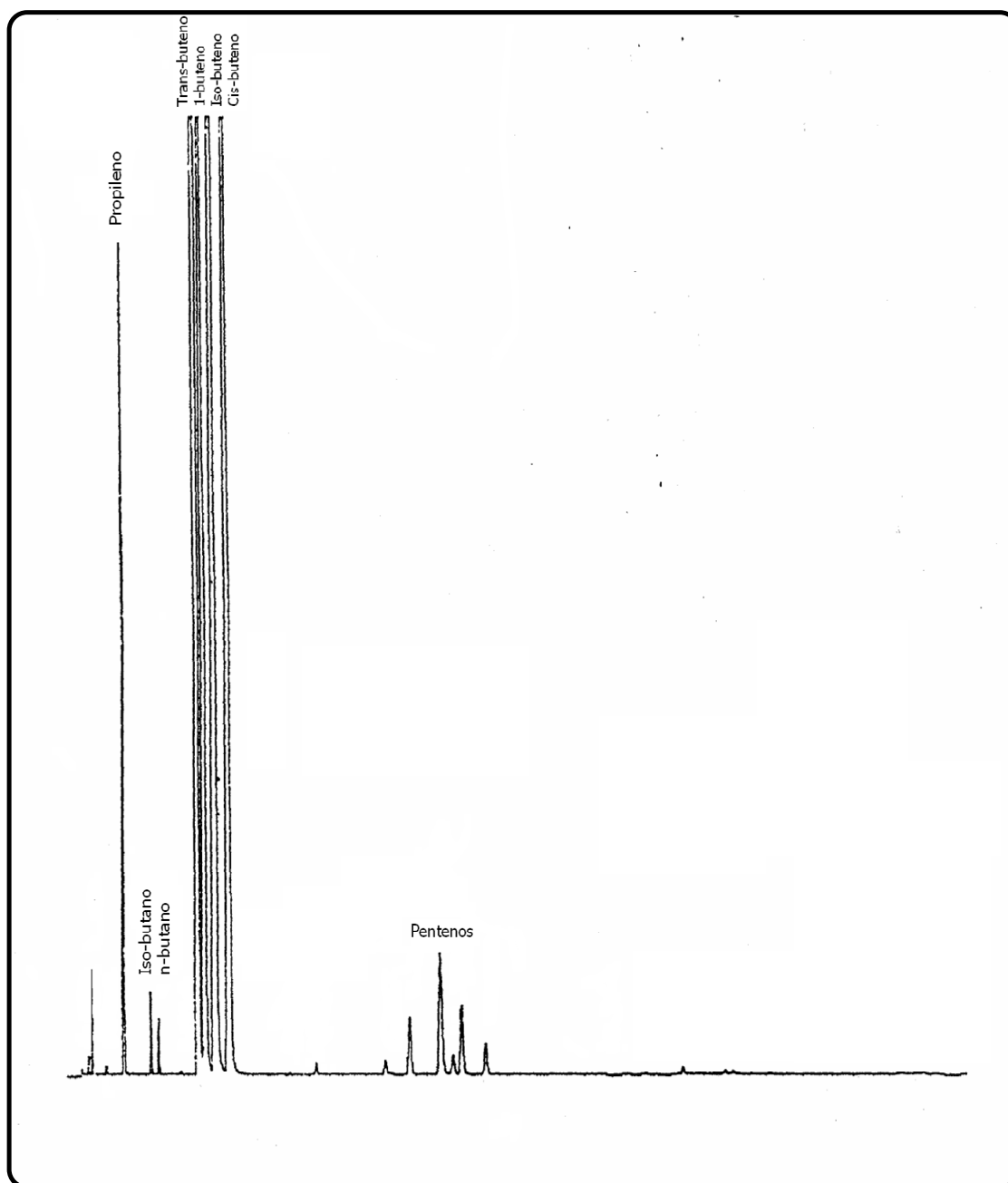


Figura 17. Modelo del cromatograma típico de los productos de la reacción de isomerización esquelética del 1-buteno.

5.- ESTUDIO ECONÓMICO.

Se realizó una estimación de costos asociados a la materia prima (reactivos) necesaria para sintetizar 250gr de SAPO-11 considerando un rendimiento de sólido sintetizado en geles típicos de síntesis y en geles con un bajo contenido de agente orgánico similares a los obtenidos durante la experiencias realizadas, con el objeto de determinar cuál de estos sólidos es el más adecuado para un posible uso a mayor escala. Para esto se calcularon las cantidades requeridas de las fuentes de aluminio, fósforo, silicio y amina correspondientes a cada una de las síntesis acorde a las composiciones de las mezclas reaccionantes respectivas. A partir de las mismas y con el conocimiento de los precios de venta de los reactivos en sus diferentes presentaciones reportados por Aldrich Chemical Company se estimó el costo asociado a la producción del SAPO- 11 a escala de laboratorio obtenido en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico.

CAPITULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez llevado a cabo todas las pruebas necesarias para alcanzar los objetivos trazados, se presentan los resultados obtenidos y su discusión.

1. SÍNTESIS.

A continuación se muestra la Tabla 12, en la cual se presentan las diferentes síntesis realizadas modificando algunos parámetros de interés, con el objeto de sintetizar el SAPO-11 bajo las condiciones más favorables que permitan que la misma, sea más rentable para su realización a una escala mayor.

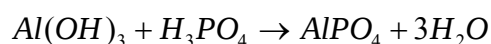
Tabla 12. Resumen de las síntesis realizadas.

Síntesis	Composición gel de partida	Fuentes	Temperatura de Cristalización (°C)	Tiempo de Cristalización (h)
I	Al ₂ O ₃ :DPA:0,3SiO ₂ :P ₂ O ₅ :50H ₂ O	Hidróxido de Aluminio	190-195	0
		Ácido Ortofosfórico		4
		Dipropilamina		12
		Ludox AS-40		18
				24
				48
II	Al ₂ O ₃ :0,3DPA:0,3SiO ₂ :P ₂ O ₅ :50H ₂ O	Hidróxido de Aluminio	190-195	72
		Ácido Ortofosfórico		94
		Dipropilamina		0
		Ludox AS-40		4
				12
				24
III	Al ₂ O ₃ :0,3DPA:0,1SiO ₂ :P ₂ O ₅ :40H ₂ O	IPA	150	30
		Ácido Ortofosfórico		40
		Dipropilamina		120
		Gomasil 200		150
				178
				0
IV	0,9Al ₂ O ₃ :0,3DPA:0,1SiO ₂ :P ₂ O ₅ :40H ₂ O	IPA	150	16
		Ácido Ortofosfórico		20
		Dipropilamina		24
		Gomasil 200		40
V	Al ₂ O ₃ :DPA:0,3SiO ₂ :P ₂ O ₅ :50H ₂ O	Hidróxido de Aluminio	190-195	48
		Ácido Ortofosfórico		120
		Dipropilamina		144
		Gomasil 200		180
VI	0,9Al ₂ O ₃ :0,3DPA:0,1SiO ₂ :P ₂ O ₅ :40H ₂ O	IPA	150	0
		Ácido Ortofosfórico		4
		Dipropilamina		8
		Gomasil 200		16
VII	0,9Al ₂ O ₃ :0,3DPA:0,1SiO ₂ :P ₂ O ₅ :40H ₂ O	Hidróxido de Aluminio	150	16
		Ácido Ortofosfórico		
		Dipropilamina		
		Gomasil 200		

1.1.- Síntesis I.

En la Tabla 13 se presenta la cinética de cristalización obtenida para la síntesis del SAPO-11 I, la cual fue llevada a cabo siguiendo las condiciones típicas reportadas en la bibliografía [14], a partir de un gel preparado con una hora de agitación por fase y una temperatura de cristalización de 190°C.

En la síntesis del SAPO-11 I se alcanzó un rendimiento promedio del 20% expresado como gramos de sólido obtenido por 100 gramos de gel. Es de hacer notar que si se considera la formación de $AlPO_4$ de acuerdo a la reacción:



Se obtendría estequiométricamente un máximo de 22.2% de rendimiento del sólido, el cual es cercano al valor obtenido experimentalmente.

El rendimiento de la mezcla de partida es alto (56% en peso de sólido), tomando en cuenta que de acuerdo a la composición usada el gel de partida contiene un 33% en peso de sólido. El valor obtenido de rendimiento del sólido sugiere que se está formando un sólido con amina y agua ocluida, tal como lo indican los resultados de termogravimetría mostrados más adelante. Al aumentar el tiempo de cristalización el rendimiento en sólidos disminuye indicando una redisolución del sólido inicialmente formado.

De igual manera se puede observar que los valores de pH después de la cristalización son cercanos al valor neutro así como mayores que el pH de partida, lo cual se encuentra asociado a la cantidad de amina libre después del proceso de cristalización del sólido, corroborándose así lo referido en la bibliografía [3, 12, 14].

Tabla 13. Cinética de la cristalización del SAPO-11 I.

Composición del gel	Fuentes	Tiempo de Cristalización (h)	pH _{AC} (pH ± 0,02)	pH _{DC} (pH ± 0,02)	% Rendimiento	
					% Cristalinidad	(gr sólido/ gr de gel)
Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : DPA: 0.3SiO ₂ : 50H ₂ O	Al(OH) ₃ H ₃ PO ₄ DPA Ludox AS-40 H ₂ O	0	5.88	5.88	0	56
		4		6.52	92	24
		12		6.72	100	20
		24		6.82	94	18
		48		6.17	81	20
		72		6.56	76	21
		94		6.64	62	20

Seguidamente se presenta la Figura 18, en la cual se observan los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para el SAPO-11 I a diferentes tiempos de cristalización. En los mismos se evidencia que los sólidos obtenidos poseen la estructura típica del $\text{AlPO}_4\text{-11}$ acorde a los ángulos característicos que presenta dicho sólido, [30] destacando que el sólido de interés se obtuvo a bajo tiempo de cristalización.

Como fue indicado el porcentaje de cristalinidad se determinó tomando el sólido SAPO-11 12h I como referencia, ya que fue el que presentó la mayor intensidad de las líneas de difracción de todas las síntesis realizadas. Lo anteriormente expuesto se puede evidenciar en la Figura 19 destacando que los sólidos sintetizados presentan un mayor porcentaje de cristalinidad a bajos tiempos de cristalización.

Ahora bien, a pesar de que los sólidos presentan una cristalinidad superior al 60% es necesario destacar la presencia de fases distintas a la de interés en el sólido, tales como SAPO-31 y tridimita, las cuales no alcanzan el 10% teniendo que dicho porcentaje tiende a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de cristalización por lo que los sólidos obtenidos presentan una pureza considerable, este comportamiento se muestra en la Figura 20. Es necesario destacar que estos porcentajes son cálculos aproximados.

Finalmente, se tiene que el sólido de mayor pureza en ésta síntesis es el obtenido a las 4 horas de cristalización ya que en el patrón de difracción de rayos X no se observa ningún pico característico distinto al de la estructura típica de los $\text{AlPO}_4\text{-11}$ aunque no presente una cristalinidad del 100 %. El patrón de DRX de este sólido se muestra con mayor detalle en la Figura 21.

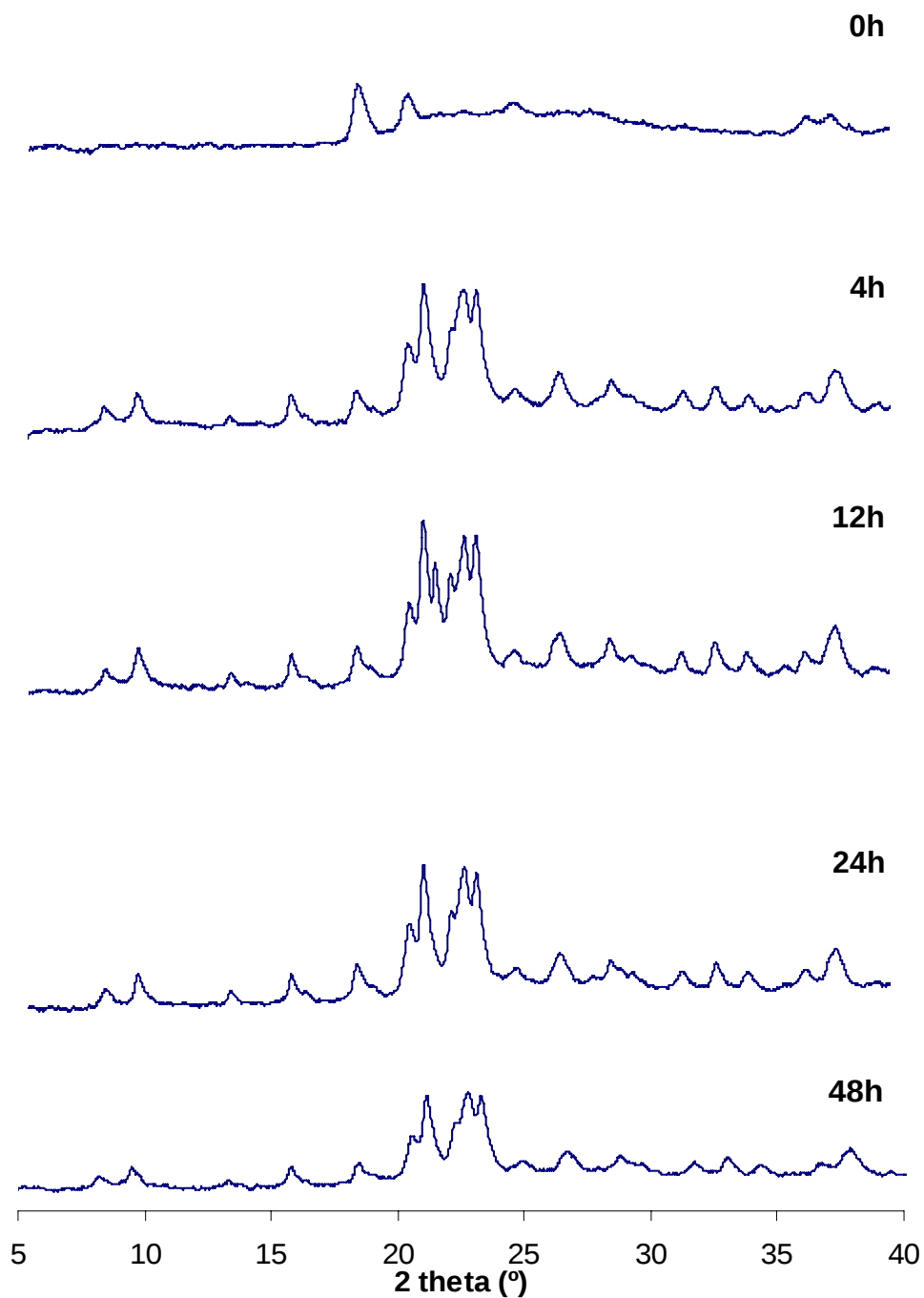


Figura 18. Patrón de DRX de los sólidos SAPO-11 de la síntesis I.

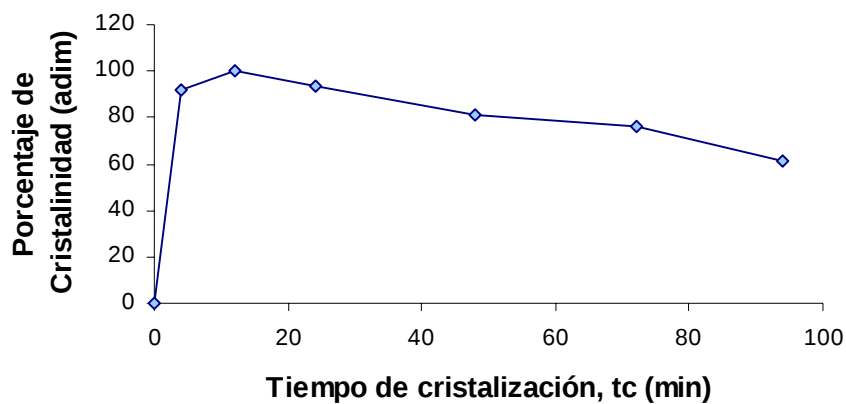


Figura 19. Porcentaje de Cristalinidad en la Síntesis I del SAPO-11

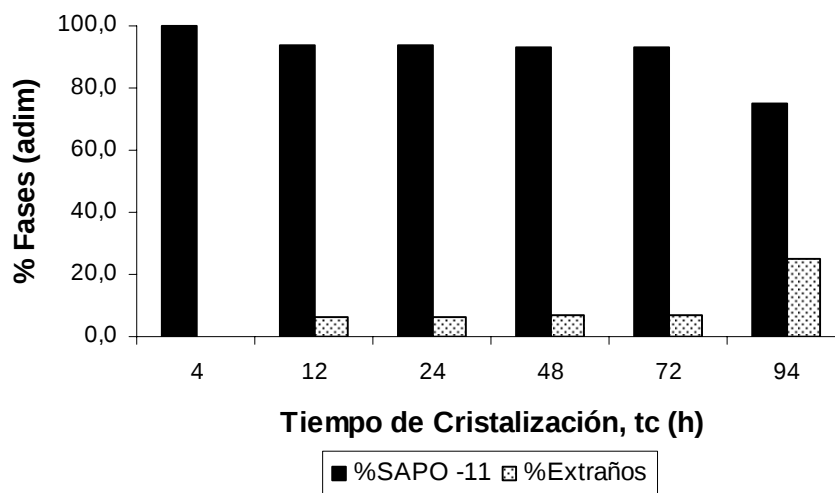


Figura 20. Distribución de fases en la Síntesis I del SAPO-11

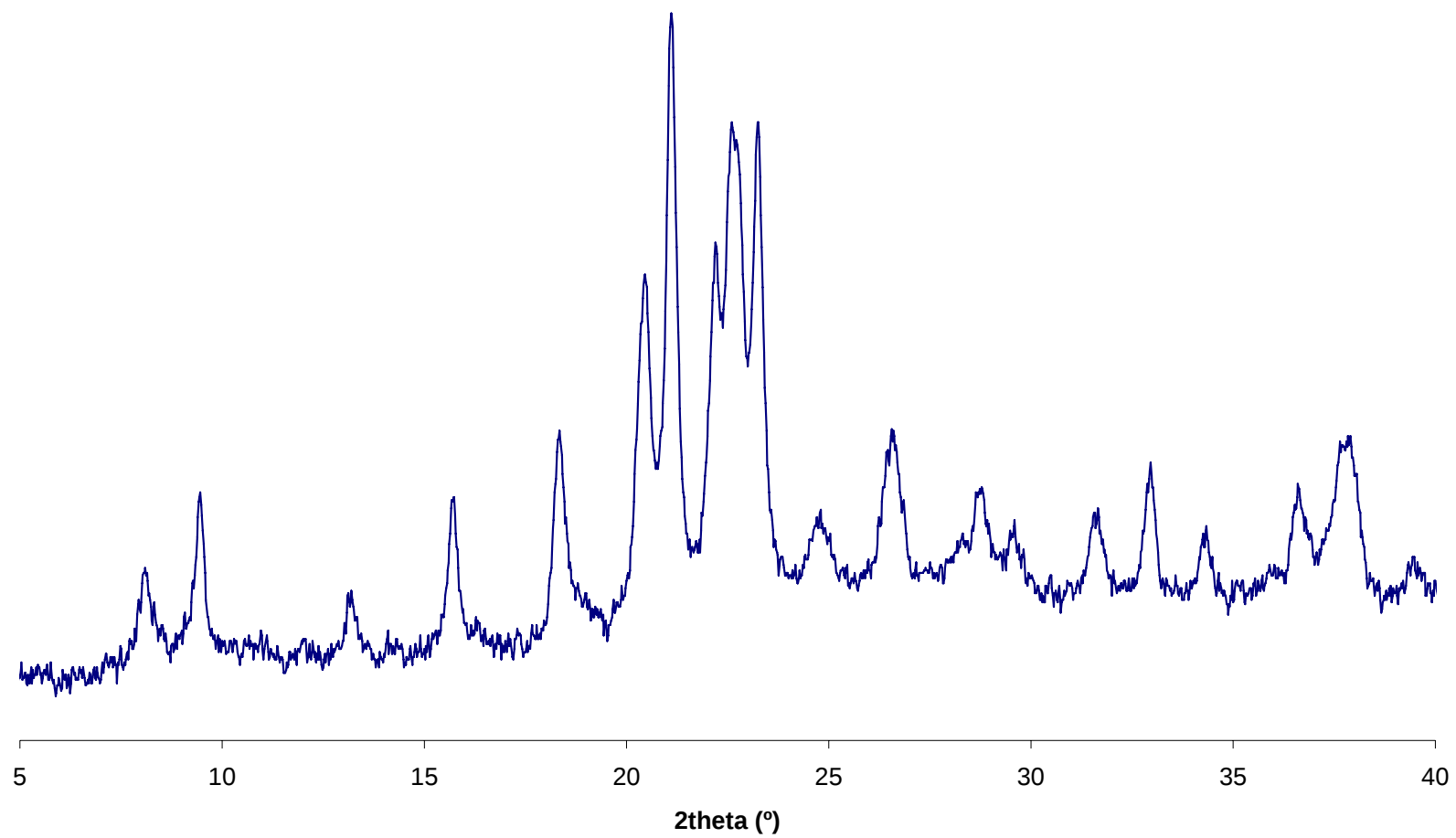


Figura 21. Difracción de Rayos X del SAPO-11 (4h I)

1.2.- Síntesis II.

En la Tabla 14 se presenta la cinética del SAPO-11 II, la cual fue realizada bajo condiciones similares a la síntesis I con un menor contenido de agente orgánico.

Tabla 14. Cinética de la cristalización del SAPO-11 II.

Composición del gel	Tiempo de Cristalización (h)	pH _{AC} (pH ± 0,02)	pH _{DC} (pH ± 0,02)	% Rendimiento (gr sólido/ gr de gel)
Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : 0.3 DPA: 0.3 SiO ₂ : 50 H ₂ O	0	2.38	2.38	28
	4		6.60	16
	12		-	19
	24		6.45	18
	30		6.85	21
	40		6.94	17
	150		6.39	31
	178		6.19	17

Como se observa en la tabla anterior, el valor de pH antes de la cristalización es bajo en comparación con el de la síntesis I (pH_{ACI} = 5.88) debido al bajo contenido del agente orgánico en el gel de partida, sin embargo los valores de pH después de la cristalización se incrementan tendiendo a valores neutros debido al consumo de ácido fosfórico así como a la cantidad de amina libre en el sólido, tal como se esperaba, corroborándose así lo consultado en la revisión bibliográfica [3,14].

A continuación se presenta la Figura 22 en la cual se muestran los patrones de difracción de rayos X de la síntesis II a las 12 y 24 horas de cristalización. En la

misma se pueden observar los picos característicos de la tridimita y no los del sólido de interés, teniendo así que la obtención del SAPO-11 a partir de las condiciones típicas, con un menor contenido de agente orgánico no es posible. Es necesario destacar que solo se presentan los DRX correspondientes a las 12 y 24 horas ya que son los tiempos típicos de cristalización reportados en la síntesis del SAPO-11. El comportamiento observado en estos, se reproduce de manera similar para los distintos tiempos de cristalización estudiados en ésta síntesis.

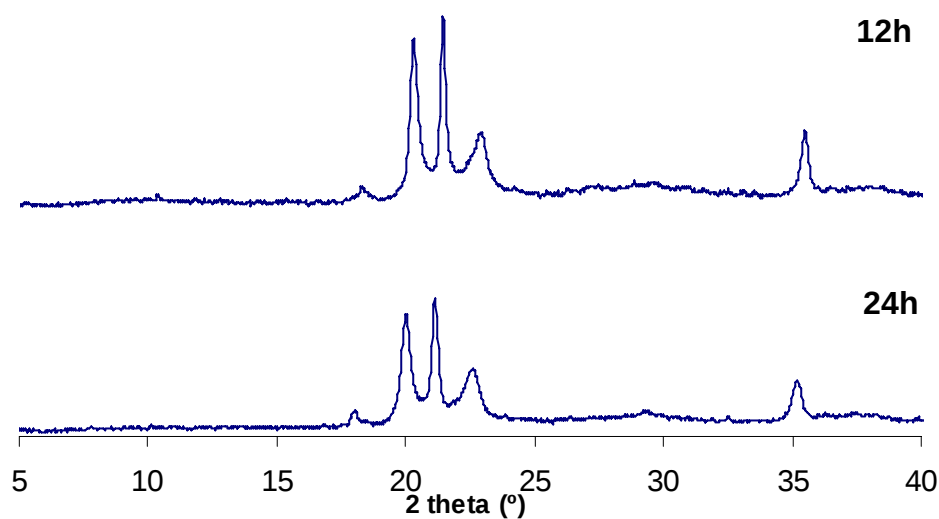


Figura 22. Patrón de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis II.

1.3.- Síntesis III.

La síntesis del SAPO-11 III se llevó a cabo siguiendo los pasos realizados por Rodríguez [18] manteniendo igual todos los parámetros, es decir, composición, temperatura y tiempo de cristalización, con la finalidad de reproducir el resultado obtenido por dicha autora.

En Tabla 15 se muestra la cinética de cristalización de la síntesis del SAPO-11 III, en la misma se puede observar que el valor del pH antes de la cristalización es de 7.09, lo cual debe estar asociado a la fuente de aluminio utilizada en la preparación del gel de partida. Sin embargo el pH después de la cristalización alcanzó un valor cercano a 8, manteniendo así el comportamiento esperado, dado que a medida que se consume el ácido fosfórico los valores de pH se incrementan, de igual manera, es necesario destacar que los resultados obtenidos son similares a los alcanzados por la autora [18].

Adicionalmente, se puede observar que el rendimiento presenta variaciones, posiblemente asociadas a la redisolución de la fase sólida durante el proceso de cristalización, teniendo así que se puede llevar a cabo una disolución y precipitación del sólido durante la misma. Sin embargo, el rendimiento promedio de la síntesis es de un 26%, expresado como gramos de sólido por 100 gramos de gel.

En esta síntesis se observa como el cambio de fuente de aluminio de hidróxido de aluminio por isopropóxido de aluminio y de silicio Ludox AS-40 por Gomasil 200, así como la variación en las composiciones de algunos reactivos favorecen la formación del sólido de interés a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico, esto se puede evidenciar en los patrones de difracción de rayos X presentados a continuación en las Figuras 23 y 24.

Tabla 15. Cinética de la cristalización del SAPO-11 III.

Composición del gel	Fuentes	Temperatura de Cristalización (°C)	Tiempo de Cristalización (h)	pH _{AC} (pH ± 0,02)	pH _{DC} (pH ± 0,02)	Cristalinidad (%)	% Rendimiento (gr sólido/ gr de gel)
0.9 Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : 0.3 DPA: 0.1 SiO ₂ : 40 H ₂ O	Al(OH) ₃ H ₃ PO ₄ DPA Gomasil 200 H ₂ O	150	0	7.09	7.09	0	34
			16		8.55	58	35
			20		8.15	51	27
			24		8.41	71	18
			120		7.51	39	26
			144		7.59	40	24
			178		8.13	59	19

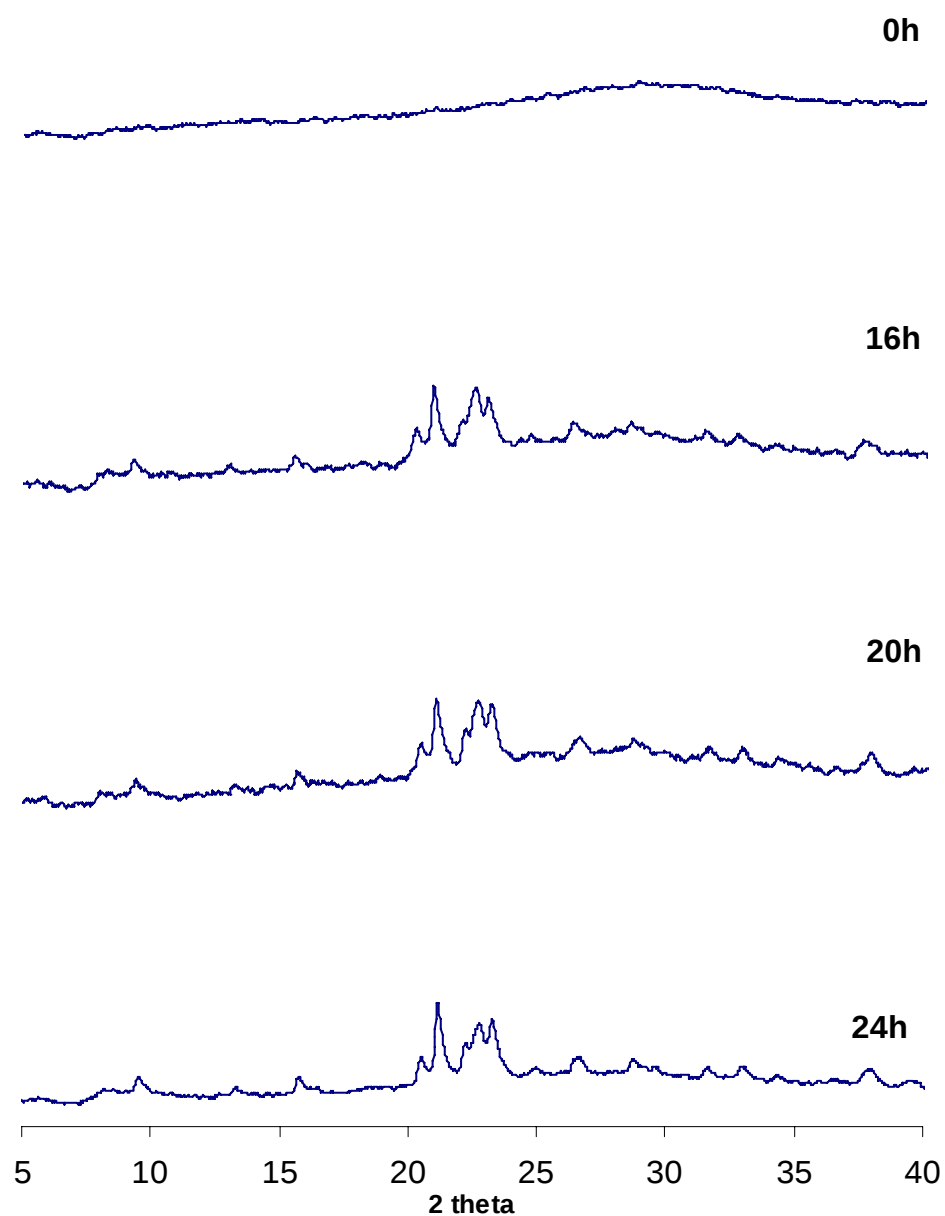


Figura 23. Patrón DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis III a las 0, 16, 20 y 24 horas de cristalización.

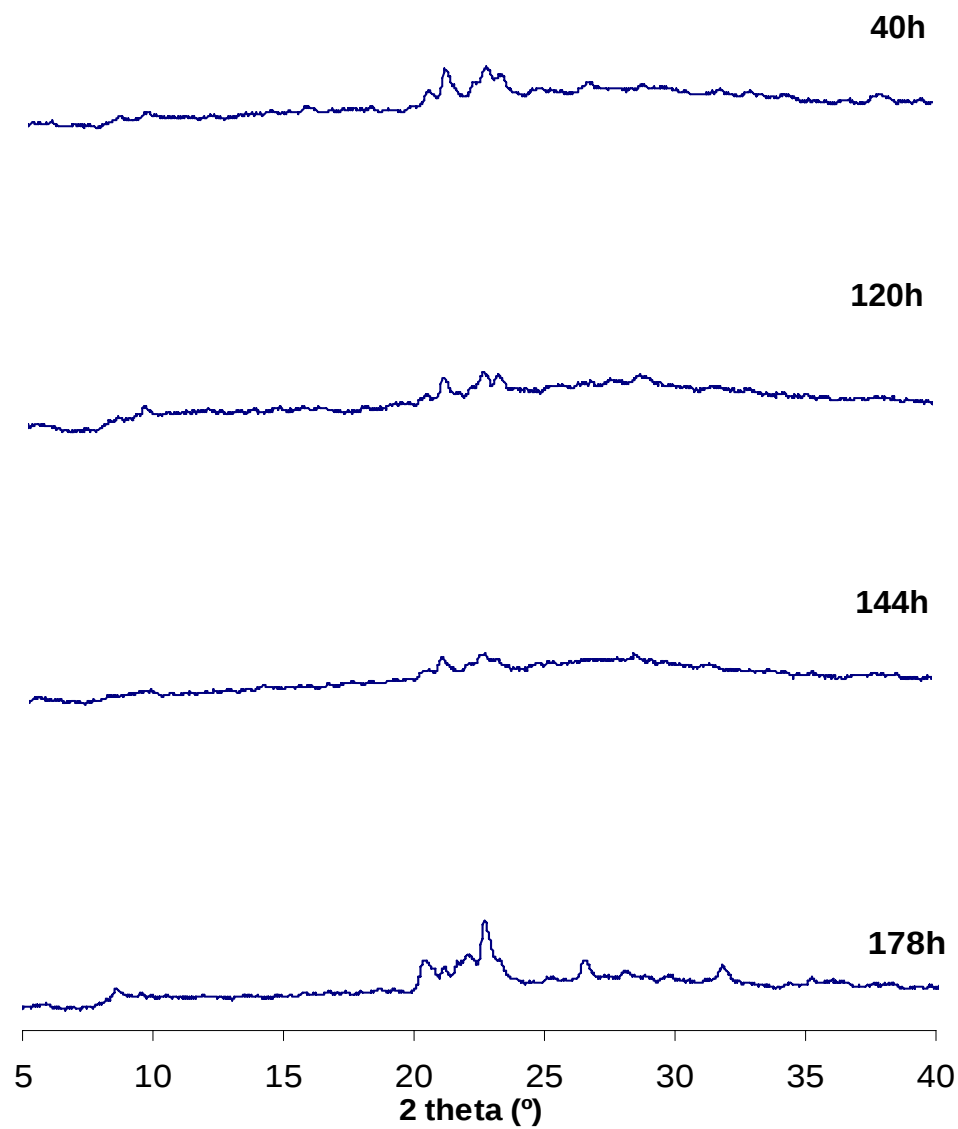


Figura 24. Patrón DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis III a las 40, 120, 144 y 178 horas de cristalización.

Tal como lo reporta la autora [18] la formación de SAPO-11 y SAPO-31 a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico se encuentran en un rango muy estrecho ya que a partir de un mismo gel se pueden encontrar ambas fases en distintas proporciones, siendo el tiempo de cristalización el factor más influyente en la formación de las mismas. Es por esto, que en esta síntesis se tomó en consideración los ángulos característicos de ambas fases para establecer la fase predominante a diferentes tiempos de cristalización.

En los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis III, se puede observar que a partir de las 40 horas de cristalización el sólido se redisuelve para formar principalmente una fase amorfa ya que no se observa ninguna línea característica en el patrón. Sin embargo, a las 178 horas de cristalización aparecen nuevamente picos con la misma tendencia obtenida a bajos tiempos de cristalización, asociados a la presencia de SAPO-11, SAPO-31 y Tridimita. En la Figura 25 se muestra el patrón de DRX del SAPO-11 178h III ampliado.

Los sólidos que presentaron un patrón de DRX de SAPO-11 fueron los obtenidos a las 16, 20 y 24 horas de cristalización, siendo este último el de mayor cristalinidad de la síntesis. Es necesario destacar, que la cristalinidad de los sólidos fue estimada utilizando como referencia el SAPO-11 12h de la síntesis típica (I). En las Figuras 26 a 28 se muestran con más detalle los patrones de DRX de estos sólidos.

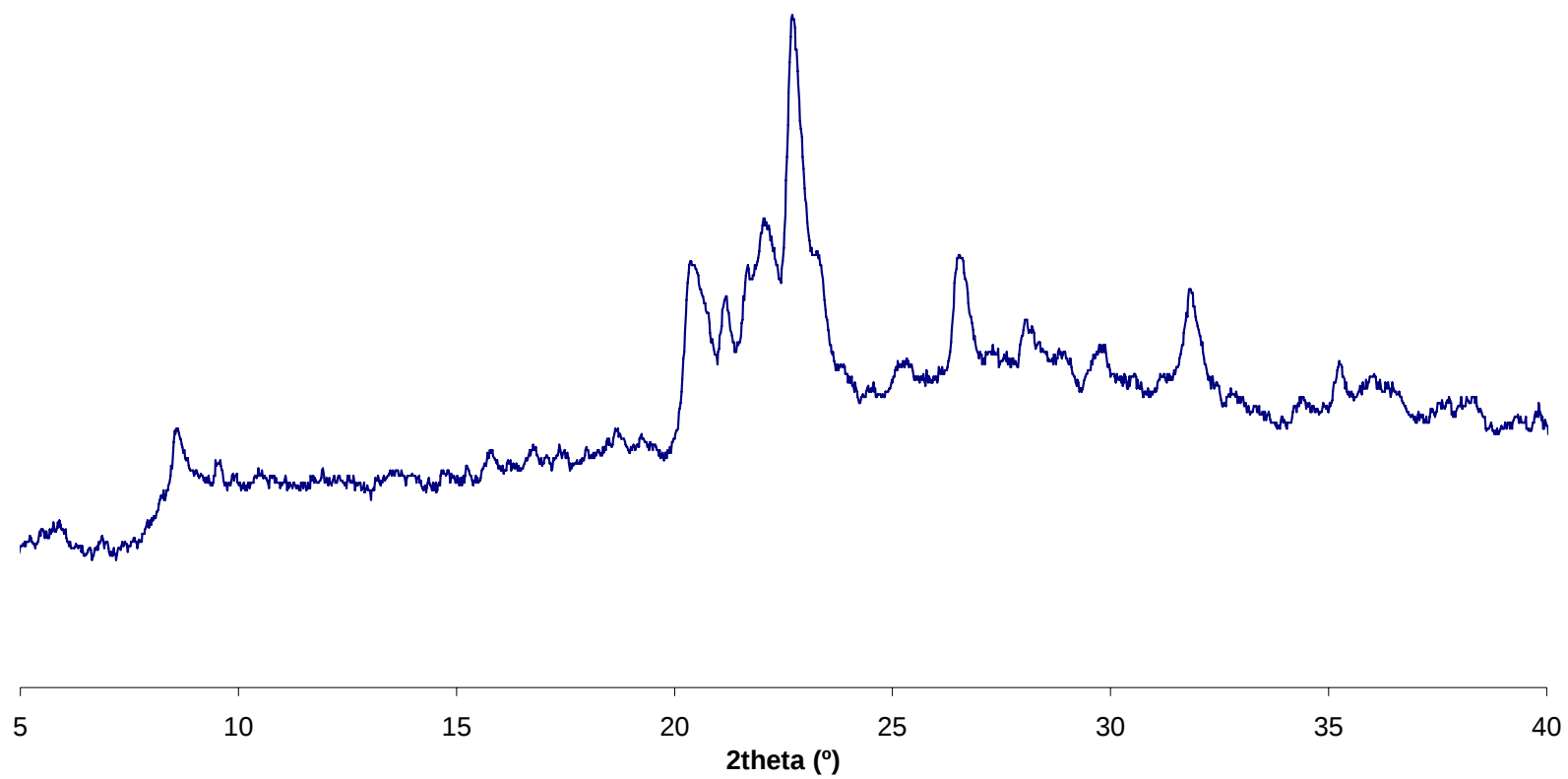


Figura 25. Patrón de DRX del SAPO-11 178h III.

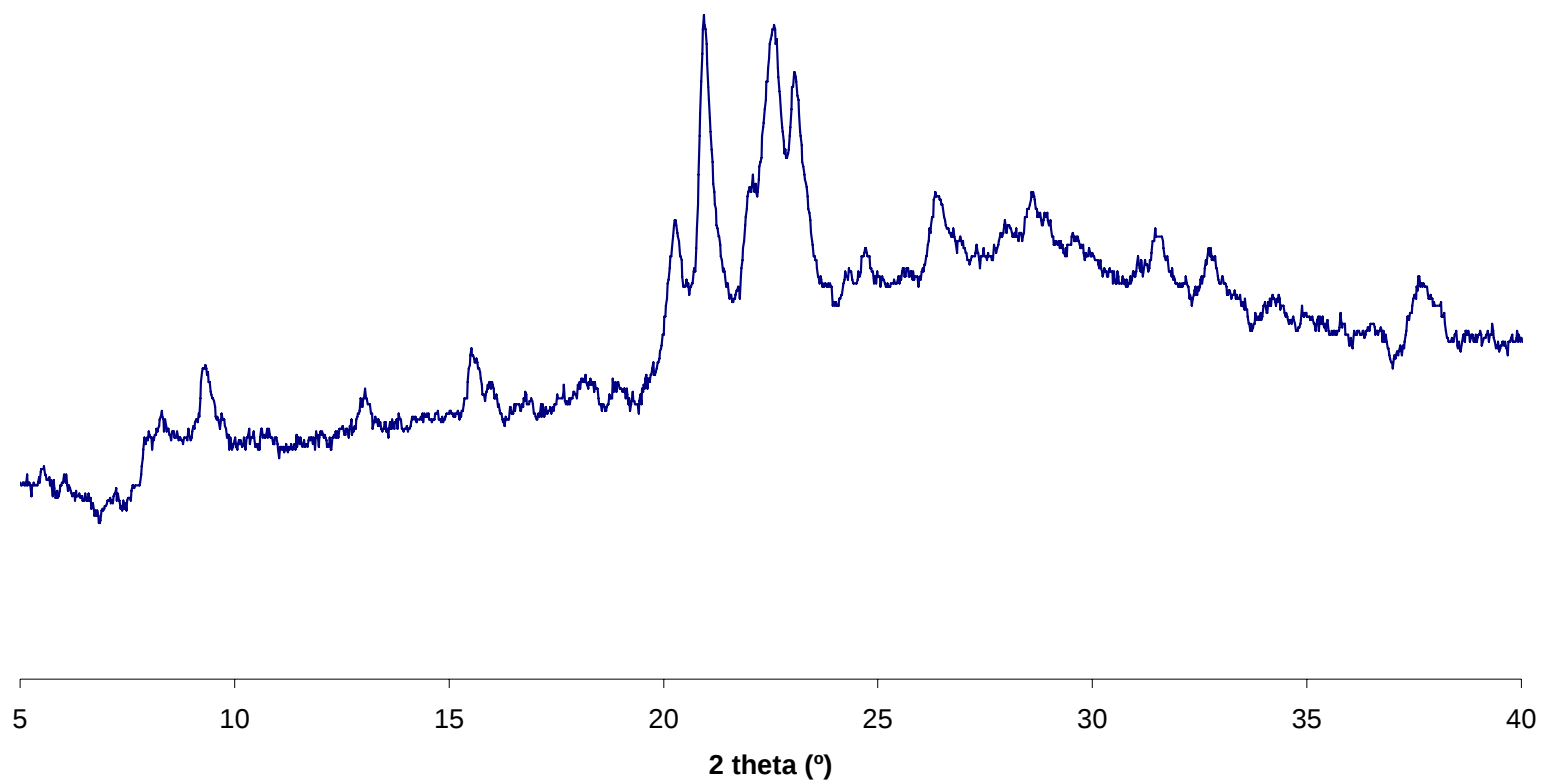


Figura 26. Patrón DRX del SAPO-11 16h III.

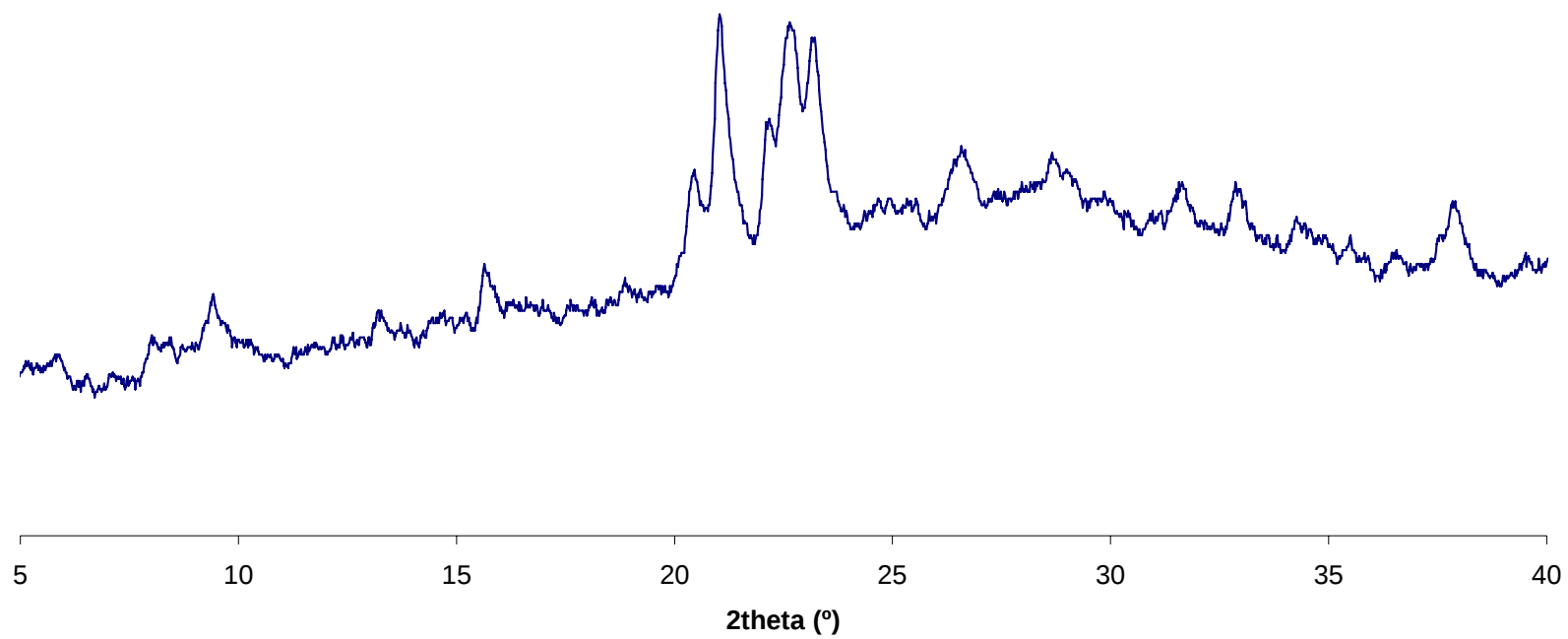


Figura 27. Patrón DRX del SAPO-11 20h III.

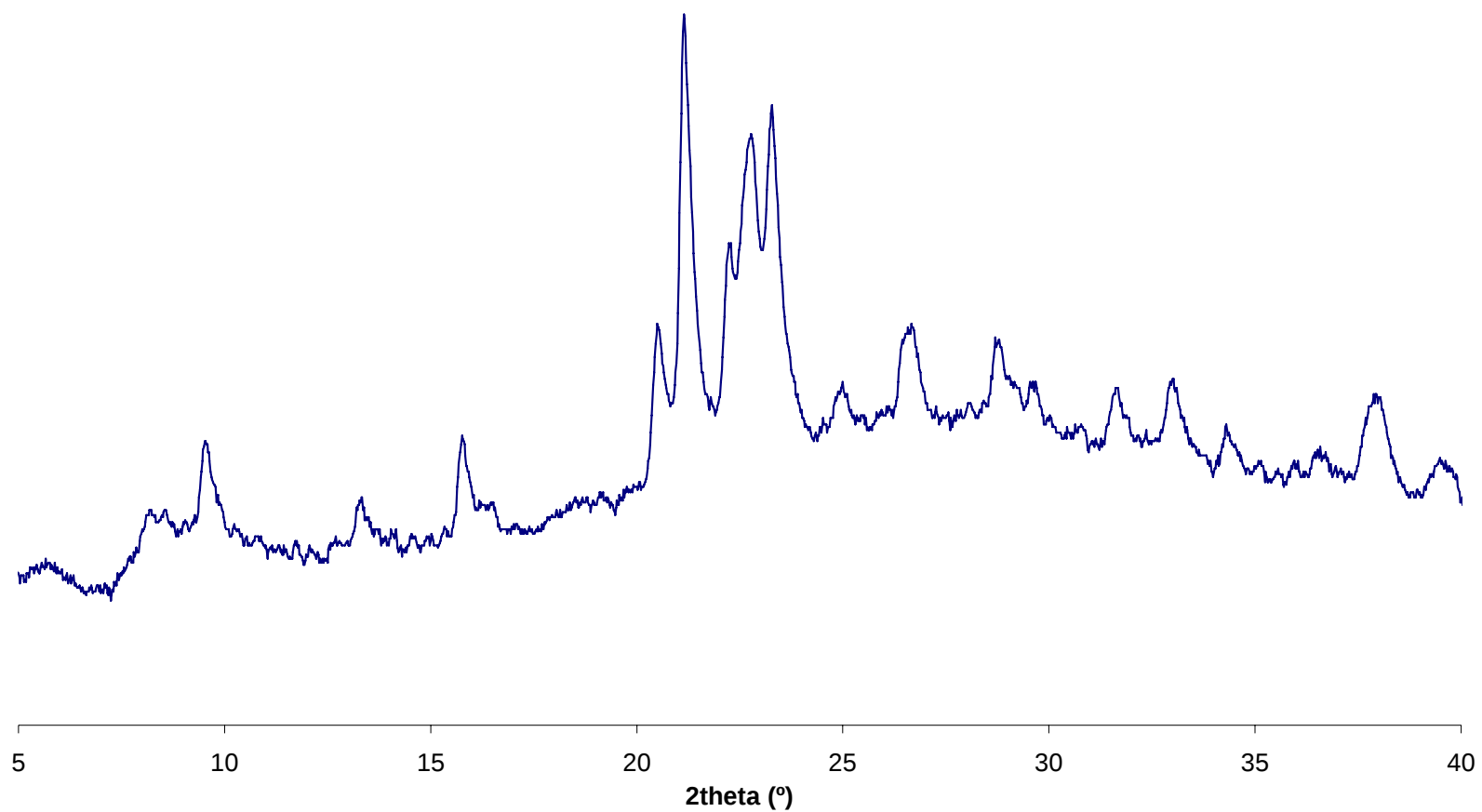


Figura 28. Patrón DRX del SAPO-11 24h III.

Con base en los patrones de difracción de rayos X, se obtuvo la distribución de las fases presentes en el gel sintetizado, evidenciándose una mayor presencia de SAPO-11 durante todo el rango de cristalización, sin embargo, se aprecia que a mayores tiempo de cristalización (superior a las 40h) existe una mayor presencia del SAPO-31, obteniéndose reproducibilidad de los resultados obtenidos en trabajos previos. [18]

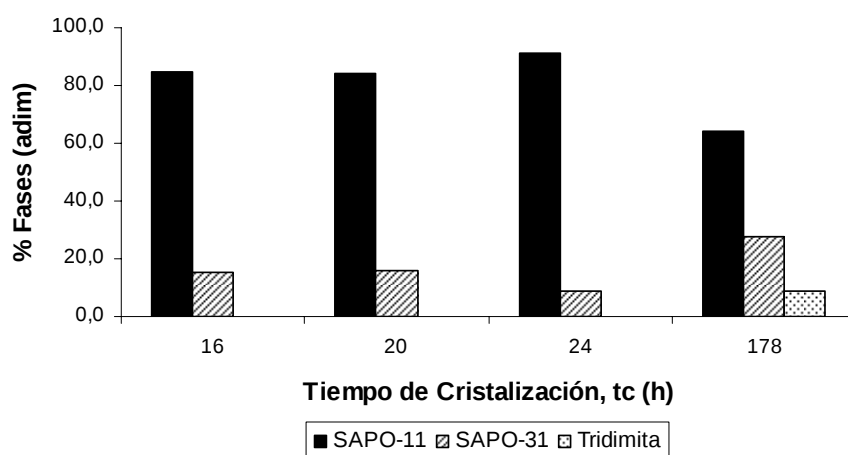


Figura 29. Distribución de fases en la Síntesis III del SAPO-11

De igual manera, se determinó el porcentaje de cristalinidad de los sólidos con relación al SAPO-11, los cuales se exponen en la Figura 30. En la misma, se puede observar como la cristalinidad del sólido se incrementa a bajos tiempo de cristalización hasta alcanzar un máximo y luego decrece a medida que aumenta el mismo, es decir, se obtuvieron sólidos más cristalinos en menores tiempos de cristalización.

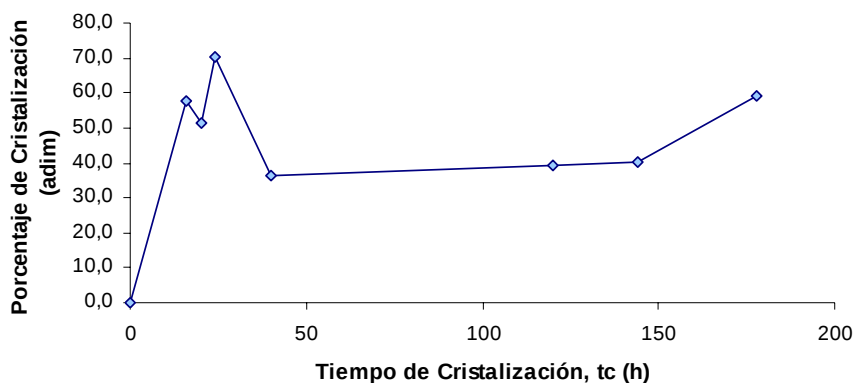


Figura 30. Porcentaje de Cristalinidad en la Síntesis III del SAPO-11

1.4.- Síntesis IV.

La síntesis del SAPO-11 IV se llevó a cabo siguiendo los pasos realizados por Rodríguez [18] disminuyendo el tiempo de agitación y tiempo de cristalización, manteniendo igual la composición del gel de partida y la temperatura de cristalización con la finalidad de reproducir el resultado obtenido en la síntesis III a menores tiempos de cristalización. Dichos sólidos fueron analizados únicamente mediante la transformación del 1-buteno, obteniéndose que las variaciones realizadas influyen en la actividad catalítica del sólido, en comparación con los resultados obtenidos en las síntesis anteriores, tal como lo indican los resultados catalíticos presentados más adelante.

1.5.- Síntesis V, VI y VII.

Luego de analizar los resultados arrojados por las diferentes pruebas de caracterización de los sólidos obtenidos en las síntesis I, II y III, se realizó las síntesis a mayor escala de los sólidos con las condiciones de síntesis más económicas y mejores resultados catalíticos, siendo estos los sólidos obtenidos a bajo tiempo de cristalización tanto de la síntesis típica como la de bajo contenido de agente orgánico (4h I y 16h III respectivamente). La producción a mayor escala se llevó a cabo en un reactor de 1 litro, incrementando en una proporción de 4 veces la cantidad del gel de partida utilizado en las síntesis I y III anteriormente realizadas.

La síntesis V se realizó con el objeto de reproducir a mayor escala el sólido obtenido a partir de un gel típico de síntesis con 4 horas de cristalización. Es necesario acotar, que se realizaron dos síntesis con bajo contenido de agente orgánico a 16 horas de cristalización variando la fuente de aluminio, una con Isopropóxido de aluminio (IPA) y otra con hidróxido de aluminio (síntesis VI y VII respectivamente).

En las Figuras 31, 32 y 33 se presentan los patrones de DRX correspondientes a las síntesis anteriormente citadas. En las mismas se aprecia que tanto el sólido sintetizado a partir de un gel típico de síntesis con 4 horas de cristalización, así como el sólido sintetizado a partir de un gel con bajo contenido de agente orgánico con 16 horas de cristalización empleando como fuente de aluminio el isopropóxido (SAPO-11 4V y SAPO-11 16VI respectivamente), poseen un patrón de DRX similar a los obtenidos en las síntesis I y III, obteniéndose la reproducibilidad de los resultados a una mayor escala. Sin embargo, llama la atención que el sólido con bajo contenido de agente orgánico sintetizado con Hidróxido de aluminio (SAPO-11 VII) presenta los picos característicos de la tridimita y no los del sólido de interés, teniendo así que la obtención del SAPO-11 a partir de las condiciones típicas, con un menor contenido de agente orgánico empleando como fuente de aluminio el hidróxido no es posible.

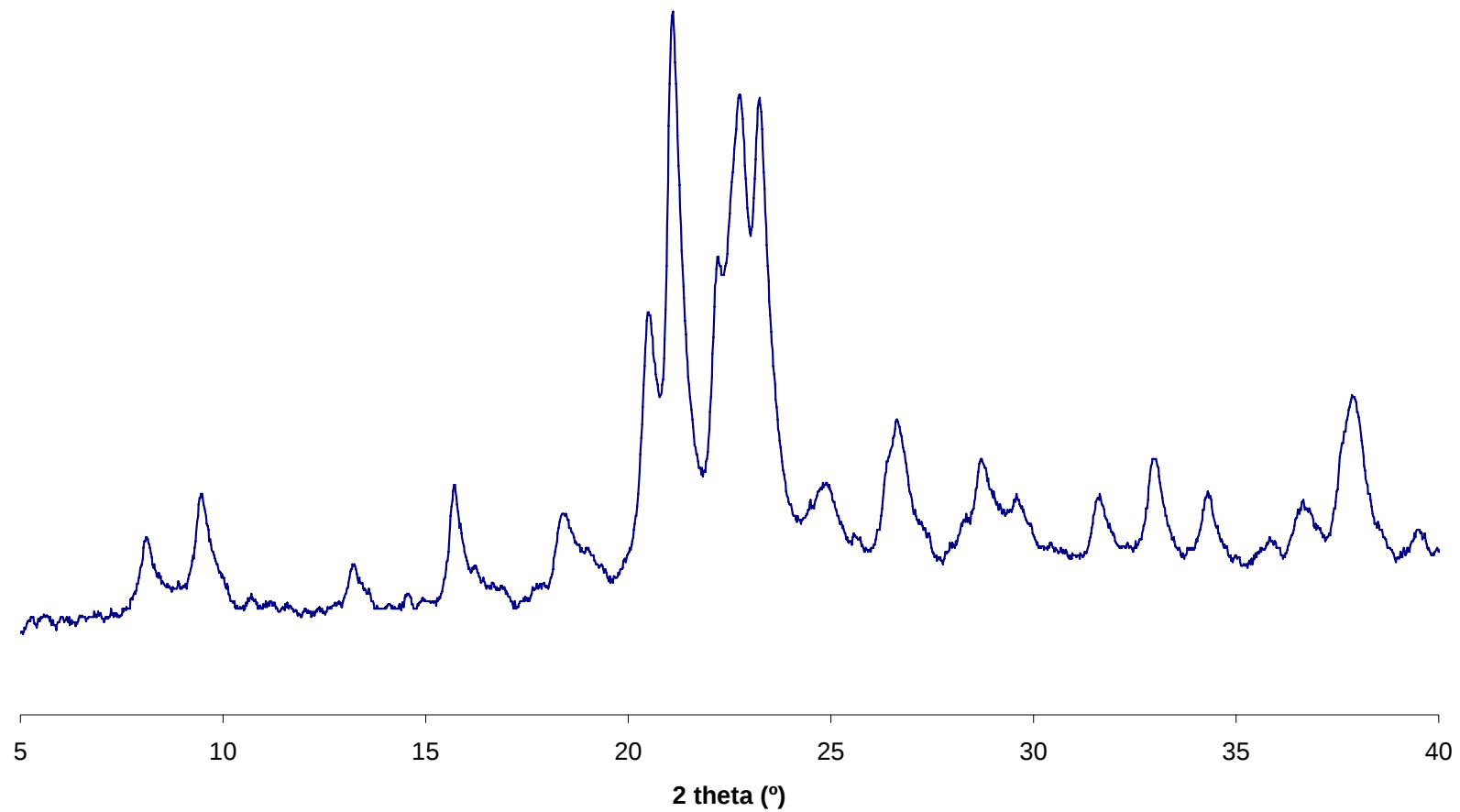


Figura 31. Patrón DRX del SAPO-11 4h V

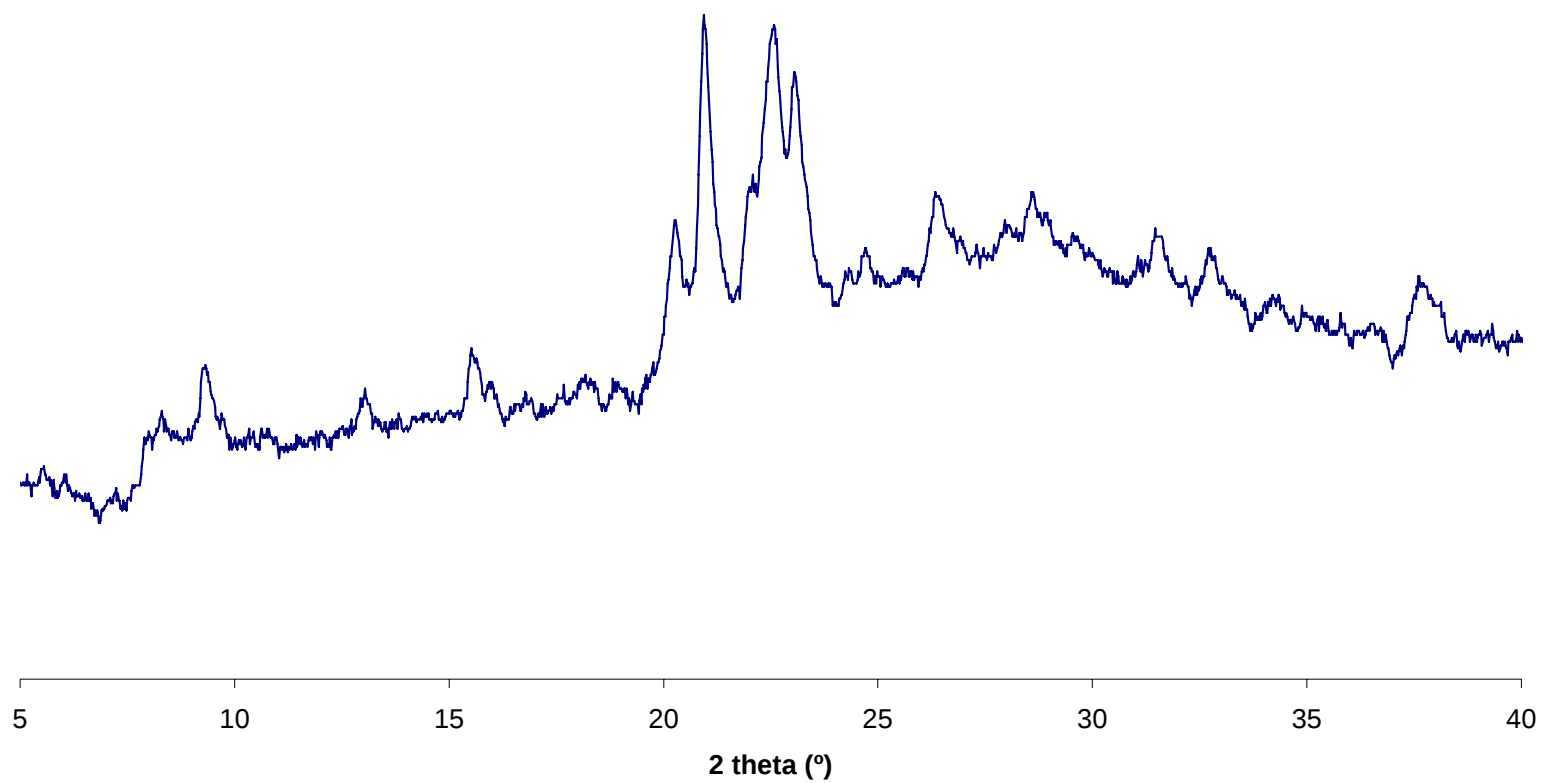


Figura 32. Patrón DRX del SAPO-11 16h VI

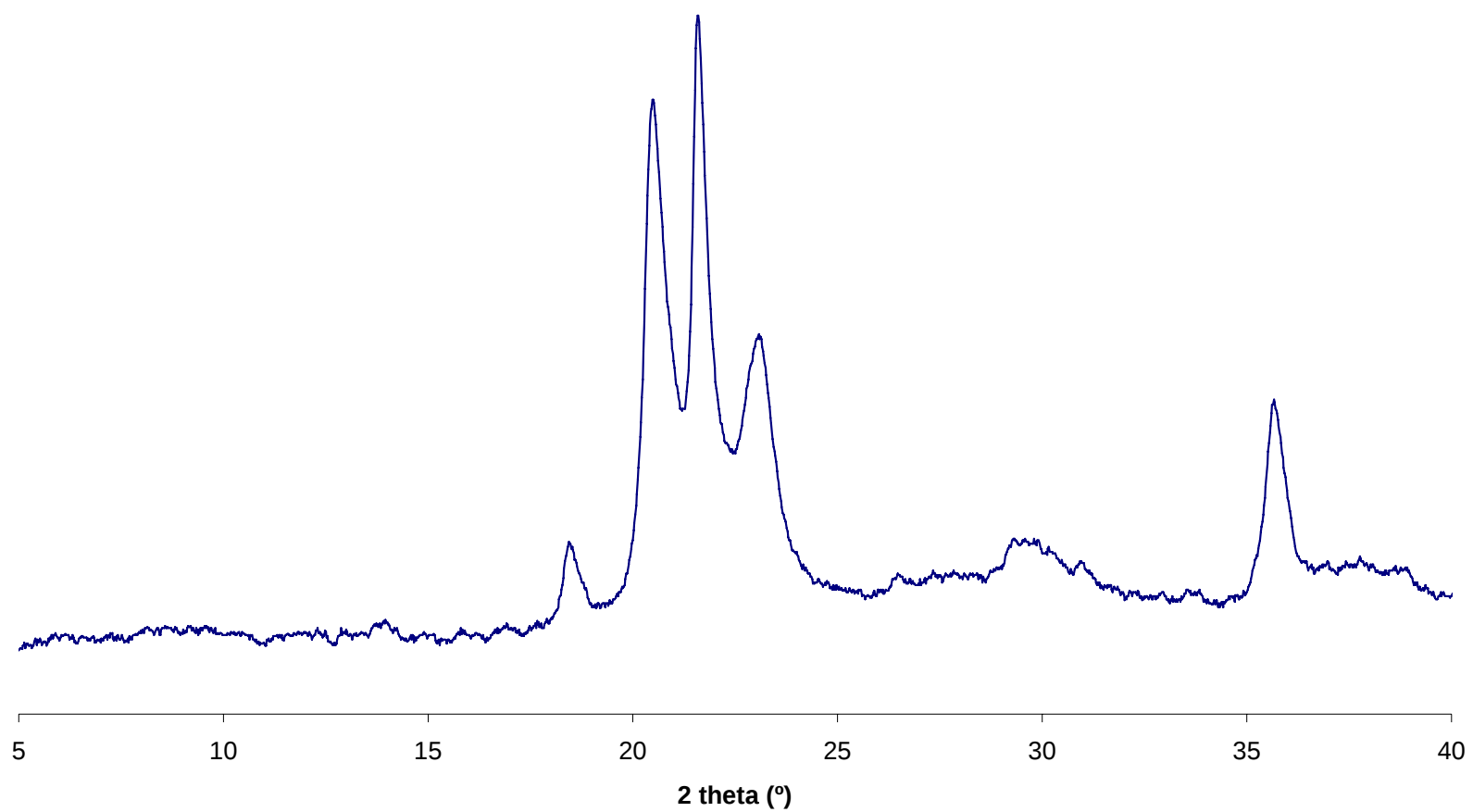


Figura 33. Patrón DRX del SAPO-11 16h VII

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.

Los sólidos sintetizados fueron calcinados en corriente de aire seco a fin de eliminar el agente orgánico y agua ocluidos en la estructura, para posteriormente ser caracterizados mediante diversas técnicas.

Análisis Químico y Área Superficial Específica:

En la Tabla 16 se muestran las principales características de los sólidos calcinados. La composición TO_2 fue calculada a partir de los resultados de análisis Químico obtenidos por absorción atómica y por EDX. Los valores porcentuales de los diferentes elementos (Al, Si, P) se muestran en el apéndice B.

Para los sólidos obtenidos en la síntesis I, con un gel de partida de composición TO_2 igual a $(\text{Al}_{0.465} \text{P}_{0.465} \text{Si}_{0.07})\text{O}_2$, se obtiene que el sólido formado a cero horas contiene menos silicio que el gel, y los resultados de análisis químico sugieren una incorporación progresiva del silicio en el sólido al aumentar el tiempo de cristalización. En cuanto al área superficial específica, se puede observar como a las cero horas la misma es de $5 \text{ m}^2/\text{gr}$ tendiendo a los valores típicos del SAPO-11 a medida que se incrementa el tiempo de cristalización.

Ahora bien, los sólidos obtenidos en la síntesis II presentan bajos valores de área superficial específica en comparación con los valores típicos del SAPO-11, siendo esto lo esperado ya que por DRX se determinó que la fase existente era la fase densa tridimita. Adicionalmente, se realizó análisis químico a estos sólidos con la finalidad de determinar la existencia de silicio en la estructura obteniéndose que efectivamente existe y en una proporción similar a la del gel de partida.

Tabla 16. Características de los sólidos calcinados.

Síntesis	Sólido	ASE (m ² /gr)	Composición TO ₂
I	SAPO-11 (0h I) *	5	(Al _{0.60} P _{0.36} Si _{0.03})O ₂
	SAPO-11 (4h I) *	175	(Al _{0.50} P _{0.45} Si _{0.05})O ₂
	SAPO-11 (12h I)**	171	(Al _{0.41} P _{0.52} Si _{0.07})O ₂
	SAPO-11 (24h I)**	208	(Al _{0.41} P _{0.53} Si _{0.06})O ₂
	SAPO-11 (48h I)	116	-
	SAPO-11 (72h I)	108	-
	SAPO-11 (94h I)	221	-
II	SAPO-11 (12h II)	15	-
	SAPO-11 (24h II) *	28	(Al _{0.49} P _{0.45} Si _{0.06})O ₂
III	SAPO-11 (0h III) *	10	(Al _{0.53} P _{0.45} Si _{0.03})O ₂
	SAPO-11 (16h III)**	124	(Al _{0.40} P _{0.56} Si _{0.04})O ₂
	SAPO-11 (20h III)	150	-
	SAPO-11 (24h III)**	121	(Al _{0.43} P _{0.53} Si _{0.04})O ₂

* Composición química determinada por absorción atómica.

** Composición química determinada por EDX.

En cuanto a la síntesis III, las áreas superficiales presentan la misma tendencia obtenida para la síntesis I. El sólido obtenido a las cero horas de cristalización presenta un área superficial específica de 10m²/gr, la cual aumenta a hasta llegar a valores cercanos a los del sólido de interés.

La composición TO₂ del gel de partida correspondiente a los sólidos obtenidos en la síntesis III es (Al_{0.46} P_{0.51} Si_{0.03})O₂, el análisis químico demuestra el mismo comportamiento de incorporación de silicio que el dado en la síntesis I. De igual manera, se observa que la cantidad de aluminio, fósforo y silicio de los sólidos se mantiene en el mismo orden de magnitud y proporción a la composición TO₂ del gel de partida.

Es necesario destacar que el análisis químico de dichas muestras se realizaron por técnicas diferentes, asociando así la diferencia composicional de los sólidos de una misma síntesis a la técnica empleada en el análisis de los mismos.

 Microscopía Electrónica:

En la Figura 34 se muestra la morfología de algunos sólidos SAPO-11 seleccionadas de la síntesis típica (síntesis I) y de la síntesis de bajo contenido de agente orgánico (síntesis III). En la misma no se encuentra definida la estructura ortorrómbica del sólido, sin embargo la morfología de los mismos es similar a la reportada en otros trabajos [1, 14]. De igual manera es necesario destacar que se evidencian agregados esféricos con pequeños cristalitos en los cuatro sólidos estudiados.

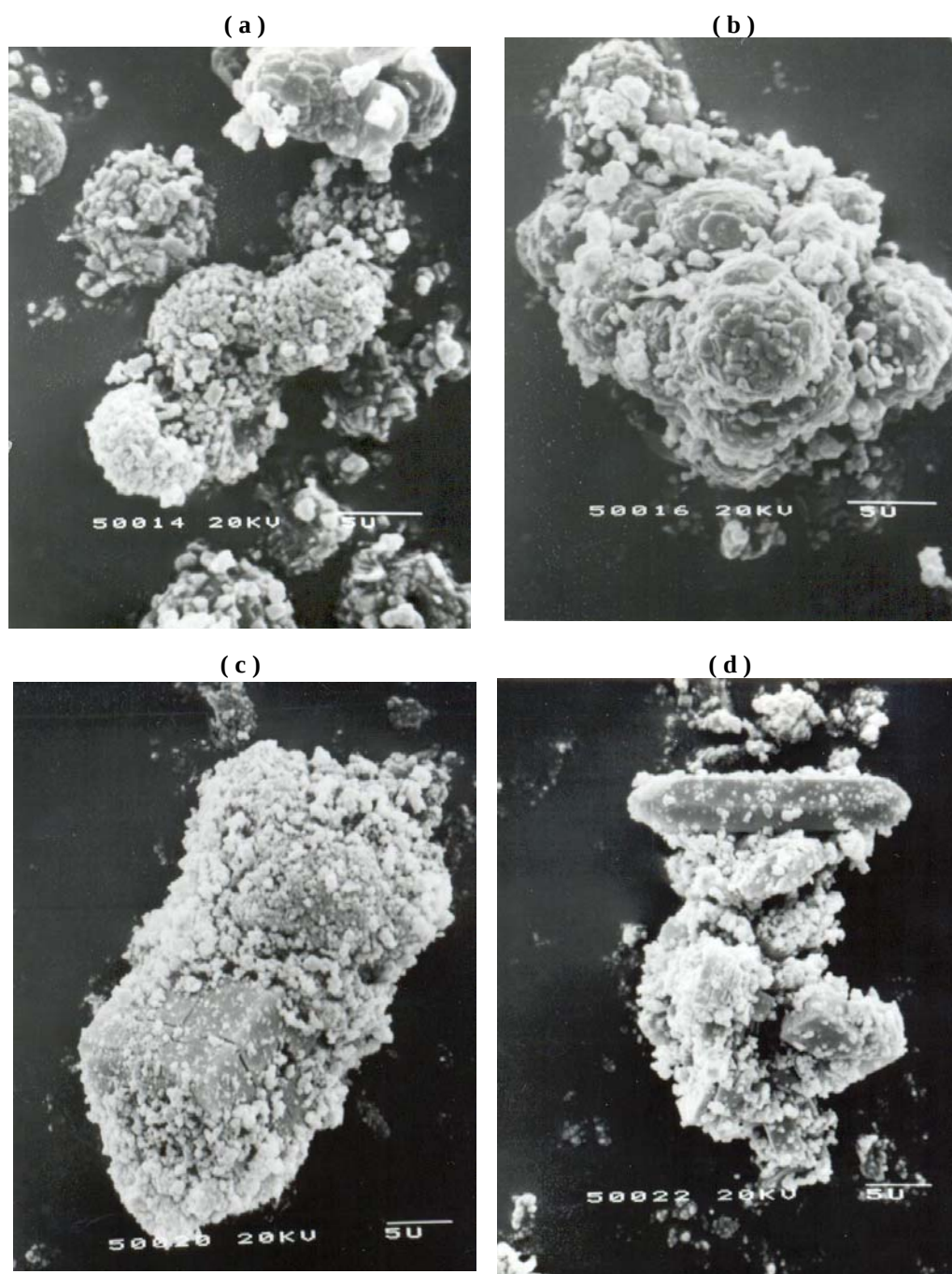


Figura 34. Morfología de los sólidos SAPO-11.
(a) SAPO-11 (12h I), (b) SAPO-11 (24h I),
(c) SAPO-11 (16h III), (d) SAPO-11 (24h III).

 Análisis Termogravimétrico:

Se realizó un análisis termogravimétrico (bajo corriente de aire) a algunos sólidos obtenidos en la síntesis típica (síntesis I) y en la síntesis con bajo contenido de agente orgánico (síntesis III). Este análisis fue realizado a fin de estimar el contenido de amina retenido en estos sólidos.

Los termogramas presentados en las figuras 35 y 36 corresponden a los sólidos de la síntesis I. La primera pérdida de peso hasta aproximadamente 100°C se consideró debida al agua ocluida en el sólido; la segunda pérdida con un máximo alrededor de 240°C se tomó como ocasionada por la liberación del agente orgánico ocluido en la estructura.

En el caso del SAPO-11 0h I, la primera pérdida de peso es aproximadamente del 6% y la segunda de 25% p/p atribuida al agente templante. Este porcentaje es muy cercano al introducido en el gel de síntesis. Esto sugiere que inicialmente la amina puede quedar atrapada dentro del sólido. A medida que se incrementa el tiempo de cristalización la segunda pérdida de peso en las muestras es menor, cercana al 16% p/p. Esto implica que aproximadamente un 12% del agente orgánico empleado en el gel se pierde en el lavado del sólido obtenido, reafirmando así que la cantidad de amina necesaria para la formación del sólido debe ser menor que la empleada en el gel de partida.

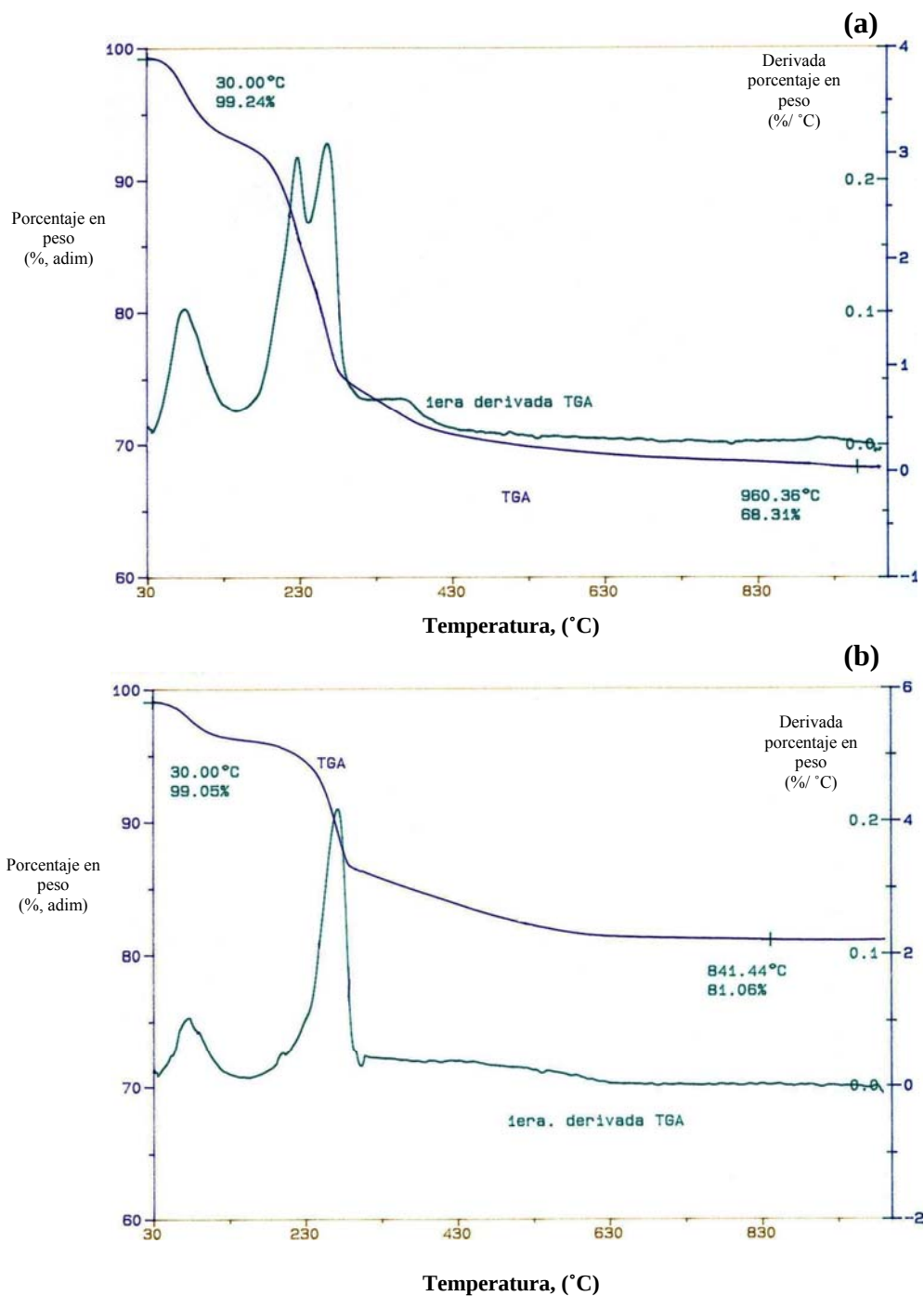


Figura 35. Termogramas del SAPO-11 Síntesis I
(a) a las 0h y (b) 4 h de cristalización.

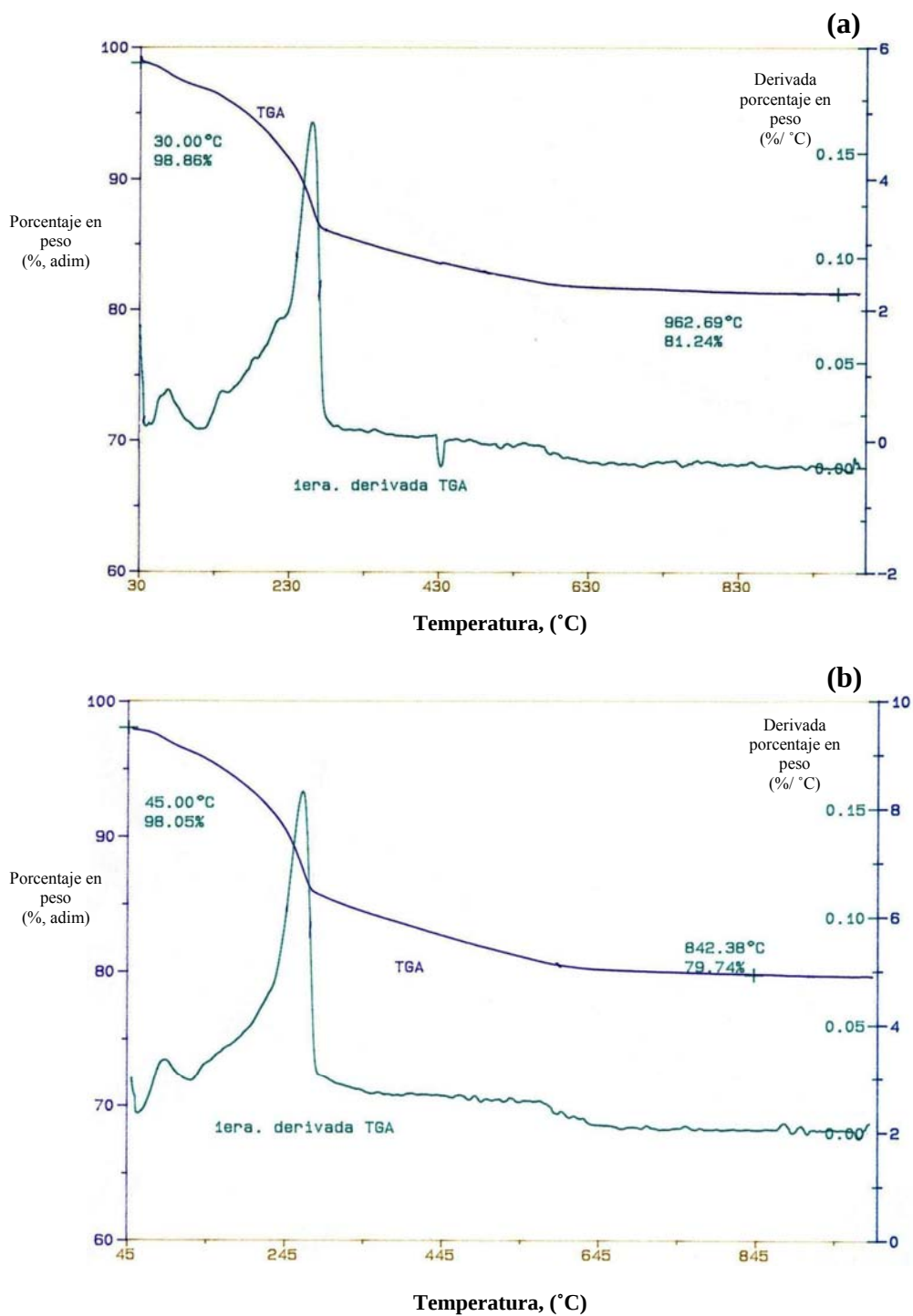


Figura 36. Termogramas del SAPO-11 Síntesis I
(a) a las 12h y (b) 24 h de cristalización.

En las Figuras 37 y 38, se muestran los termogramas de los sólidos obtenidos en diferentes tiempos de cristalización a partir de un gel con bajo contenido de agente orgánico. Para la muestra de cero horas la pérdida se ubica en un 39% p/p asociado al contenido de amina y agua en un rango de temperatura de 30 a 846°C. En el rango de 30 a 150°C la pérdida observada es del 16% correspondiente al agua y la segunda pérdida entre los 150 y los 846°C es del orden de 23% ya que el contenido de DPA en el gel de partida es del 11% p/p, es posible que ésta segunda pérdida de peso pueda estar asociada a una cantidad de agua que se encuentra ocluida junto al agente templante dentro del sólido, explicándose así el mayor porcentaje de pérdida de peso presente en el sólido con respecto a la amina introducida en el gel.

Para los sólidos de mayor tiempo de cristalización, se tiene una pérdida promedio de peso del 16% p/p, en un rango de temperatura ubicado entre los 30 y 840°C aproximadamente. Es necesario destacar, que la pérdida correspondiente a la amina, al igual que la muestra de cero horas, se encuentra por encima del porcentaje de agente templante ocluido teóricamente en el sólido, asociando nuevamente esta pérdida al agua ocluida junto al agente templante en el sólido. Como se puede observar en los termogramas de las Figuras 37 y 38, para los sólidos de la síntesis III con bajo contenido de agente orgánico, es difícil diferenciar las pérdidas de peso debidas al agua y al agente orgánico, por lo cual induce a pensar en que estas dos especies están combinadas dentro del sólido.

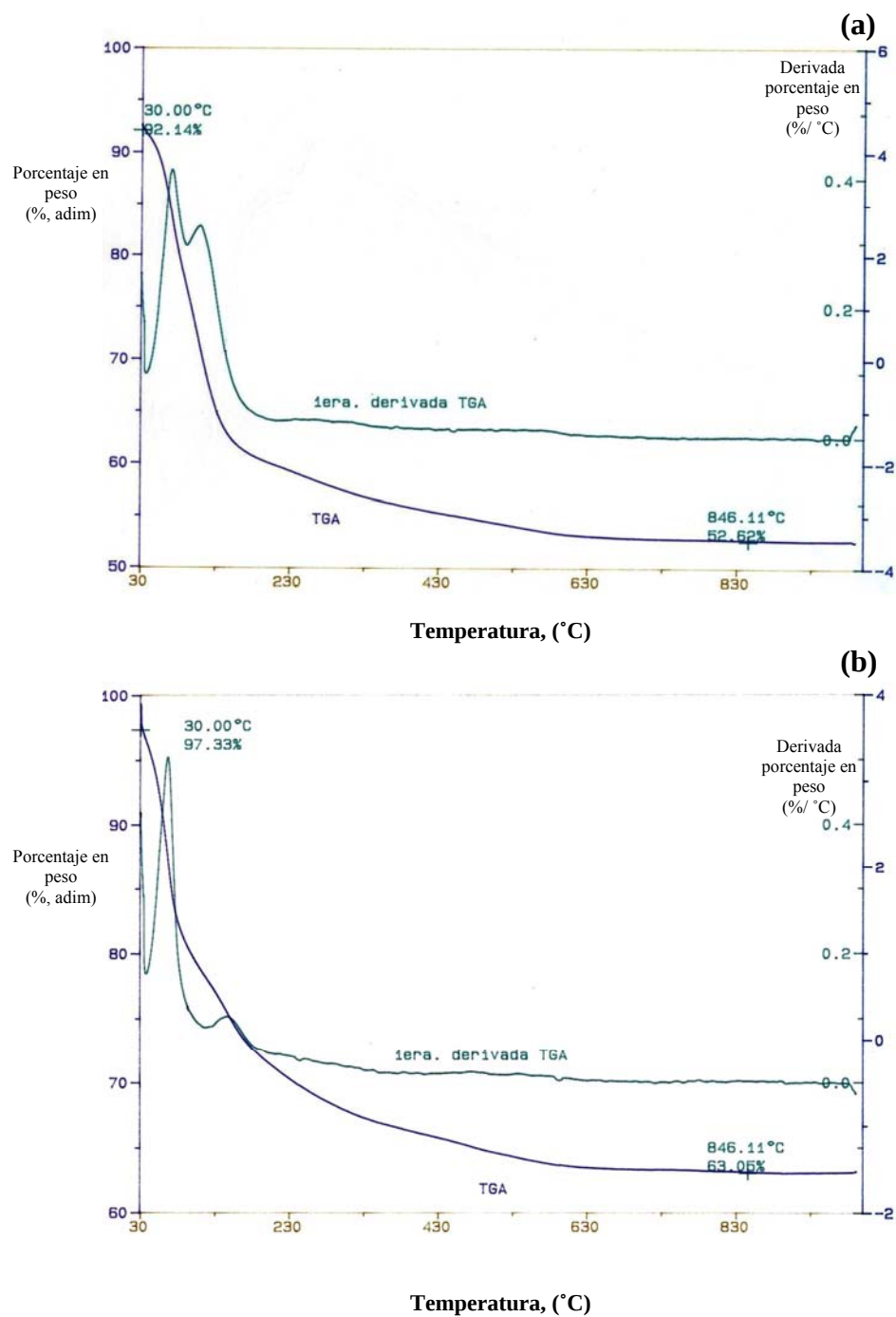


Figura 37. Termogramas del SAPO-11 Síntesis III
(a) a las 0h (b) y a las 16h de cristalización.

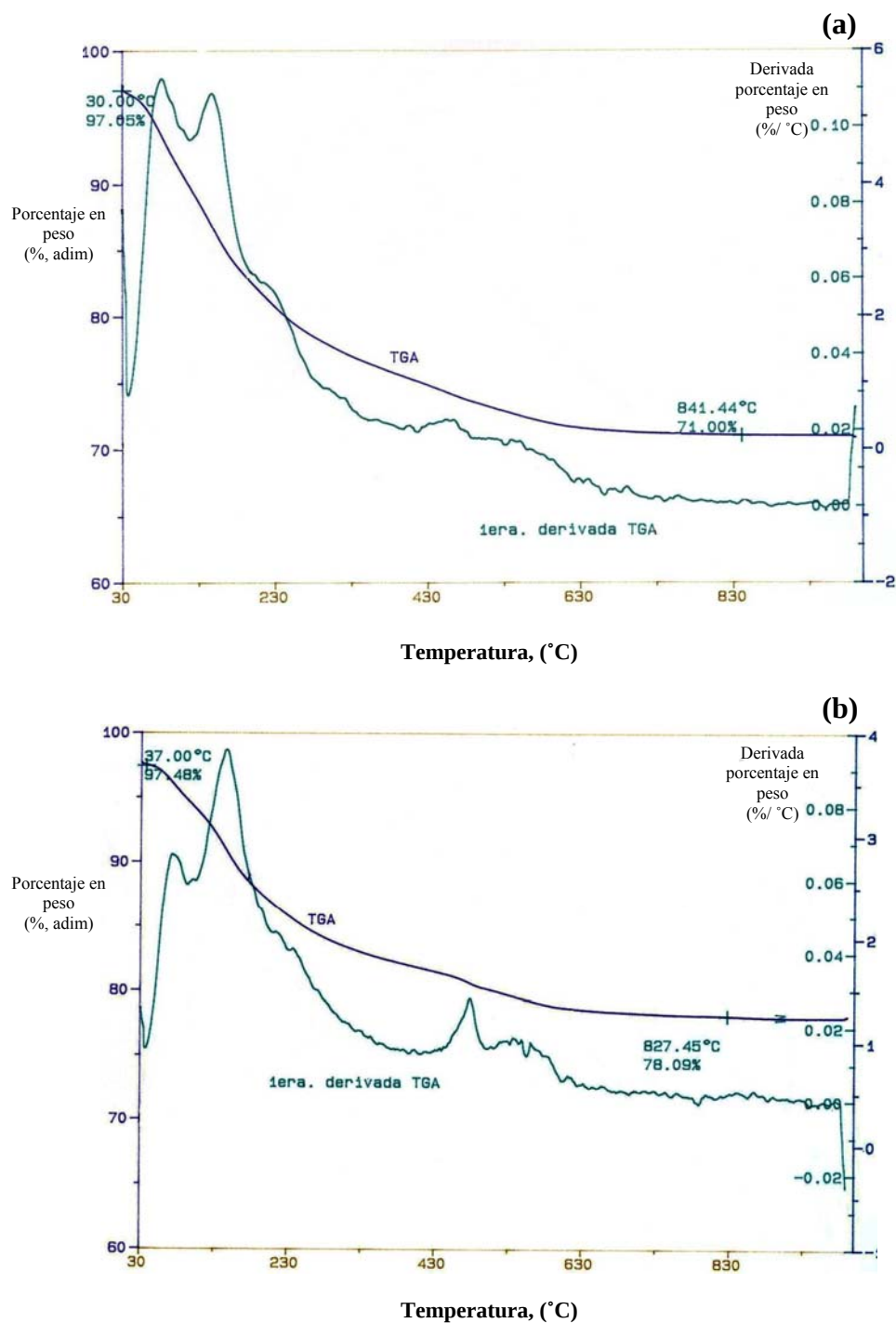


Figura 38. Termogramas del SAPO-11 Síntesis III
(a) a las 20h y (b) a las 24h de cristalización.

Seguidamente en la Figura 39 se presentan los termogramas correspondientes a la Síntesis V, realizada a partir de las condiciones típicas con un tiempo de cristalización de 4 horas. Como se puede observar en la figura (a), el comportamiento del sólido con agente orgánico ocluido durante la prueba de TGA es similar al sintetizado a menor escala (síntesis I) presentando una pérdida del 12% p/p, teniendo así que aproximadamente un 16% de la amina utilizada en el gel de partida se pierde en el lavado del sólido. Ahora bien, en la figura b, se muestra la variación de masa del sólido después de calcinado, en el mismo se observa una pérdida del 14% p/p correspondiente a la cantidad de agua en el sólido, tal como se esperaba no se encontró una pérdida de peso asociada a la cantidad de agente orgánico, ya que en la calcinación realizada se retira todo el agente ocluido, afirmando así que el programa de calcinación empleado es satisfactorio dado que permite eliminar toda la amina.

De igual manera, en la Figura 40 se muestra la pérdida de peso evidenciada en el sólido obtenido con bajo contenido de agente orgánico a las 16 horas de cristalización en la síntesis VI. Este al igual que el SAPO-11 16h III, presenta una pérdida de masa asociada al contenido de amina del 16 % p/p aproximadamente, reiterando que la cantidad de agente templante ocluido en el sólido se encuentra por encima de lo introducido en el gel. Es por ello, que así como en la síntesis III, dicho porcentaje debe estar asociado al contenido de agente orgánico y parte de agua ocluidos dentro del sólido.

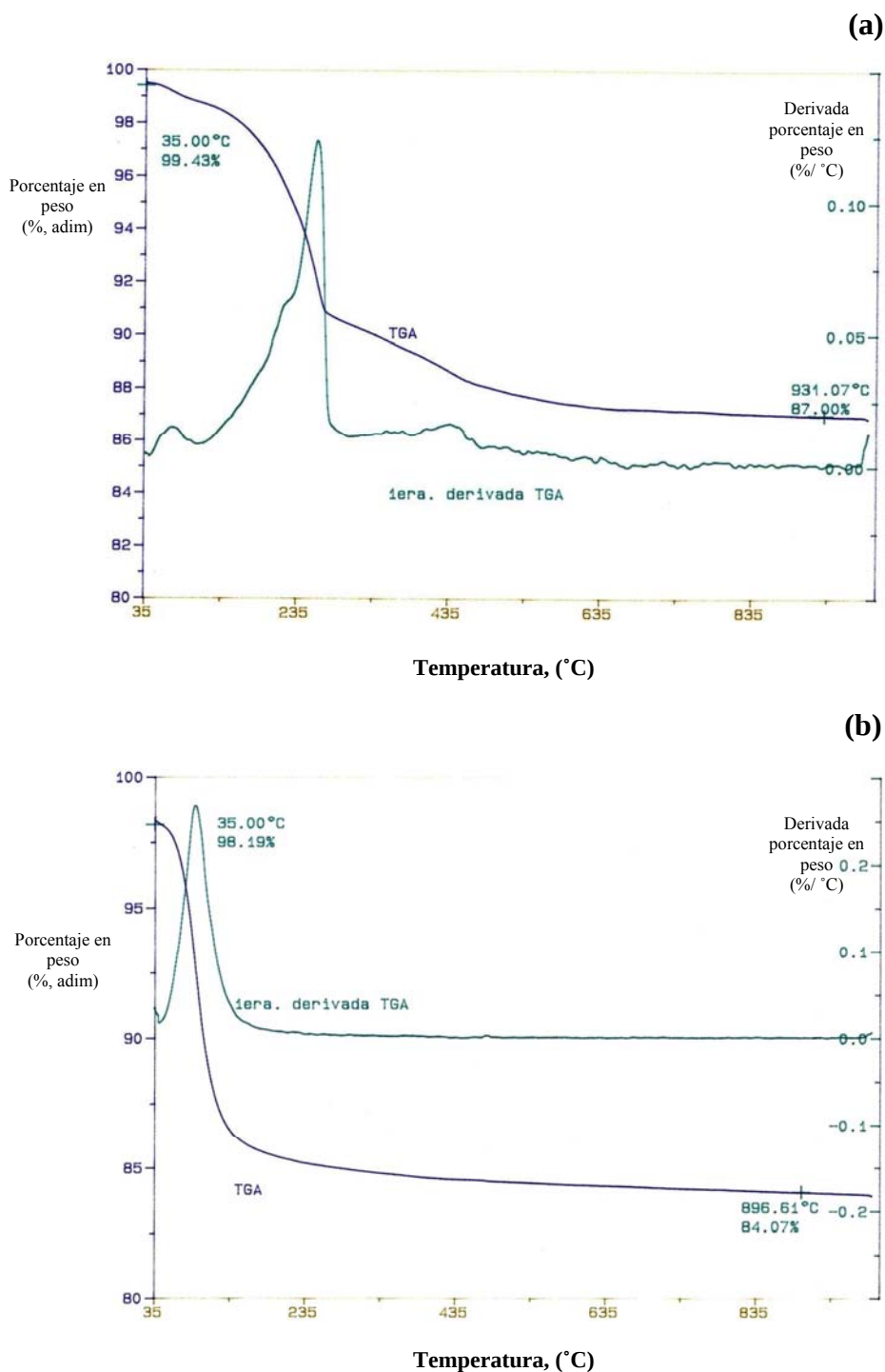


Figura 39. Termogramas del SAPO-11 síntesis a mayor escala a las 4h de cristalización

(a) Sólido sintetizado con agente orgánico ocluido

(b) Sólido calcinado, solo tiene agua.

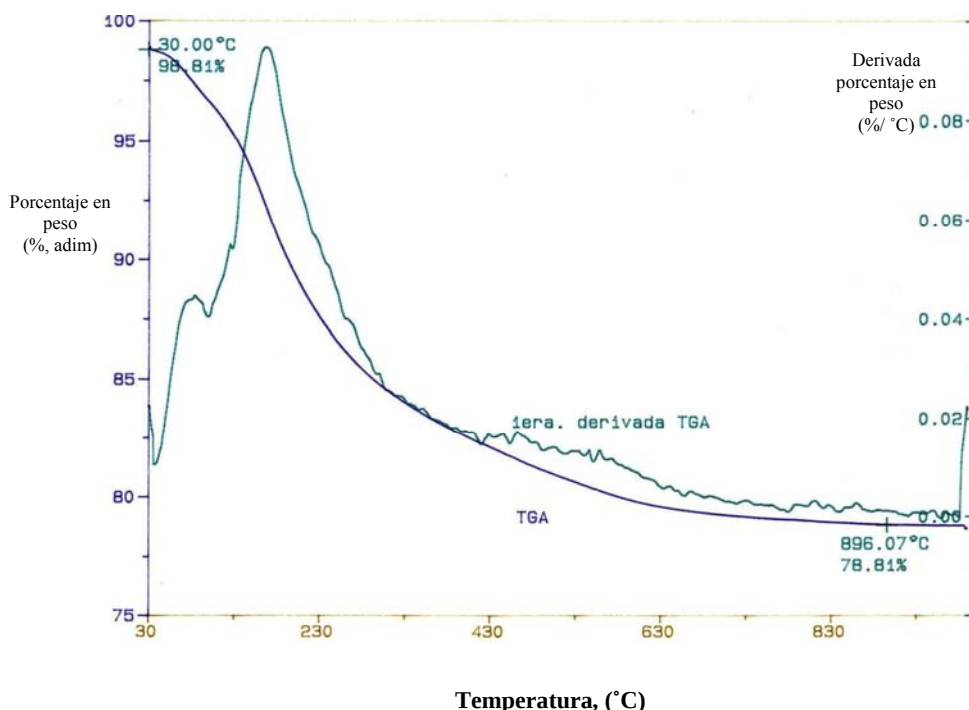


Figura 40. Termograma del SAPO-11 síntesis a mayor escala a las 16 horas de cristalización con bajo contenido de agente orgánico.

3. PRUEBA CATALÍTICA: TRANSFORMACIÓN DE 1-BUTENO.

Se realizó la transformación del 1-buteno a presión atmosférica y 400°C sobre varios sólidos obtenidos; utilizando una relación 4:1 de Nitrógeno y 1-buteno respectivamente, a una velocidad espacial promedio de 1.9 h^{-1} y con un peso aproximado de catalizador de 0.30 gramos. Los resultados durante la prueba catalítica se reflejarán en valores estimados de conversión del 1-buteno, selectividad y rendimiento del isobuteno sobre el sólido en estudio. Vale la pena acotar, que para estimar la conversión del 1-buteno, se considera que los productos de la isomerización de doble enlace, forman parte de la alimentación al reactor donde se lleva a cabo la prueba catalítica, ya que la misma se lleva a cabo muy rápido. [26]

La evaluación de las propiedades catalíticas de cada sólido se inició realizando la transformación del 1-buteno sin la presencia de catalizador dentro del reactor de vidrio, obteniéndose los productos de la isomerización de doble enlace (cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-buteno), una baja conversión del 1-buteno y una alta selectividad hacia los productos menores de cuatro átomos de carbono.

3.1.- Pruebas con Sólidos de la Síntesis I.

En la Figura 41 se muestran la conversión del 1-buteno, selectividad y rendimiento del isobuteno sobre el SAPO-11 I a diferentes tiempos de cristalización. El sólido de 4 horas de cristalización presenta mayor conversión total del 1-buteno. Los sólidos obtenidos a 4, 12 y 24 horas de cristalización muestran una caída de la conversión con el tiempo de uso del catalizador comparable, mientras que el obtenido a 48 horas parece desactivarse más rápido. La selectividad a isobuteno es similar en todos los sólidos con un promedio de 90%. En cuanto al rendimiento a isobuteno, se tiene igual tendencia que la conversión, debido a la similitud en la selectividad de los sólidos. Recordando los resultados obtenidos en la caracterización de los sólidos, se tiene que el sólido SAPO-11 4h I no presenta fases diferentes a la de interés, mientras que los otros sólidos presentan alrededor de un 7%, de igual manera, el sólido SAPO-11 48h I presentó una baja cristalinidad y un área superficial menor en comparación con las obtenidas en el resto de la síntesis, estas características pueden estar asociadas a su comportamiento catalítico.

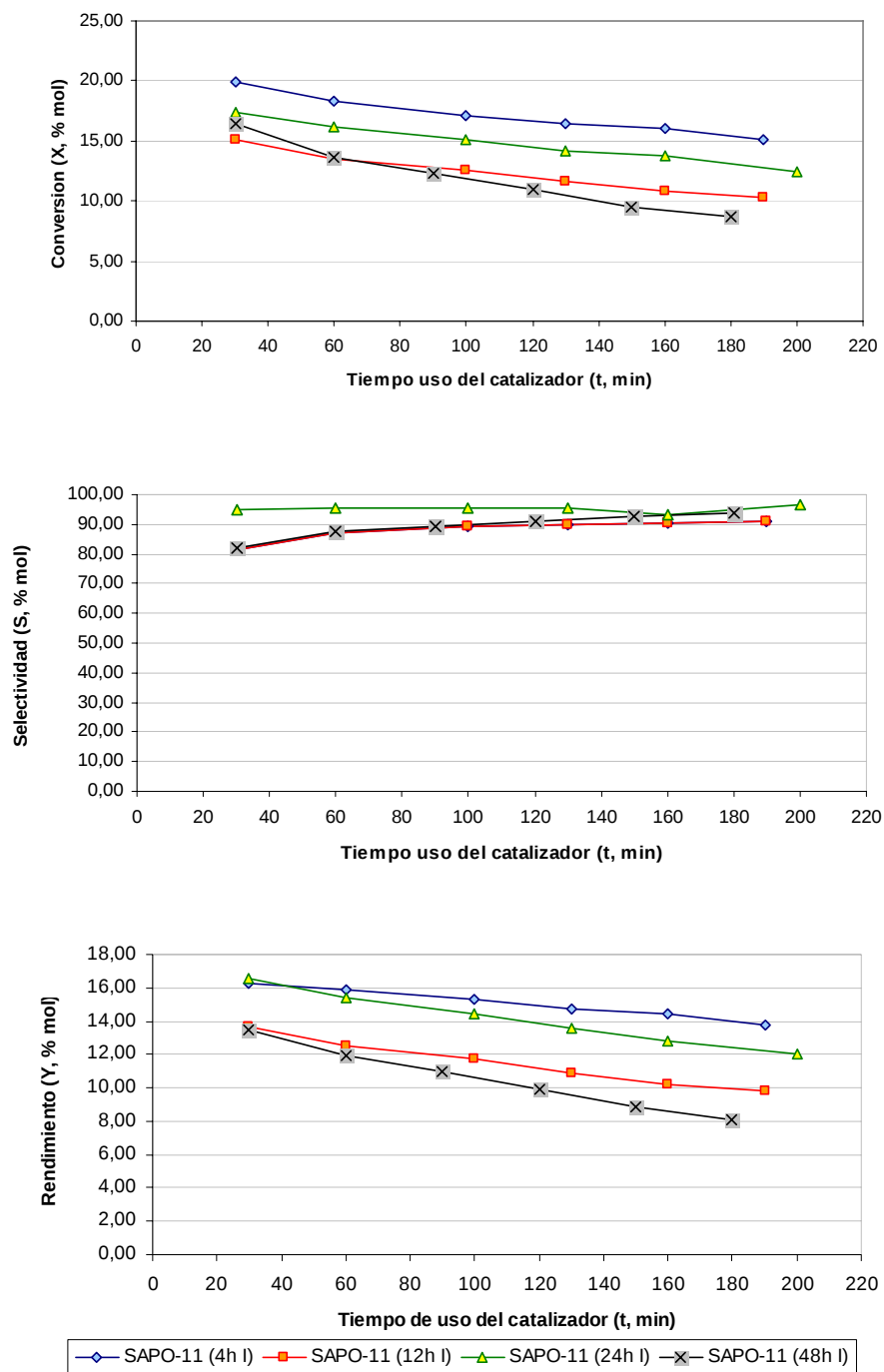


Figura 41. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 I, a diferentes tiempos de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K.

3.2.- Pruebas con Sólidos de la Síntesis II.

Como ya ha sido mostrado, los patrones de DRX de los sólidos indicaron que en la síntesis II se obtuvo una fase tridimita que contiene silicio de acuerdo a su análisis químico. La transformación de 1-buteno sobre el sólido obtenido a las 24 horas en la síntesis II se realizó a fin de verificar la posible actividad de la fase tridimita con silicio en la reacción. Los resultados de la prueba con este sólido muestran una baja conversión de 1-buteno con muy bajo rendimiento a iso-buteno lo que implica la poca actividad de la fase.

Luego se realizó la prueba con un sólido $\text{AlPO}_4\text{-11}$, esto se hizo para verificar que la estructura AEL sin silicio incorporado es muy poco activa para la formación de iso-buteno, tal como ha sido reportado en trabajos anteriores [25]. Los resultados de la prueba mostrados en la Figura 42, están de acuerdo con lo obtenido anteriormente; se obtuvo una conversión y rendimiento a 1-buteno muy bajo, comparable al obtenido con la tridimita con silicio de la síntesis II.

Es necesario destacar que el $\text{AlPO}_4\text{-11}$ es una estructura neutra, que no posee capacidad de intercambio catiónico y por ende carece de acidez Brönsted, teniendo así que los resultados obtenidos para éste son los esperados. No obstante, el SAPO-11 24h II debería presentar una actividad catalítica mayor, ya que posee en su estructura silicio el cual en teoría gracias a su incorporación promueve la formación de sitios ácidos, teniendo así, que el sólido obtenido a partir de las condiciones típicas con bajo contenido orgánico, identificado por la DRX como tridimita, a pesar de poseer silicio en su estructura carece de actividad catalítica para la transformación del 1-buteno, es decir, la actividad catalítica de un sólido no sólo se ve afectada por la cantidad de sitios ácidos que posee sino también por la estructura que el sólido presenta.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la transformación del 1-buteno tanto en el SAPO-11 24h II como en el $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

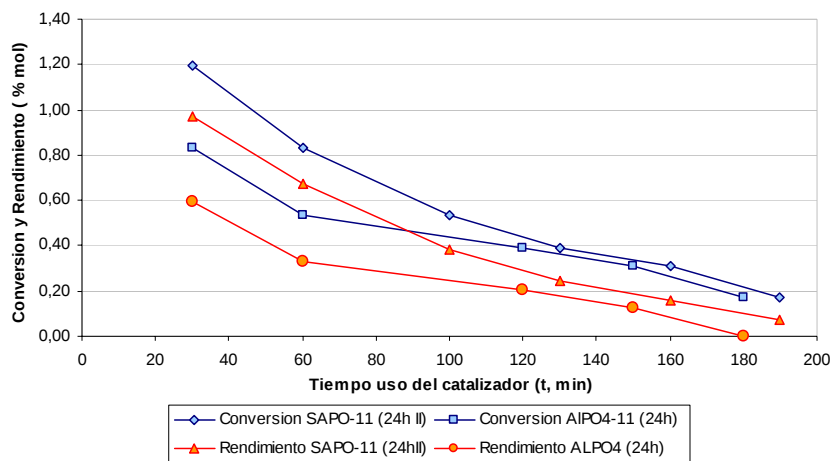


Figura 42. Conversión del 1-buteno y rendimiento a isobuteno en SAPO-11 II y AlPO₄-11, en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de 1.7h⁻¹ y a 673 K.

3.3.- Pruebas catalíticas con Sólidos de la Síntesis III.

En la Figura 43, se muestran los resultados obtenidos de la prueba catalítica para los sólidos de bajo contenido de agente orgánico obtenidos a diferentes tiempos de cristalización y de preparación del gel. Al igual que la síntesis I, el sólido con menor tiempo de cristalización (SAPO-11 16h III) tiene las mejores propiedades catalíticas, puesto que presenta la mayor conversión y rendimiento a isobuteno, de los sólidos sintetizados correspondientes a esta síntesis.

Los sólidos obtenidos a las 16, 20 y 24 horas de cristalización muestran una caída de la conversión en función al tiempo de uso del catalizador comparable, presentado una diferencia del 10% entre los sólidos obtenidos a las 16 y 20 horas respectivamente. Recordando la caracterización de los sólidos, se obtuvo que el SAPO-11 obtenido a las 20 horas de cristalización tiene una cristalinidad del 50% (estimada en función al SAPO-11 12h I mediante DRX), con un porcentaje de fases extrañas cercano al 15%, mostrando una actividad catalítica menor que la reportada

por el SAPO-11 16h III, el cual a pesar de poseer un porcentaje de fases extrañas similar muestra una mayor cristalinidad. De igual manera es necesario destacar, que este comportamiento se repite para los tres parámetros estudiados (conversión, selectividad y rendimiento).

El sólido SAPO-11 16h IV, se obtuvo a partir de un gel con bajo contenido de agente orgánico cuyo tiempo de agitación por fase fue de una hora, teniendo así, un tiempo total de preparación de 3 horas. Como se observa en la Figura 43, el sólido presenta una menor conversión y rendimiento que los sólidos con diferente tiempo de cristalización y 2 horas de agitación por fase, esto indica que el tiempo de agitación influye en la actividad catalítica del sólido. La poca actividad catalítica mostrada por el sólido sugiere que no se formó el sólido SAPO-11. De los sólidos evaluados con bajo contenido de agente orgánico, el SAPO-11 16h III presenta una conversión por el orden del 25%, con un rendimiento cercano al 23% y una selectividad promedio del 90%.

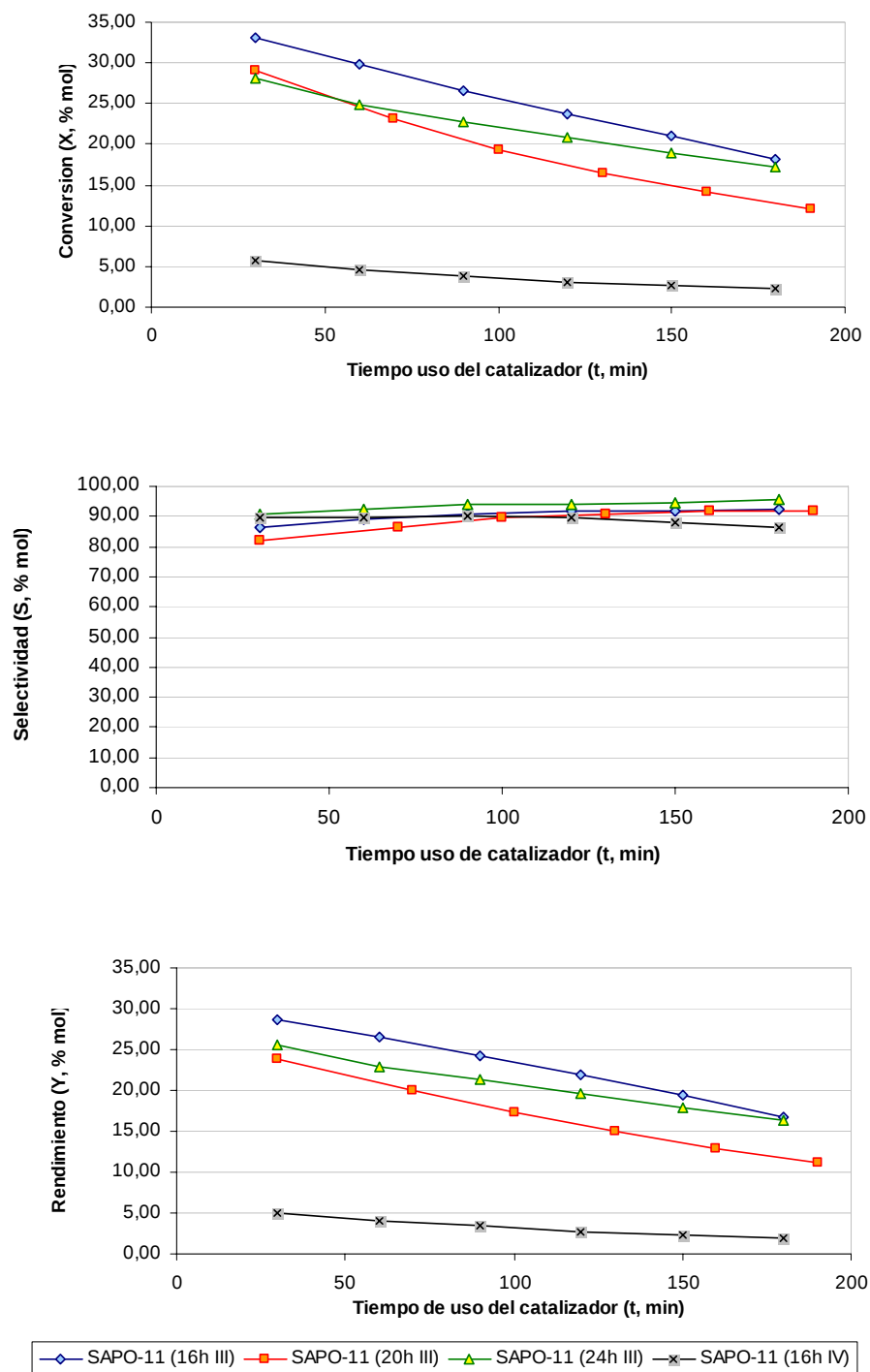


Figura 43. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 III, a diferentes tiempos de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K .

3.4.- Comparaciones de las Síntesis realizadas.

Para un mejor análisis de los sólidos sintetizados en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico, se realiza una serie de comparaciones entre las síntesis considerando el tiempo de cristalización y el contenido de agente orgánico.

En la Figura 44, se realiza la comparación de los mejores sólidos obtenidos de cada síntesis en función a su cristalinidad, pureza y actividad catalítica, siendo estos los de menor tiempo de cristalización (SAPO-11 4h I y SAPO-11 16h III).

Al analizar la conversión y el rendimiento, se puede observar que el sólido con bajo contenido de agente orgánico y 16 horas de cristalización resulta con mayor conversión y rendimiento a isobuteno en comparación con el sólido obtenido a las 4 horas de cristalización y en condiciones típicas. Esta mayor actividad catalítica puede ser justificada a partir de los análisis de acidez mostrados a continuación.

Tabla 17. Acidez de los mejores sólidos sintetizados.

SÓLIDO Temp. (°C)	ACIDEZ BRÖNSTED			ACIDEZ LEWIS			COMPOSICIÓN
	250	350	500	250	350	500	
SAPO-11 4h I	12	4	2	26	11	9	(Al _{0.50} P _{0.45} Si _{0.05})O ₂
SAPO-11 16h III	57	51	50	55	36	7	(Al _{0.40} P _{0.56} Si _{0.04})O ₂

En la tabla se observa que el SAPO-11 4h tiene una menor acidez (Brönsted y Lewis) en comparación con el sólido de 16 horas, a pesar de que el de 4 horas se prepara con un gel de mayor contenido de silicio. Además para el sólido de 4 horas una alta proporción (aproximadamente 66%) de sitios ácidos desorben piridina entre 250 y 350°C, los cuales son considerados como sitios débiles, mientras que hay solo 33 % de sitios ácidos medios y fuertes.

Por el contrario, el SAPO-11 de 16 horas presenta solo un 11% de sitios ácidos débiles, 2% de sitios de acidez media y 88% de sitios ácidos fuertes que retienen piridina hasta 500°C. Esta mayor acidez puede justificar la mayor actividad catalítica mostrada por este último sólido.

La incorporación de silicio en la estructura permite que el sólido adquiera una capacidad de intercambio catiónico y consecuentemente una acidez Brønsted potencial, es por esto que en teoría el SAPO-11 4h I debería tener una acidez Brønsted mayor que la del SAPO-11 16h III puesto que en el gel de partida se agrega una mayor cantidad de la fuente de silicio, sin embargo, el sólido SAPO-11 16h III presenta mayor acidez Brønsted que el SAPO-11 4h I, asociando esta discrepancia al mecanismo de incorporación del silicio en la estructura de los aluminosfosfatos. En vista de que los resultados de análisis químico muestran una cantidad similar de silicio en los sólidos es posible que para el sólido de 16 horas la incorporación de silicio se haya realizado principalmente por el mecanismo SM2, mientras que para el de 4 horas haya ocurrido por el mecanismo SM3.

A partir de estos resultados se puede afirmar que es posible sintetizar el SAPO-11 con bajo contenido de agente orgánico activo para la transformación de 1-buteno en isobuteno. La principal ventaja es el bajo contenido de agente orgánico, pero se tiene un mayor tiempo de cristalización en comparación al sólido obtenido en la síntesis típica, con solo 4 horas de cristalización.

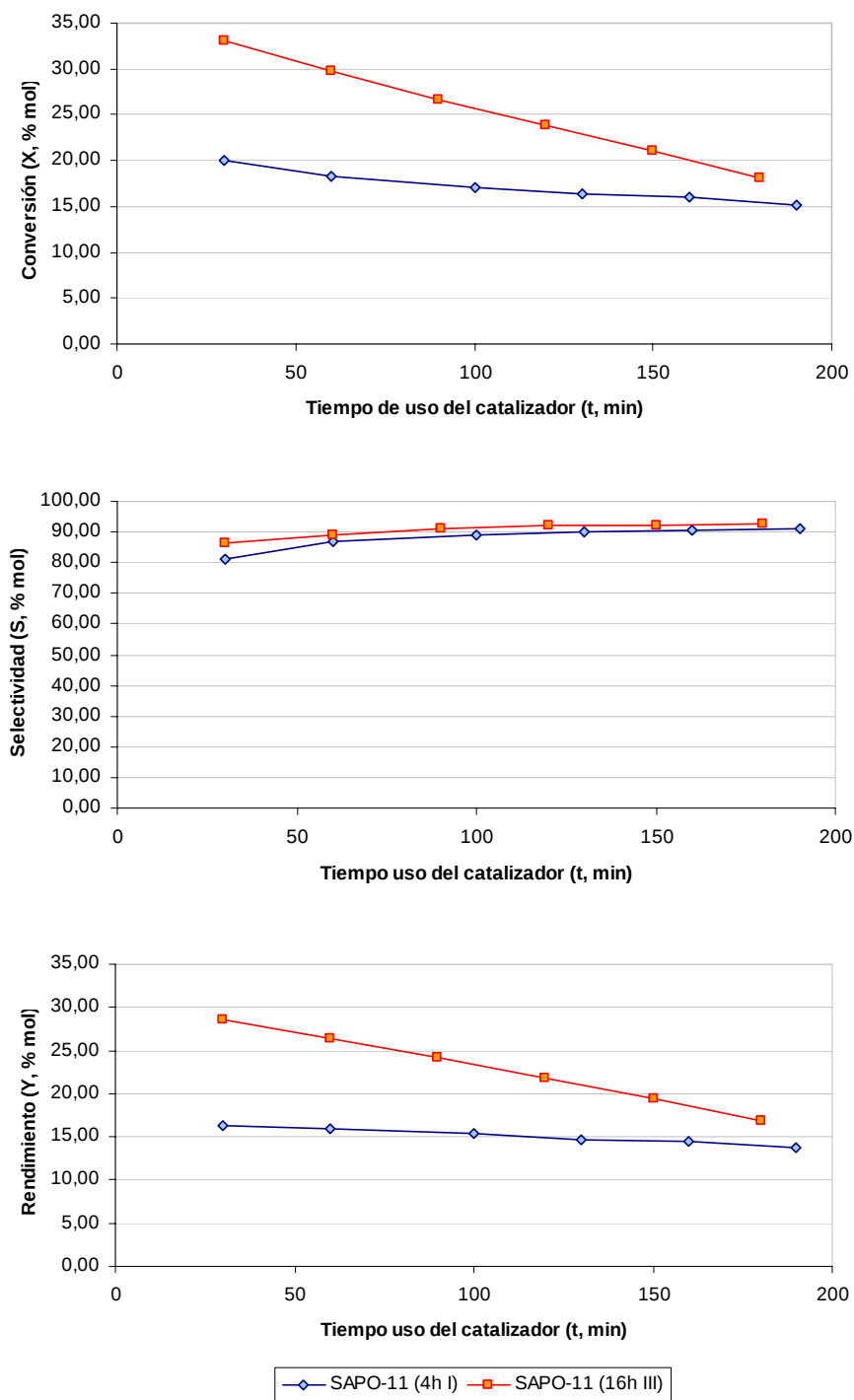


Figura 44. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en los mejores sólidos sintetizados, en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K .

En la Figura 45, se presentan los sólidos con igual tiempo de cristalización pero diferente contenido de agente orgánico. En la misma se puede apreciar que con el sólido sintetizado con bajo contenido de agente orgánico se obtiene una mayor conversión y rendimiento a iso-buteno comparado con el sólido sintetizado bajo las condiciones típicas. La selectividad a iso-buteno es comparable en ambos sólidos.

De igual manera en la Figura 46 se muestran los resultados obtenidos a bajos tiempos de cristalización, considerando los sólidos sintetizados a las 12 y 16 horas de la síntesis I y III respectivamente. Ambos sólidos presentan una selectividad similar hacia el isobuteno, sin embargo en cuanto a la conversión y el rendimiento se observa una diferencia superior al 10%, siendo el sólido con menor contenido de agente orgánico el que presenta los mejores resultados, 25% de conversión y 23% en rendimiento.

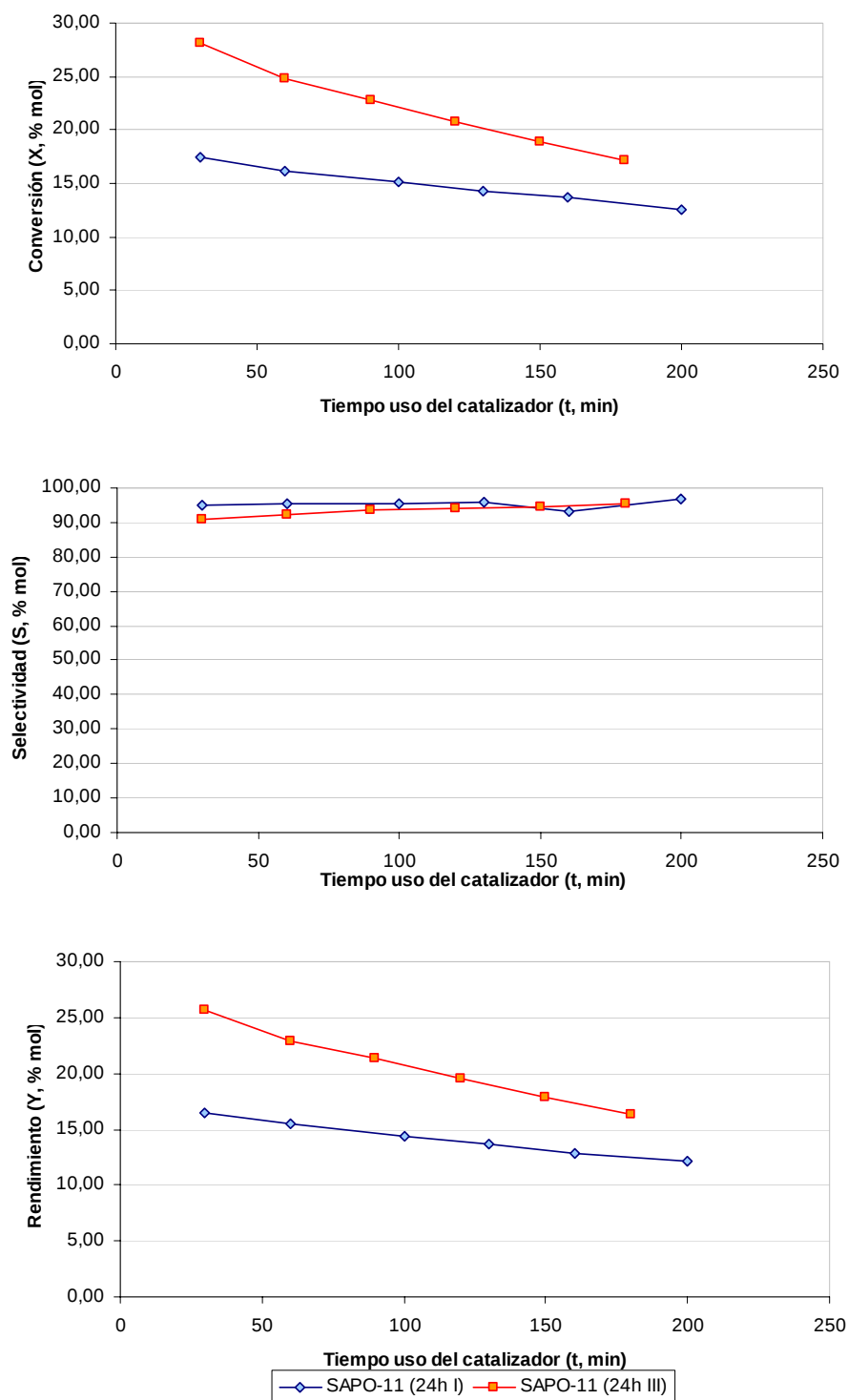


Figura 45. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 Síntesis I y Síntesis III, con 24 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K .

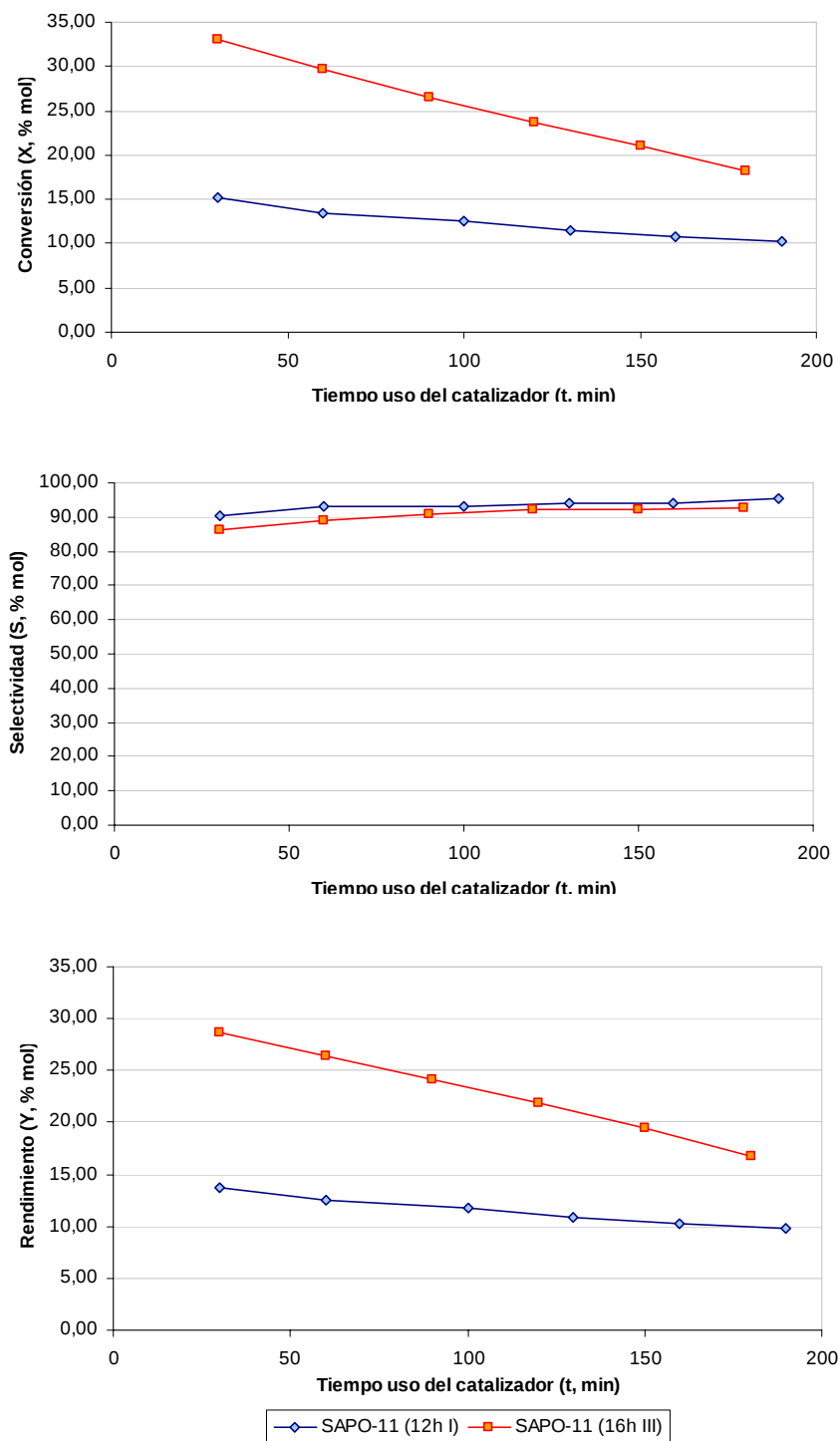


Figura 46. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11, con bajos tiempos de cristalización similares en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K .

4. REPRODUCIBILIDAD A MAYOR ESCALA.**4.1.- Prueba Catalítica.**

La transformación de 1-butenos, se llevo a cabo bajo las mismas condiciones ya mencionadas, empleando como catalizadores los sólidos sintetizados a mayor escala, con el fin de verificar si estos presentan las mismas propiedades catalíticas encontradas anteriormente.

En la Figura 47 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para los tres sólidos seleccionados; en la misma se puede observar que el SAPO-11 4h V y el SAPO-11 16h VI presentan una conversión del 23% aproximadamente, de igual manera, estos dos sólidos presentan los mayores porcentajes, con una selectividad superior al 90% y un rendimiento que se encuentra por encima del 20%. De esta figura es necesario destacar que el sólido SAPO-11 16h VII no presenta actividad catalítica ya que alcanza apenas un 3% de conversión, esta deficiencia esta asociada a la fuente de aluminio utilizada, dado que no se formó la estructura de interés tal como lo reporta el patrón de DRX expuesto anteriormente, sin embargo, en las otras síntesis realizadas con bajo contenido de agente orgánico (síntesis III y VI) la actividad catalítica fue alta alcanzando hasta un 25% de conversión y rendimiento, teniendo así que para sintetizar sólidos con bajo contenido de agente orgánico el hidróxido de aluminio como fuente de aluminio no es recomendable.

Las Figura 48 y 49, demuestran la reproducibilidad de las propiedades catalíticas de los sólidos sintetizados a 4 y 16 horas de cristalización a mayor escala con respecto a los de menor escala a las condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico respectivamente. En la primera, se observa que el sólido SAPO-11 4h V presenta igual comportamiento en la conversión, selectividad y rendimiento que el SAPO-11 4h I, manteniendo una selectividad por el orden del 90% y apenas una discrepancia del 5% para el caso de la conversión y el rendimiento. De igual manera,

los sólidos sintetizados con bajo contenido de agente orgánico y con 16 horas de cristalización presentan una selectividad en promedio superior al 90%, manteniendo ambos sólidos valores de conversión similares.

Finalmente, se obtuvieron dos sólidos con propiedades catalíticas similares a los sintetizados a menor escala. La reproducibilidad obtenida sugiere que la producción del SAPO-11 a una escala mayor en el laboratorio es posible.

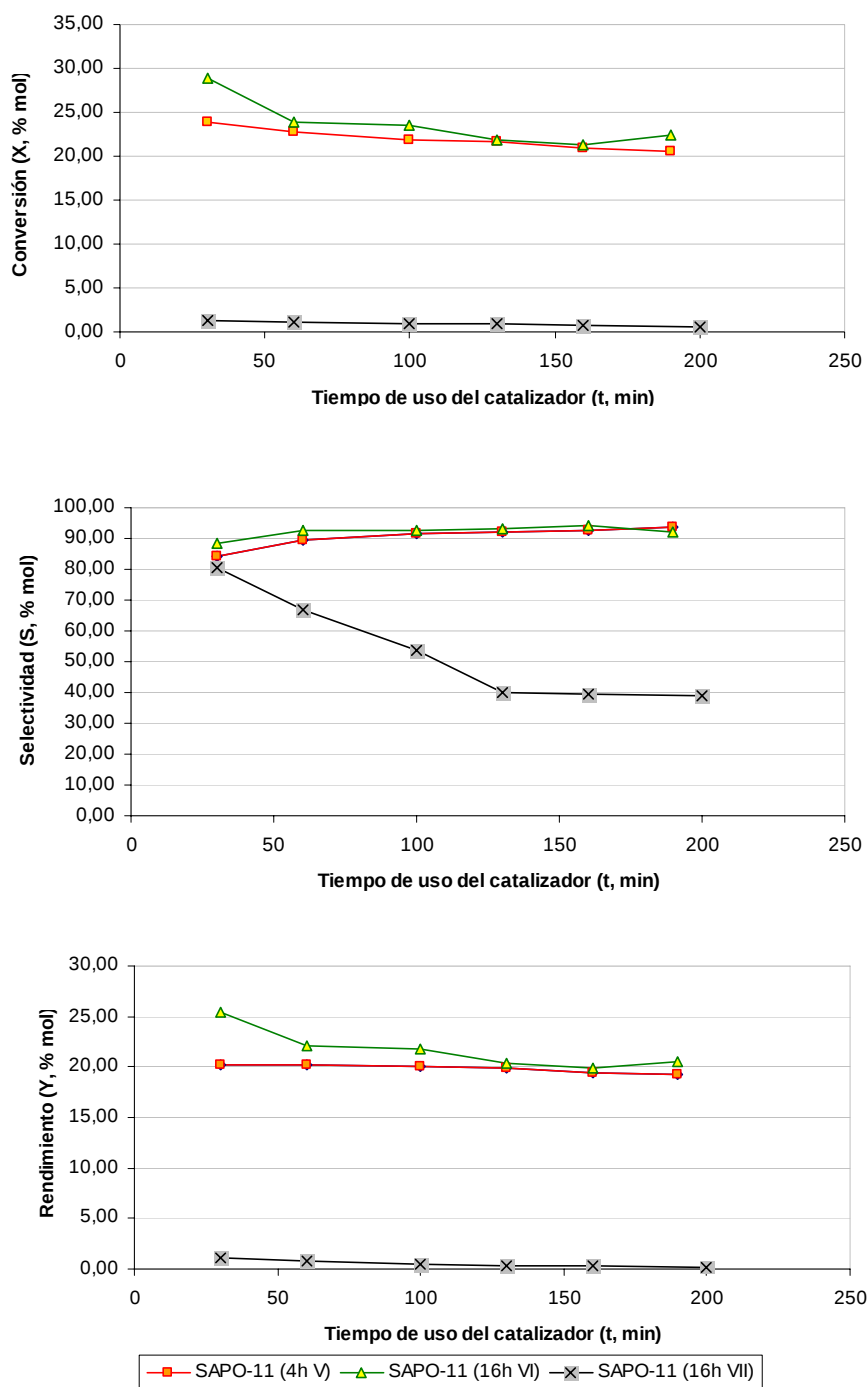


Figura 47. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11, en síntesis realizadas a mayor escala, con diferentes tiempos de cristalización y composición molar de las fuentes.

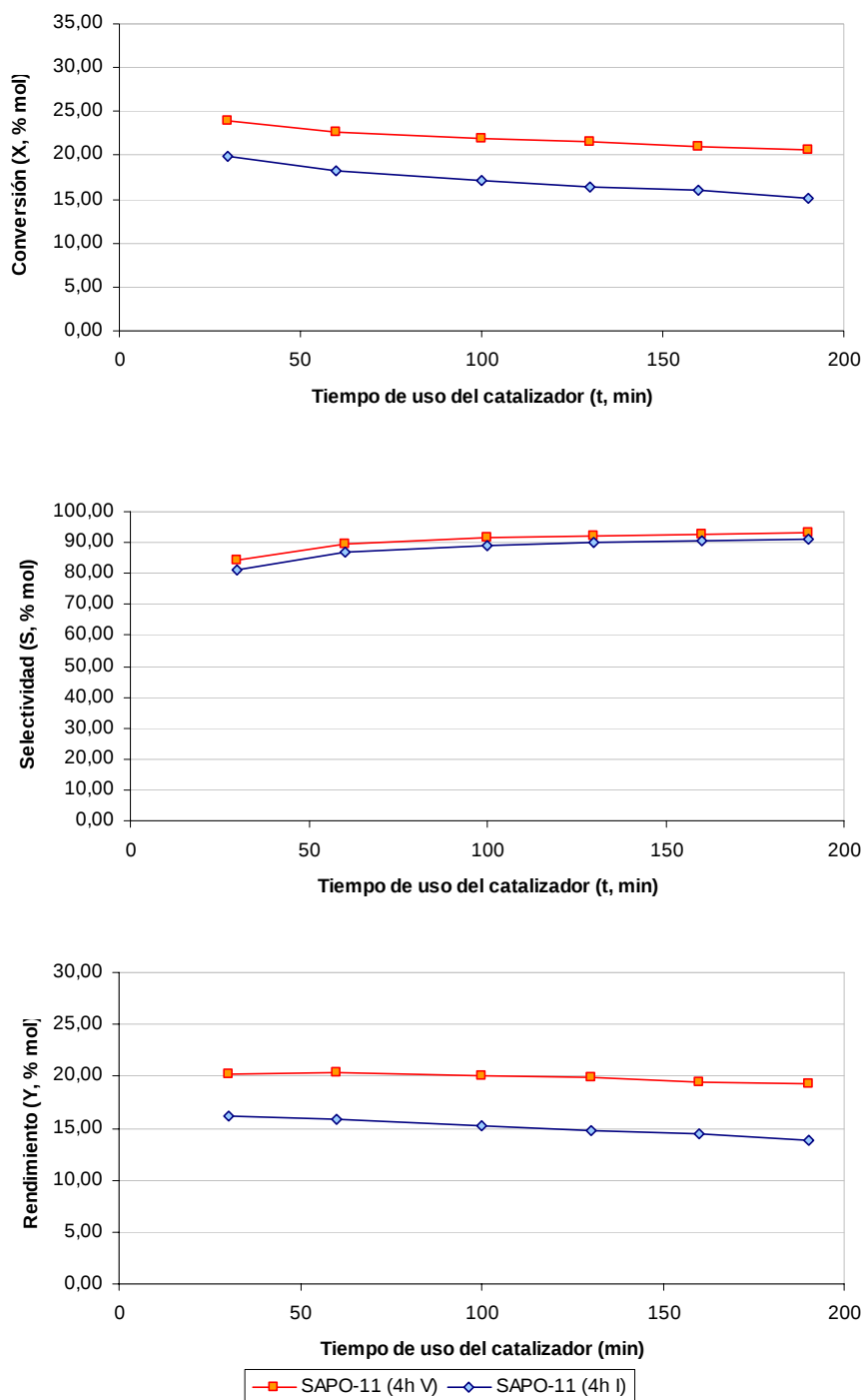


Figura 48. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 de las síntesis I y V a 4 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K .

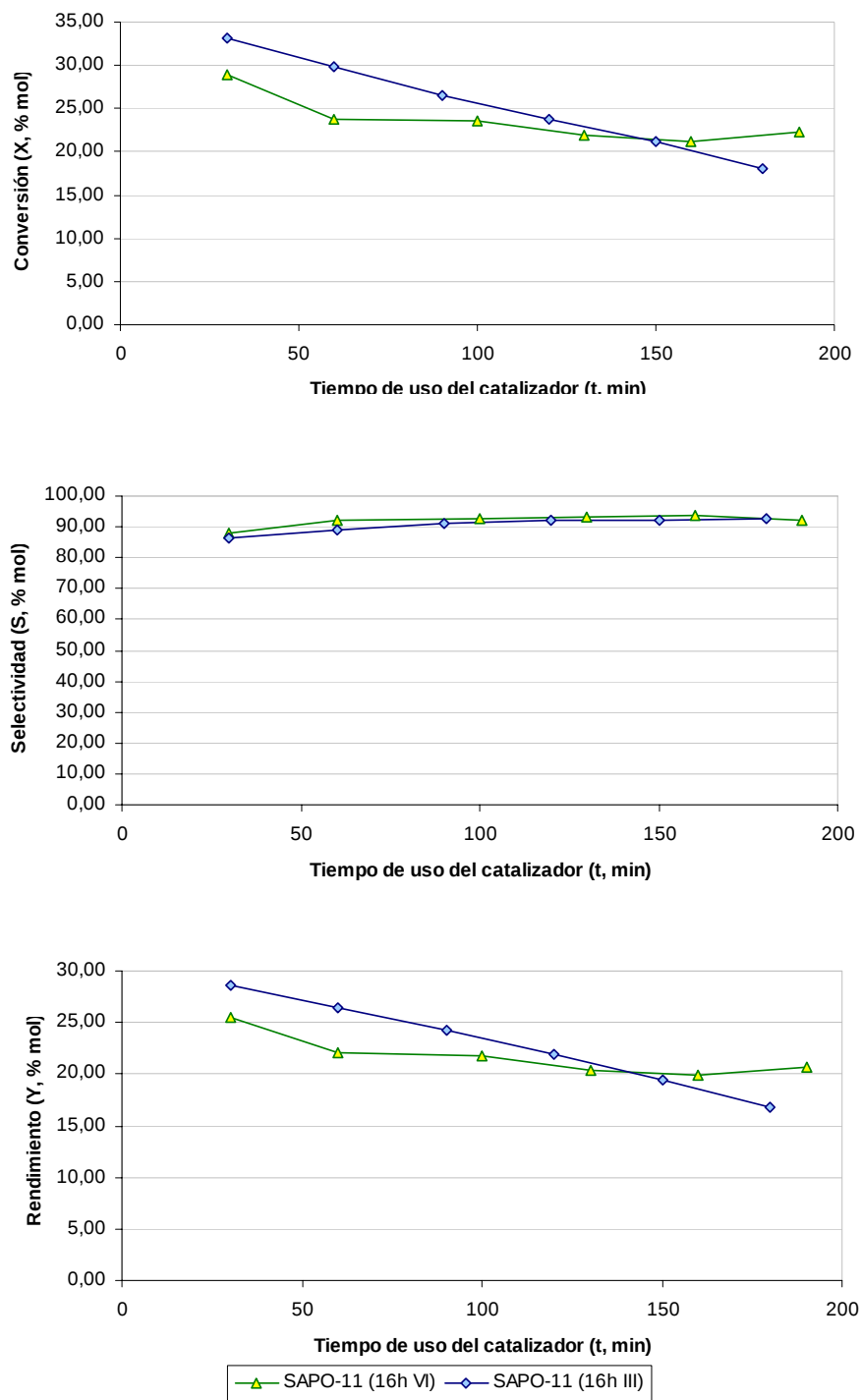


Figura 49. Conversión del 1-buteno, selectividad del isobuteno y rendimiento del isobuteno en SAPO-11 de las síntesis III y VI a 16 horas de cristalización en función al tiempo en corriente, a una velocidad espacial de $1,80 \text{ h}^{-1}$ y a 673 K.

5. ESTUDIO ECONÓMICO.

Para determinar si la reducción del agente orgánico en exceso influye positivamente en la viabilidad económica para una potencial preparación del sólido a una escala mayor de laboratorio, se realizó una estimación de costos asociados a la materia prima requerida para la preparación de 250gr de SAPO-11 a partir de geles típicos de síntesis y geles con bajo contenido de agente orgánico, considerando los rendimientos de los sólidos sintetizados durante las pruebas de laboratorio realizadas (24% y 35% p/p respectivamente), todo esto con el fin de establecer las comparaciones respectivas que permitan alcanzar el objetivo anteriormente descrito. En la Tabla 18 se presentan los costos reportados por Aldrich Chemical Company de los reactivos necesarios para sintetizar los sólidos a estudiar.

Tabla 18. Costos de los reactivos necesarios para la síntesis del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico

Reactivos	Presentación	Costo Reactivos (\$ por presentación)
Al(OH) ₃ 54% en peso de Al ₂ O ₃	0,5 Kg	28,9
Isopropóxido de aluminio (IPA)	1 Kg	41,3
H ₃ PO ₄ al 85% en peso ρ= 1,88gr/ml	2,5Lts	188,6
Ludox AS-40 40% en peso de SiO ₂ ρ= 1,31gr/ml	1Lts	21,6
Gomasil-200 99% en peso de SiO ₂	0,5Kg	39
DPA 99% en peso ρ= 0,738gr/ml	1Lts	33,6

Con base en las composiciones del gel de partida de ambos sólidos se determinó la cantidad de cada uno de los reactivos correspondientes a la síntesis típica y a la de bajo contenido de agente orgánico. En la Tabla 19 se exponen las cantidades requeridas para la obtención del sólido variando el contenido de agente orgánico.

Tabla 19. Cantidad de los reactivos necesarios para la producción del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico

	Reactivos	Cantidad (gr)
Síntesis Típica	Al(OH) ₃	146
	H ₃ PO ₄	140
	Ludox AS-40	33
	DPA	75
Síntesis con bajo contenido de agente orgánico	IPA	206
	H ₃ PO ₄	108
	Gomasil-200	3
	DPA	17

Como se evidencia en la tabla 19, en la síntesis con bajo contenido de agente orgánico se reduce significativamente la cantidad del mismo, obteniéndose un sólido con características similares al sintetizado en condiciones típicas, como ya se ha visto en secciones anteriores del tomo, sin embargo llama notablemente la atención la alta cantidad de IPA (fuente de aluminio) necesaria para llevar a cabo dicha síntesis en comparación con la síntesis típica. Esta diferencia se encuentra ligada a la naturaleza de los reactivos empleados como fuente de aluminio para cada una de las síntesis. Ahora bien, en función a las cantidades de reactivos requeridos para elaborar los sólidos y los costos de los mismos, se presenta la Tabla 20 en la que se muestra el costo asociado a la síntesis de cada uno de los sólidos de interés.

Tabla 20. Costos asociados a la síntesis de SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico

Sólido	Composición del gel	Costo (\$ por cada 250gr de sólido sintetizado)
Condiciones Típicas	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0,3\text{SiO}_2:\text{DPA}:50\text{H}_2\text{O}$	18
Bajo contenido de Agente Orgánico	$0,9\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{SiO}_2:0,3\text{DPA}:40\text{H}_2\text{O}$	14

En la tabla 20 se observa que los costos asociados a la producción del SAPO-11 a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico es inferior al sólido sintetizado a partir de geles típicos de síntesis para una determinada escala. Tal como se esperaba, la disminución del agente orgánico permite que la síntesis del SAPO-11 sea más rentable. Es necesario acotar que la naturaleza de las diferentes fuentes de aluminio empleadas en cada una de las síntesis, es una de las variables que influye en los costos de producción de ambos sólidos. Para un mejor entendimiento de lo anteriormente expuesto, se presenta en la Tabla 21 los costos por cantidad de reactivos necesario para cada uno de los sólidos sintetizados acorde a la composición de la mezcla reaccionante.

Tabla 21. Costos asociados a los reactivos acorde a la composición de la mezcla reaccionante para la síntesis del SAPO-11 en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico

	Reactivos	Costo por cantidad reactivo requerido (\$)
Síntesis Típica	Al(OH) ₃	8
	H ₃ PO ₄	6
	Ludox AS 40	0,6
	DPA	3
Síntesis con bajo contenido de Agente Orgánico	IPA	9
	H ₃ PO ₄	4
	Gomasil 200	0,3
	DPA	1

Acorde a los costos estimados, el SAPO-11 sintetizado a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico influye positivamente en la viabilidad económica para una potencial preparación del mismo a una escala mayor que la empleada en el laboratorio. Existe la posibilidad de disminuir aún más los costos al sintetizar SAPO-11 con bajo contenido de agente orgánico a mayor escala, si se modifica la fuente de aluminio que permita que la misma sea aún más rentable. Vale la pena mencionar que este estudio sólo contempla los costos asociados a la materia prima necesaria para sintetizar una cantidad similar de ambos sólidos sin considerar los costos de energía atribuidos a la preparación y cristalización de los mismos a escala de laboratorio. Adicionalmente, el bajo tiempo de cristalización encontrado para la síntesis típica y la menor cantidad de amina empleada son condiciones que favorecen la rentabilidad económica de la preparación de los sólidos a gran escala. De igual manera, la posible reutilización del sobrenadante es un factor a considerar para la rentabilidad económica de futuras síntesis.

Finalmente, a continuación se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de los sólidos sintetizados a partir de un gel de composiciones típicas (condiciones típicas de síntesis) así como los sintetizados a partir de un gel con bajo contenido de agente orgánico.

SAPO-11 CONDICIONES TÍPICAS

VENTAJAS

- Menor tiempo de preparación del gel de síntesis.
- Menores tiempos de cristalización.
- Reproducibilidad de resultados a partir de la composición típica.

DESVENTAJAS

- Agente Orgánico en exceso.
- Alto porcentaje de sitios ácidos débiles.

SAPO-11 BAJO CONTENIDO DE AGENTE ORGÁNICO

VENTAJAS

- Favorece la rentabilidad económica en la síntesis del SAPO-11
- Alto porcentaje de sitios ácidos medios y fuertes

DESVENTAJAS

- Mayor tiempo de preparación del gel de síntesis
- Mayores tiempos de cristalización
- Rango Composicional que permite obtener SAPO-11 y SAPO-31

CAPITULO V. CONCLUSIONES

1. Se sintetizó SAPO-11 a partir de las condiciones típicas reportadas en la bibliografía disminuyendo el tiempo de agitación, una hora por fase, y el de cristalización, 4 horas, con una alta pureza y cristalinidad. Al variar el contenido de agente orgánico en gel típico de síntesis no se obtiene SAPO-11.
2. Para sintetizar el SAPO-11 en geles con bajo contenido de agente orgánico, no es suficiente con disminuir la composición del mismo en la mezcla reaccionante en condiciones típicas. Se requiere modificar por completo la composición de la mezcla así como la naturaleza de alguno de los reactivos. El sólido obtenido posee características similares al SAPO-11 sintetizado en condiciones típicas.
3. Las condiciones de síntesis del SAPO-11 a partir de un gel de bajo contenido de agente orgánico se encuentra en un rango muy estrecho que fomenta la formación de SAPO-31 y Tridimita.
4. El SAPO-11 sintetizado, en condiciones típicas y con bajo contenido de agente orgánico, posee una alta pureza y cristalinidad. Resultando estable térmicamente y con acidez adecuada para la transformación del 1-buteno en isobuteno. Las fases densas como tridimita con silicio y la composición AlPO_4 -11 no resultaron activas para la isomerización esquelética del 1-buteno.
5. La síntesis del SAPO-11 resultó reproducible en las dos escalas evaluadas en el laboratorio, tanto en las condiciones típicas como en el gel de bajo contenido de agente orgánico.

6. El costo de producción a escala de laboratorio estimado, demuestra que el SAPO-11 sintetizado a partir de geles con bajo contenido de agente orgánico influye positivamente en la viabilidad económica para una potencial preparación del mismo a una escala mayor que la empleada en el laboratorio.

7. El bajo tiempo de cristalización encontrado para la síntesis típica y la menor cantidad de amina empleada en la síntesis de bajo contenido de agente orgánico, son condiciones que favorecen la rentabilidad económica de la preparación de los sólidos a gran escala. Dado que el procedimiento de preparación utiliza equipo y condiciones comunes para un proceso químico, se puede concluir que la preparación a gran escala es técnica y económicamente factible.

CAPITULO VI. RECOMENDACIONES

- 1.- Evaluar la acidez presente en los sólidos sintetizados con la finalidad de obtener una mejor correlación de esta propiedad con su desempeño en la transformación del 1-buteno.
- 2.- Identificar y determinar el estado de la amina disuelta en el sobrenadante luego de la cristalización del sólido, con la finalidad de estudiar su futura reutilización en la síntesis de los silicoaluminofosfatos.

CAPITULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. MONTAÑO, M. RAMÍREZ, C. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. UCV. Caracas, 1999.
2. MACHADO, Francisco. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Capitulo I, Pág. 1. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1993.
3. LÓPEZ, Carmen. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Capitulo V, Pág. 87. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1993.
4. Catalytic, Inc. Nonalumisilicate Molecular Sieves, Multident Study Number 4192 M.S. Catalytic Studies Division: Mountain View, C.A (1992).
5. FLANIGEN E.M. , PATTON R.L, WILSON ST. Studies in Surface Science and Catalysis. 37 (1988) 13.
6. ASTHON A., BATMANIAN S., CLARK D., DWYER J., FITCH F., HINCHCLIFFE, MACHADO F., Studies in Surface Science and Catalysis 20 (1985) 101.
7. MACHADO, Francisco. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1998.
8. GIANNETO, Giuseppe. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo”. Ediciones Técnicas Intevep, Caracas, 1993.
9. TOVAR, Miguel. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas, 1997.

10. WILSON, S.T. Studies in Surface Science and Catalysis 58 (1991) 137.
11. DAVIS, M. Industrie & Engineering Chemical Production R & D. 30 (1991) 1675.
12. PARADA, C. DA SILVA, J. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. UCV. Caracas, 1997.
13. MERTENS M., MARTENS J., GROBET P. and JACOBS P. "NATO ASI SERIES" Serie B: Physics. 221 (1990) 1.
14. OROZCO, G. ROMERO, Y. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. UCV. Caracas, 1994.
15. GUILLEN, Y. "Seminario I de Investigación". Facultad de Ciencias. Escuela Química. UCV. Caracas, 2004.
16. BARTHOMEUF, D. Zeolites 14 (1994) 394.
17. ALFONSO, M. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV. Caracas, 1993.
18. RODRIGUEZ, K. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. U.C.V, Caracas, 1995.
19. REN, X. KOMARNENI, S. y RONI, D. Zeolites 11 (1991) 142.
20. BENNET, J. DYTRICH, J. PLUTH, J. Zeolites 6 (1986) 349.

21. LOPEZ, C. MACHADO, F. SAZO, V. GOLDWASSER, J. Topics in Catalysis, 10 (2000) 65.

22. LOPEZ, C. DE SOUSA, M. CAMPOS, I. HERNANDEZ, L. GARCIA, L. Applied Catalysis A: General 258 (2004) 195.

23. RAMIREZ DE AGUDELO, M. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo”. Capitulo VIII, Pág 141. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1993.

24. SELLI E. y FORNI L. Microporous and Mesoporous Materials. 31 (1999) 129.

25. ARIAS D., CAMPOS I., ESCALANTE D., GOLDWASSER J., LOPEZ C., MACHADO F. , MENDEZ B., MORONTA D., PINTO M., SAZO V., RAMIREZ DE AGUDELO M. Journal of molecular catalysis A: Chemical 122 (1997) 175.

26. NIEMINEN, V. KUMAR, N. HEIKKILA, T. LAINE, E. VILLEGAS, J. SALMI, T. YU, D. Applied Catalysis A: General 259 (2004) 227.

27. YANG, S. GUO, D. LIN, J. WANG, G. Studies in Surface Science and Catalysis 84 (1993) 1677.

28. LÓPEZ, Carmen. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1998.

29. PINTO, Mariela. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV, Ciudad Universitaria, Caracas, 1995.

30. M.M. J. Treacy, J.B Higgins y R von Ballmoos, Zeolites 16 (1996) 5.

CAPITULO VIII. APÉNDICES

APENDICE A. RESULTADOS INTERMEDIOS DE LAS PRUEBAS CATALÍTICAS.

Seguidamente se muestra el estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido a diferentes condiciones.

Tabla 22. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis I.

Sólido	Uso de cat. (min)	X 1-but	Rendimiento a isob	S < C3 (%)	S /but	S > C5	Velocidad Espacial (gr 1-buteno/(h* gr cat))
BLANCO	30	0.81	0.59	27.34	72.66	0.00	
	60	0.38	0.00	55.63	0.00	44.37	
	90	0.20	0.00	100.00	0.00	0.00	
	120	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
	150	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
	180	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
SAPO-11 (0 h)	30	0.36	0.12	65.12	34.88	0.00	1.821
	60	0.30	0.11	64.62	35.38	0.00	
	100	0.27	0.10	64.55	35.45	0.00	
	130	0.26	0.09	63.59	36.41	0.00	
	160	0.26	0.09	65.60	34.40	0.00	
	190	0.25	0.08	66.36	33.64	0.00	
SAPO-11 (4 h)	30	19.94	16.22	9.19	81.36	9.45	1.797
	60	18.27	15.91	6.27	87.05	6.68	
	100	17.15	15.31	4.96	89.25	5.79	
	130	16.38	14.72	4.76	89.84	5.39	
	160	15.98	14.44	4.64	90.40	4.96	
	190	15.14	13.76	4.36	90.93	4.71	
SAPO-11 (12 h)	30	15.13	13.66	4.83	90.29	4.88	1.815
	60	13.52	12.56	3.73	92.91	3.36	
	100	12.57	11.72	3.60	93.26	3.14	
	130	11.58	10.89	3.62	94.04	2.34	
	160	10.84	10.20	3.56	94.11	2.33	
	190	10.24	9.78	2.88	95.51	1.60	
SAPO-11 (24 h)	30	17.44	16.52	4.02	94.75	1.23	1.735
	60	16.16	15.44	3.84	95.52	0.64	
	100	15.09	14.42	3.48	95.56	0.96	
	130	14.22	13.62	3.40	95.74	0.85	
	160	13.75	12.82	1.77	93.22	5.01	
	200	12.49	12.07	3.37	96.63	0.00	
SAPO-11 (48 h)	30	16.51	13.50	10.28	81.80	7.93	1.816
	60	13.63	11.94	7.34	87.60	5.07	
	90	12.30	11.00	6.67	89.43	3.90	
	120	10.92	9.96	6.17	91.20	2.63	
	150	9.56	8.84	5.78	92.52	1.70	
	180	8.62	8.08	5.59	93.73	0.68	

Tabla 23. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis II.

Sólido	Uso de cat. (min)	X 1-but	Rendimiento a isob (%)	S < C4	S <i>ibut</i>	Velocidad Espacial (gr 1-buteno/(h* gr cat))
SAPO-11 (24 h)	30	1.19	0.97	66.48	33.52	1.797
	60	0.83	0.67	18.82	81.18	
	100	0.53	0.38	28.40	71.60	
	130	0.39	0.24	38.05	61.95	
	160	0.31	0.16	47.96	52.04	
	190	0.17	0.07	58.88	41.12	
AIPO4-11 (T.M.)	30	0.83	0.59	28.40	71.60	1.719
	60	0.53	0.33	38.05	61.95	
	120	0.39	0.20	47.96	52.04	
	150	0.31	0.13	58.88	41.12	
	180	0.17	0.00	100.00	0.00	

Tabla 24. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis III.

Sólido	Uso de cat. (min)	X 1-but	Rendimiento a isob	S < C4 (%)	S <i>i</i> but	S >C4	Velocidad Espacial (gr 1-buteno/(h* gr cat))
SAPO-11 (0 h)	30	0.71	0.22	30.54	31.66	37.80	1.804
	60	0.39	0.20	48.02	51.98	0.00	
	100	0.37	0.19	48.08	51.92	0.00	
	130	0.36	0.18	48.18	51.82	0.00	
	160	0.38	0.18	42.64	46.99	10.37	
	190	0.36	0.17	42.58	46.27	11.15	
SAPO-11 (16 h)	30	33.10	28.60	7.48	86.39	6.12	1.780
	60	29.77	26.45	5.44	88.87	5.69	
	90	26.58	24.18	4.62	90.95	4.42	
	120	23.77	21.87	3.82	91.98	4.20	
	150	21.12	19.44	3.82	92.05	4.13	
	180	18.12	16.78	2.43	92.60	4.97	
SAPO-11 (20 h)	30	28.99	23.82	8.00	82.17	9.83	1.807
	70	23.21	20.08	7.20	86.49	6.31	
	100	19.30	17.30	7.63	89.66	2.71	
	130	16.50	15.00	8.34	90.92	0.74	
	160	14.06	12.88	7.45	91.60	0.95	
	190	12.11	11.09	8.35	91.58	0.07	
SAPO-11 (24 h)	30	28.18	25.64	8.91	90.97	0.13	1.792
	60	24.83	22.91	6.08	92.25	1.66	
	90	22.72	21.31	4.57	93.80	1.63	
	120	20.76	19.56	4.16	94.24	1.60	
	150	18.88	17.89	4.17	94.74	1.09	
	180	17.14	16.37	4.50	95.50	0.01	
SAPO-11 (178 h)	30	20.35	15.68	4.43	77.05	18.53	1.804
	60	14.57	11.94	3.81	81.92	14.26	
	90	11.22	9.49	2.91	84.57	12.52	
	120	8.96	7.74	2.79	86.38	10.83	
	150	7.41	6.49	2.63	87.54	9.83	
	180	6.39	5.67	2.92	88.83	8.24	

Tabla 25. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido en la síntesis IV.

Sólido	Uso de cat. (min)	X 1-but	Rendimiento a Isob	S < C4 (%)	S <i>ibut</i>	S > C4	Velocidad Espacial (gr 1-buteno/(h* gr cat))
BLANCO	30	0.81	0.59	27.34	72.66	0.00	-
	60	0.38	0.00	55.63	0.00	44.37	
	90	0.20	0.00	100.00	0.00	0.00	
	120	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
	150	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
	180	0.19	0.00	100.00	0.00	0.00	
SAPO-11 (4 h)	30	0.80	0.60	24.39	75.61	0.00	1.766
	60	0.71	0.47	33.82	66.18	0.00	
	90	0.62	0.39	36.41	63.59	0.00	
	120	0.58	0.36	38.35	61.65	0.00	
	150	0.51	0.31	38.15	61.85	0.00	
	180	0.45	0.28	37.69	62.31	0.00	
SAPO-11 (8 h)	30	8.65	8.32	2.77	96.17	1.06	1.757
	60	7.17	7.17	0.00	100.00	0.00	
	100	5.99	5.99	0.00	100.00	0.00	
	130	5.02	5.02	0.00	100.00	0.00	
	160	4.14	4.14	0.00	100.00	0.00	
	190	3.44	3.44	0.00	100.00	0.00	
SAPO-11 (16h)	30	5.69	5.09	8.00	89.51	2.49	1.748
	60	4.56	4.09	7.20	89.86	2.94	
	90	3.80	3.42	7.63	89.97	2.40	
	120	3.10	2.78	8.34	89.76	1.90	
	150	2.64	2.32	9.95	87.97	2.08	
	180	2.29	1.98	11.32	86.40	2.28	

Tabla 26. Estudio catalítico de la transformación del 1-buteno sobre SAPO-11 obtenido a mayor escala de laboratorio.

Sólido	Uso de cat. (min)	X 1-but	Rendimiento a Isob	S < C4 (%)	S <i>ibut</i>	S >C4	Velocidad Espacial (gr 1-buteno/(h* gr cat))
SAPO-11 (4h V)	30	23.90	20.19	8.71	84.47	6.81	1.821
	60	22.71	20.29	5.82	89.31	4.86	
	100	21.88	20.03	4.82	91.53	3.65	
	130	21.64	19.92	4.24	92.02	3.73	
	160	20.92	19.40	3.80	92.75	3.45	
	190	20.59	19.24	3.18	93.43	3.40	
SAPO-11 (16h VI)	30	28.83	25.43	8.95	88.22	2.83	1.815
	60	23.84	22.03	4.37	92.40	3.23	
	100	23.49	21.78	3.35	92.72	3.93	
	130	21.94	20.43	3.24	93.11	3.65	
	160	21.21	19.93	2.69	93.96	3.35	
	190	22.36	20.60	4.24	92.16	3.61	
SAPO-11 (16h VII)	30	1.29	1.04	19.45	80.55	0.00	1.735
	60	1.13	0.75	33.08	66.92	0.00	
	100	0.94	0.51	46.42	53.58	0.00	
	130	0.89	0.36	59.83	40.17	0.00	
	160	0.66	0.26	53.88	39.27	6.85	
	200	0.52	0.20	51.76	38.77	9.47	

**APENDICE B. VALORES PORCENTUALES DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN LOS
SÓLIDOS ESTUDIADOS.**

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis químico de los sólidos seleccionados.

Tabla 27. Distribución de los elementos en los sólidos estudiados.

Síntesis	Muestra	% Peso				% Atómico			
		O	Al	Si	P	O	Al	Si	P
I	12	35.77	24.44	4.47	35.32	50.34	20.40	3.58	25.68
		34.76	24.10	4.65	36.52	49.24	20.26	3.76	26.75
		37.10	23.36	4.47	35.07	51.80	19.34	3.56	25.30
		31.20	26.84	3.92	38.05	45.22	23.06	3.24	28.48
III	24	31.13	24.99	4.01	39.87	45.23	21.53	3.32	29.92
		32.59	25.34	3.92	38.15	46.85	21.61	3.21	28.34
		22.92	26.90	2.90	47.28	35.29	24.56	2.54	37.61
		38.62	22.95	2.38	36.05	53.48	18.85	1.88	25.79
	16	41.52	22.61	2.86	33.01	56.41	18.22	2.22	23.16
		36.35	25.07	2.42	36.17	51.00	20.85	1.93	26.21
		35.04	25.16	2.63	37.17	49.59	21.11	2.12	27.18
		38.67	24.81	2.11	34.41	53.44	20.33	1.66	24.57