



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis de materiales microporosos para adsorción de
gases

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Santana Andreo, Julia

Tutor/a: Mengual Cuquerella, Jesús

Cotutor/a externo: REY GARCIA, FERNANDO

Director/a Experimental: PALOMINO ROCA, MIGUEL

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Índice

1	Introducción	3
1.1	Materiales porosos	3
1.1.1	Clasificación de los materiales porosos.	3
1.2	Materiales zeolíticos	4
1.2.1	Zeolitas	4
1.2.2	Aluminofosfatos	7
1.3	Síntesis de materiales zeolíticos	8
1.3.1	Síntesis hidrotermal	10
1.3.2	Agente director de estructuras (ADE)	11
1.3.3	Mecanismo de formación	12
1.3.4	Factores que influyen en la síntesis	14
1.4	Propiedades y aplicaciones de los materiales zeolíticos.	14
1.4.1	Aplicaciones aluminofosfatos	16
2	Objetivos	19
3	Procedimiento experimental	21
3.1	Reactivos	21
3.2	Condiciones de síntesis	22
3.2.1	Síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$	22
3.2.2	Síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$	22
3.2.3	Síntesis del AlPO_4 VPI-5	23
3.2.4	Síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-8}$	24
3.3	Calcinación	25
3.3.1	Calcinación del $\text{AlPO}_4\text{-5}$	25
3.3.2	Calcinación del $\text{AlPO}_4\text{-11}$	25
3.3.3	Eliminación del ADE de VPI-5	26
3.4	Técnicas de caracterización	26

3.4.1	Difracción de rayos X (DRX)	26
3.4.2	Resonancia magnética nuclear (RMN)	28
3.4.3	Análisis elemental (AE)	31
3.4.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	32
3.4.5	Análisis químico (ICP-AES)	33
3.4.6	Adsorción de N ₂	34
3.4.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
4	Discusión de resultados	37
4.1	Difracción de rayos X	37
4.1.1	Estudio DRX in situ de VPI-5 (N ₂ seco)	39
4.1.2	Estudio DRX in situ de VPI-5 (N ₂ húmedo)	41
4.1.3	Estudio DRX in situ de AIPO-8 (N ₂ seco)	42
4.2	Análisis químico de los materiales obtenidos	43
4.3	Análisis termogravimétrico de las muestras	45
4.4	Resonancia magnética nuclear	48
4.4.1	AIPO-5	48
4.4.2	AIPO-11	51
4.4.3	VPI-5 y AIPO-8	53
4.5	Microscopía electrónica	57
4.6	Adsorción de nitrógeno	60
4.7	Adsorción de agua	62
5	Conclusiones	67
	Bibliografía	77

1. Introducción

1.1. Materiales porosos

Una de las áreas primordiales en el campo de la ciencia de los materiales es el estudio de materiales porosos. Estos materiales inorgánicos poseen una compleja estructura formada por canales y huecos que les confieren propiedades únicas con aplicaciones en los campos de la catálisis, la adsorción y de tamizado molecular [1]. La modificación y el control de la estructura permite obtener materiales con un amplio espectro de propiedades. Esto ha despertado un gran interés en la comunidad científica y en la industria química. En particular, una gran cantidad de aplicaciones se encuentran en el campo de la catálisis heterogénea participando en procesos petroquímicos y de química fina [2].

Ciertos materiales porosos son capaces de realizar separaciones en mezclas de moléculas muy similares. Debido a esta particular característica se les conoce como ‘tamices moleculares’. Este término se emplea cuando según la forma y el tamaño de los poros el material, éste presenta propiedades selectivas de adsorción de forma que tendrá preferencia por ciertas especies, adquiriendo así la capacidad tan demandada en química de discriminar compuestos.

1.1.1 Clasificación de los materiales porosos.

Una de las principales características de los materiales porosos o tamices moleculares es su elevado volumen de microporo, en este sentido se emplea el tamaño de poro para clasificar estos materiales. En la Figura 1 se resume la clasificación de los tamices moleculares, los diferentes tipos de materiales de tamices moleculares y su importancia en diversas aplicaciones. Existen tres categorías de porosidad: los tamaños de poro en el rango de 2 nm e inferior se denominan microporos, los que se encuentran en el rango de 2 a 50 nm se denominan mesoporos, y los que superan los 50 nm son macroporos [3].

Los tamices moleculares pueden dividirse en cuatro grupos principales de compuestos, basados en óxidos metálicos, aluminofosfatos, silicatos y MOFs. Los materiales que contienen silicatos y fosfatos, especialmente las zeolitas y los sistemas basados en aluminofosfatos, son, en gran medida, los materiales con mayor número de aplicaciones. En este trabajo nos

centraremos en la síntesis de los materiales inorgánicos pertenecientes al segundo grupo de esta clasificación, los aluminofosfatos.

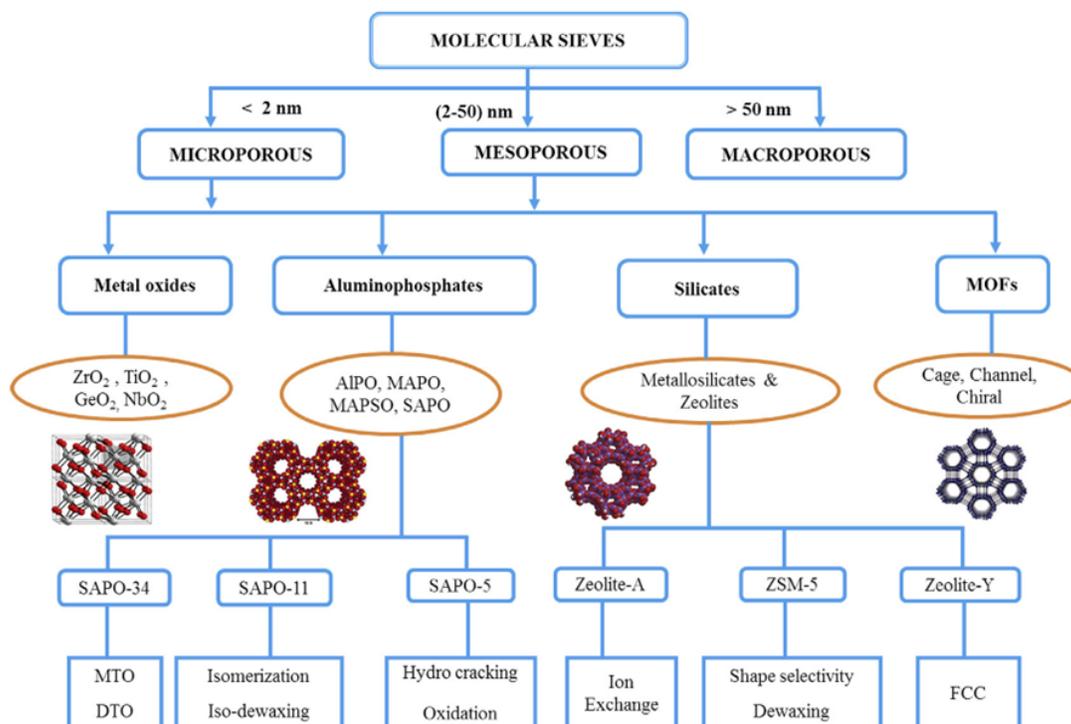


Figura 1: Clasificación de los tamices moleculares [4].

1.2. Materiales zeolíticos

1.2.1 Zeolitas

Las zeolitas y los tamices moleculares similares a la zeolita son los materiales más relevantes de los tamices moleculares debido a su especial importancia como catalizadores y adsorbentes en los procesos petroquímicos y de química fina [5–7]. Según la definición clásica, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos constituidos por una red tridimensional de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ que pertenecen a la familia de los tectosilicatos [8]. Tal y como se muestra en la Figura 2, los tetraedros se encuentran interconectados entre sí a través de los átomos de oxígeno en los vértices, dando lugar a canales y cavidades de dimensiones del orden de las dimensiones moleculares.

Las estructuras de sílice puro son eléctricamente neutras ya que están formadas exclusi-

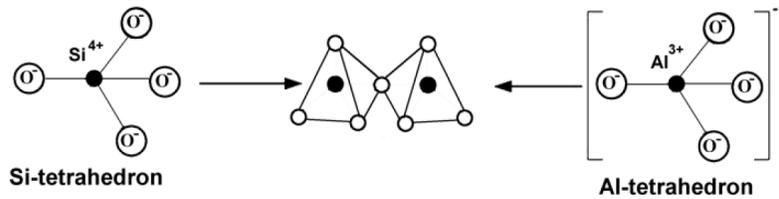


Figura 2: Red tridimensional de tetraedros de silicio y aluminio que conforman la zeolita [9].

vamente por tetraedros de silicio y oxígeno. En las estructuras zeolíticas hay un exceso de carga negativa al realizar una sustitución isomórfica de ciertos átomos de Si^{4+} por átomos de Al^{3+} . Este exceso es compensado por la presencia de cationes en posiciones extra-reticulares o extra-red por lo que la fórmula empírica de las zeolitas resulta:

$$M_{x/n}^{n+} \text{Al}_x \text{Si}_{1-x} \text{O}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

En la naturaleza, M^{n+} se corresponde con un catión alcalino o alcalino-térreo que compensa la carga negativa generada por la incorporación de átomos de aluminio en la estructura cristalina, y z representa las moléculas de agua ocluidas en el interior de la estructura zeolítica. Sin embargo, en zeolitas sintéticas M^{n+} puede corresponder a cationes inorgánicos y muy frecuentemente a cationes orgánicos.

La consecución de tetraedros primarios conectados construyen la denominadas unidades de construcción primarias o *primary building units* (PBU), tales como anillos simples de cuatro o de seis tetraedros. A su vez, uniones más complejas como anillos dobles de cuatro y anillos dobles de seis tetraedros conforman las denominadas unidades de construcción secundarias o *secondary building units* (SBUs) cuyo ensamblaje permite la formación de todas las estructuras conocidas. En la Figura 3 se muestran varios ejemplos.

La International Zeolite Association (IZA) es la encargada de reconocer y asignar un código identificativo de tres letras para cada una de las diferentes estructuras zeolíticas conocidas [11]. En la actualidad se han descrito un total de 247 estructuras zeolíticas diferentes en función de cómo se organizan los tetraedros y la estructura tridimensional resultante.

El diámetro de apertura de los canales de la estructura viene determinado por el número de tetraedros que componen el anillo que da acceso a los canales o cavidades. Basándose en el número de miembros de los anillos que conforman las aperturas que dan acceso a los poros,

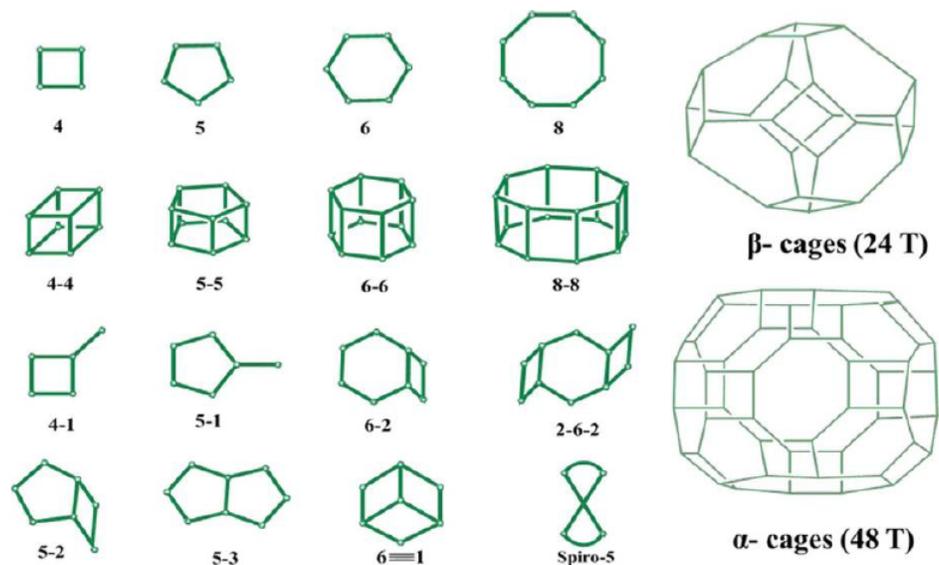


Figura 3: Ejemplos de unidades de construcción primarias y secundarias. [10].

las zeolitas se clasifican en zeolitas de poro pequeño, mediano, grande y ultragrande con 8, 10, 12 y más de 12 anillos miembros (MR) respectivamente, Figura 4.

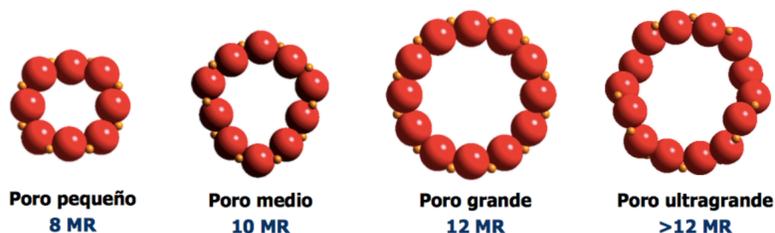


Figura 4: Clasificación de las zeolitas según el número de miembros de los anillos [12].

Otra característica importante de las zeolitas es la direccionalidad espacial y la conectividad de los canales que determinará las posibles trayectorias de difusión de las especies en el interior del material. Atendiendo a estas características se pueden clasificar en: (a) **Zeolitas unidireccionales**, en este caso la difusión sólo se produce en una dirección a través de un único sistema de canales, como en la zeolita ITQ-4 (IFR) [13]. (b) **Zeolitas bidireccionales**, están compuestas por dos sistemas de canales con cruzamientos orientados en diferentes direcciones, un ejemplo es la zeolita ITQ-32 (IHW) [14]. (c) **Zeolitas tridireccionales**, la zeolita presenta tres sistemas de canales distintos, es el caso de la zeolita Y (FAU) [15].

1.2.2 Aluminofosfatos

Los tamices moleculares aluminofosfato o AlPO_4 son otra clase materiales sólidos inorgánicos cristalinos porosos que se forman a partir de tetraedros alternados de aluminio trivalente AlO_4^{5-} y fósforo pentavalente PO_4^{3-} , Figura 5. Este tipo de red de tetraedros de óxidos en ausencia de silicio fue por primera vez descrita en 1982 por Wilson y colaboradores, que sintetizaron el ahora tan estudiado y caracterizado AlPO_5 [16].

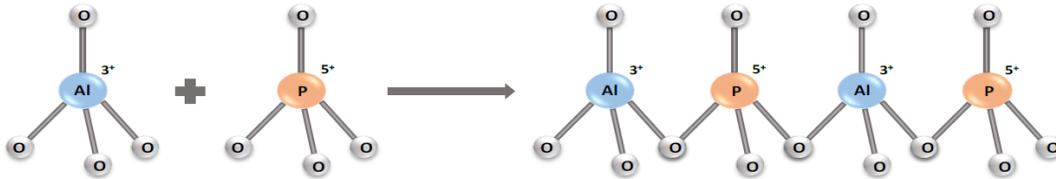


Figura 5: Construcción esquemática de un aluminofosfato microporoso a partir de sus unidades tetraédricas básicas [12].

Estos materiales poseen numerosas similitudes estructurales con las redes de sílice. En primer lugar, las estructuras de AlPO_4 son isoelectrónicas con la red de SiO_2 . Además, el radio iónico promedio de los átomos de Al^{3+} (0.39 Å) y el P^{5+} (0.17 Å) en la red es muy similar al radio iónico del Si^{4+} (0.26 Å) [17]. Por último, tanto los óxidos tetraédricos de AlPO_4 como de SiO_2 forman siete fases isomórficas no porosas y densas: cuarzo α y β ; tridimita α , β y γ ; y cristobalita α y β .

Según la regla de restricción de Lowenstein cuando dos tetraedros están unidos por un puente de oxígeno, el centro de sólo uno de ellos puede estar ocupado por un aluminio; el otro centro debe estar ocupado por un silicio, u otro ion pequeño de valencia cuatro o más (como el fósforo) [18], es decir, no pueden existir enlaces Al-O-Al . Por esta razón, la relación de átomos de fósforo y aluminio en un aluminofosfato es siempre la unidad $\text{P/Al}=1$ de forma que el déficit de carga del aluminio (+3) se compensa por el exceso del fósforo (+5) resultando una red electrostáticamente neutra, como en la sílice [19]. Siguiendo este razonamiento, sólo es posible la existencia de AlPO_4 compuestos por anillos con un número par de tetraedros, entre 4 y 20 tetraedros.

Al igual que las zeolitas los aluminofosfatos se clasifican atendiendo al número de tetraedros (Al, P) que definen el anillo que forma la apertura del poro. De esta forma, se clasifican

de igual forma que las zeolitas en: poro pequeño (8 miembros); poro intermedio (10 miembros); poro grande (12 miembros); y poro extra-grande (>12 miembros). En este trabajo se han sintetizado una estructura de poro intermedio (AIPO-11), una estructura de poro grande (AIPO-5) y dos estructuras de poro extra-grande (AIPO-8 y VPI-5). Todas ellas en un sistema unidireccional de canales estructurales. Sus estructuras se muestran en la Figura 6 y en la Tabla 1 se ha incluido el tipo de estructura y su tamaño de poro efectivo según la base de datos de la IZA [11].

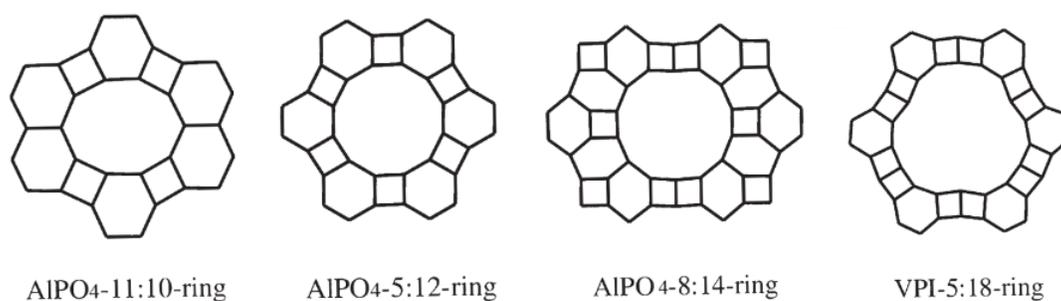


Figura 6: Representación de las aperturas de poro de los materiales estudiados [20].

Tabla 1: Tipos de estructuras estudiadas y clasificación según la apertura de poro [11].

Material	Tipo de estructura	Número de MR	Tamaño de poro efectivo
AIPO-11	AEL	10 MR	4.63 Å
AIPO-5	AFI	12 MR	7.42 Å
AIPO-8	AET	14 MR	7.59 Å
VPI-5	VFI	18 MR	11.39 Å

1.3. Síntesis de materiales zeolíticos

La síntesis artificial de zeolitas se inició a finales de la década de 1940 gracias a Richard Barrer y Robert Milton que desarrollaron síntesis hidrotermales de zeolitas a gran escala empleando geles reactivos de aluminosilicato de metales alcalinos a bajas temperaturas (100 °C) y presiones autógenas [8, 21]. En 1961, Barrer y Denny informaron de la síntesis de una

zeolita utilizando cationes de alquilamonio, tras lo cual el uso de cationes orgánicos en las síntesis de zeolitas se extendió rápidamente [22]. No fue hasta 1982 cuando Wilson et al. publicaron de la síntesis de tamices moleculares de aluminofosfato [16] que, a diferencia de las zeolitas, requerían unas condiciones ácidas o ligeramente básicas y en ausencia de metales alcalinos.

En este trabajo nos centraremos en la síntesis de aluminofosfatos. Estos materiales se sintetizan habitualmente a partir de suspensiones acuosas que contienen los reactivos precursores junto con compuestos orgánicos denominados agentes directores de estructura (ADEs) que actúan como plantilla. Hay cuatro componentes fundamentales que participan en la síntesis de los AIPOs: en primer lugar es necesaria una fuente de aluminio, como pseudoboehemita o hidróxido de aluminio; una fuente de fósforo, normalmente ácido fosfórico; un agente director de estructura como dipropilamina (DPA) o hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH); y agua.

Las proporciones añadidas de Al y P indicarán la relación Al/P característica de cada AIPO. La mezcla homogénea de todos los reactivos dan lugar a el conocido como gel de síntesis, que tras un determinado tiempo de envejecimiento y agitación se introducirá en el reactor (autoclave) para ser calentado a presión autógena del sistema permitiendo la agregación de los reactivos. La composición del gel junto con la temperatura y tiempos de calentamiento y envejecimiento son los factores que darán lugar a los diferentes tipos de estructuras que conforman la familia de los aluminofosfatos. En la Figura 7 se muestra un esquema del proceso de síntesis.

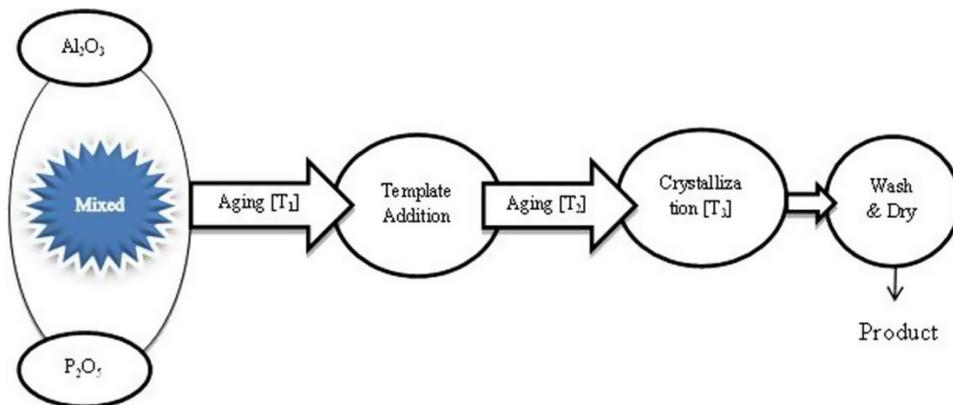


Figura 7: Esquema de los pasos de síntesis de un tamiz molecular aluminofosfato [20].

1.3.1 Síntesis hidrotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a las reacciones sintéticas llevadas a cabo a una cierta temperatura y presión en disolventes acuosos en un recipiente sellado, como un autoclave de alta presión. En el caso de los tamices moleculares las condiciones de reacción se encuentran en los rangos de 50-250 °C y presión autógena. Gracias a estas condiciones se favorece la solvatación de los reactivos permitiendo su posterior agregación y formación del producto deseado [23]. La versatilidad de la técnica hidrotermal se deriva de la capacidad de disolución extremadamente eficaz del agua en estas condiciones. La principal dificultad de la técnica hidrotermal es el gran número de variables de reacción posibles, todas las cuales afectan al mecanismo y a la cinética de las reacciones, generalmente muy difíciles de determinar.

Otra característica común de las síntesis hidrotermales de materiales zeolíticos son las etapas del proceso de cristalización. Este es un proceso de elevada complejidad y sus propiedades dependerán de diversos factores como el tiempo de cristalización, temperatura y presión del sistema y composición del gel de síntesis. Sin embargo, a grandes rasgos, siguen las cuatro etapas comunes a cualquier proceso de cristalización: [24]

1. Inducción: comienza una vez que todos los reactivos se encuentran en el gel de síntesis, se producen reacciones de ruptura y reordenamiento de los precursores de aluminio y fósforo y finaliza con la aparición de los primeros núcleos.
2. Nucleación: en esta etapa los núcleos se forman y se destruyen en un equilibrio dinámico hasta formar núcleos estables.
3. Crecimiento cristalino: a partir de un tamaño crítico se considera que el núcleo es estable y entra en fase de crecimiento mediante la incorporación de nuevas moléculas de la disolución al núcleo. En esta etapa los reactivos necesarios para la cristalización se van consumiendo por lo que se produce una disminución de la velocidad de cristalización. Esta es una etapa clave ya que es la que define la morfología final de los cristales.
4. Agotamiento de reactivos: debido al consumo de uno o más reactivos disminuye la velocidad de cristalización hasta que se completa la reacción.

1.3.2 Agente director de estructuras (ADE)

Uno de los factores fundamentales que influye en el mecanismo de formación de los materiales zeolíticos es el agente director de estructura. Debido a la estrecha correlación observada entre el tamaño y la forma del ADE y de las cavidades se descubrió que estas moléculas no actúan simplemente como cationes de compensación de carga, sino que desempeñan un papel activo en la "dirección" de la síntesis de una estructura concreta. De esta forma, las moléculas orgánicas actúan como 'plantillas' o 'templates' y conforman la estructura porosa del material microporoso a su alrededor dirigiendo los tetraedros de óxidos hacia una geometría particular [25].

Hay casos en los que una única molécula orgánica sí conduce a la formación de una estructura única que refleja la estructura geométrica de la plantilla. Sin embargo, en la mayoría de ejemplos una misma molécula orgánica puede formar una variedad de tamices moleculares y un mismo material se puede sintetizar empleando distintos ADEs. En estos casos se describe la dirección de estructura como un efecto más sutil en el que el uso de una molécula orgánica particular conlleva una preferencia hacia una estructura determinada a través de una combinación de factores tales como la modificación del pH, la modificación de la solubilidad y las interacciones electrostáticas con las especies de sílice, aluminio y fosfato solubilizadas en la mezcla de reacción [26]. Davis y Lobo en un artículo publicado en 1992 ampliaron esta idea, y clasificaban de tres formas la influencia de las moléculas orgánicas: (i) como especies de relleno de espacio vacío, (ii) como agentes de dirección de la estructura, y (iii) verdaderas plantillas [27]. El relleno de espacios se refiere a la situación en la que el papel del catión orgánico es simplemente excluir el agua de los huecos de la estructura de la zeolita, disminuyendo las interacciones energéticas desfavorables entre el agua del disolvente y el tamiz molecular en crecimiento.

Se han realizado menos trabajos sobre el efecto director de estructura en la síntesis de tamices moleculares de AIPOs. Los agentes orgánicos más empleados son aminas primarias, secundarias, terciarias, cíclicas y sales de amonio cuaternarias [28]. Es sabido que en las condiciones de pH ácido utilizadas en las síntesis de AlPO_4 las especies tetraédricas de AlO_4 que forman los precursores de los productos cristalinos son inestables con respecto

a las especies octaédricas de aluminio [29]. Por esta razón, se ha propuesto como posible explicación que las aminas estabilizan las unidades de AlO_4 uniéndose a ellas y formando una cubierta hidrofóbica que resiste el ataque nucleofílico del disolvente [30].

1.3.3 Mecanismo de formación

La dificultad de intentar comprender los detalles precisos de los mecanismos y procesos que ocurren durante la formación de un material zeolítico se debe a la extrema complejidad de las cristalizaciones hidrotermales. Las reacciones se producen en sistemas multicomponentes en los que hay múltiples interacciones, reacciones químicas, equilibrios y procesos de nucleación y crecimiento de cristales que tienen lugar en una mezcla de reacción heterogénea.

Varios autores han propuesto mecanismos para la síntesis de materiales tamices moleculares. En particular, hay dos mecanismos postulados que comprenden los dos extremos de la gama:

- Mecanismo de transporte mediado por la disolución. Implica la disolución de los reactivos en la fase de solución, seguida del transporte de las especies de silicato/fosfato/aluminio disueltas en la disolución hasta los lugares de nucleación donde tiene lugar el crecimiento de los cristales.
- Mecanismo de transformación del hidrogel sólido. Implica la reorganización de la fase sólida desde un estado inicialmente amorfo a otro completamente ordenado (es decir, la zeolita cristalizada).

También es posible que el mecanismo se encuentre entre los dos extremos y, con mayor o menor importancia, participen ambos mecanismos en la formación del material microporoso.

Uno de los estudios más detallados sobre el mecanismo de formación de un tamiz molecular fue el de Burkett y Davis sobre la formación de ZSM-5 pura sílice [31]. En este caso, existe una estrecha relación entre la forma del catión NPr_2^+ y la intersección de los canales en ZSM-5. Como se muestra en la Figura 8, se descubrió que la formación de las especies orgánico-inorgánicas comenzaba por la superposición de esferas de hidratación alrededor del catión NPr_2^+ . Una esfera de hidratación consiste en la reordenación de moléculas de agua que rodean a un soluto bastante hidrofóbico a través de fuertes enlaces de hidrógeno [32].

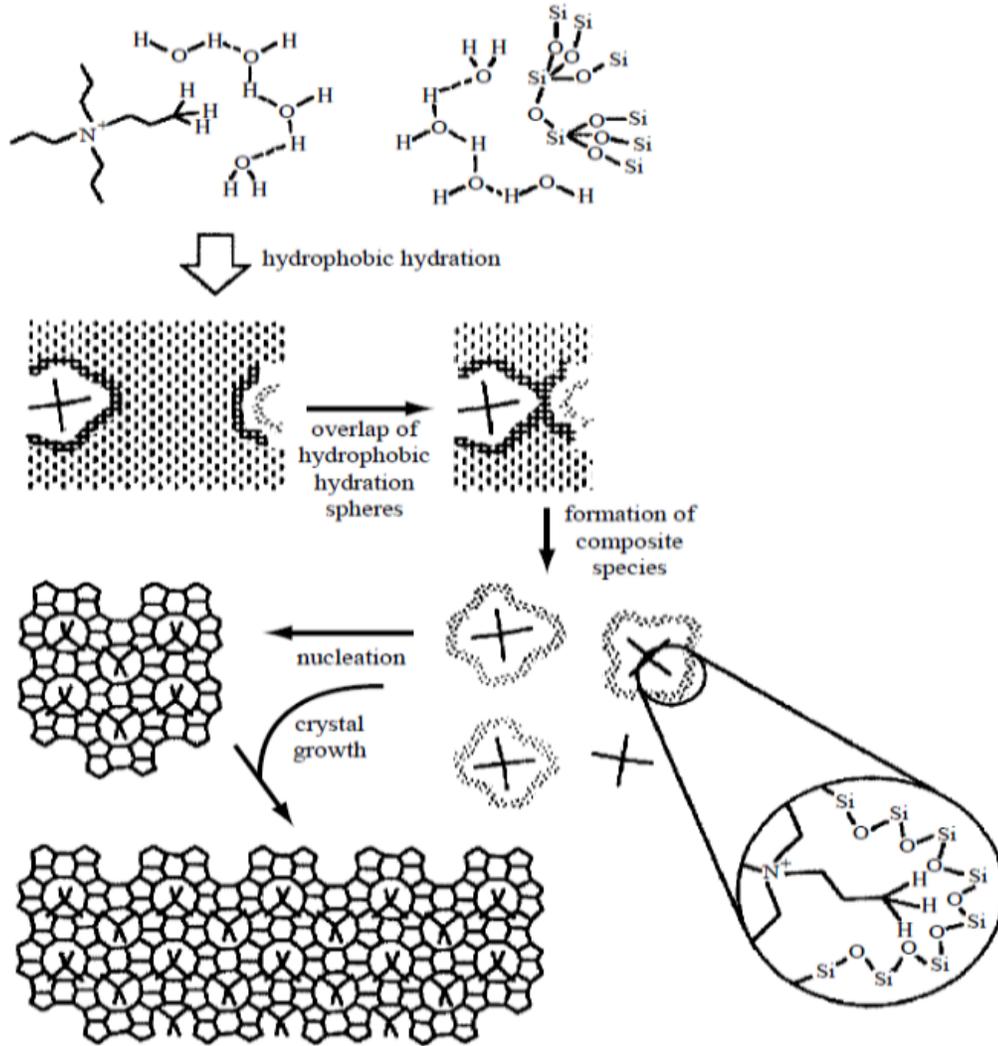


Figura 8: Diagrama esquemático del mecanismo de formación de Si-ZSM-5 [26].

Los mecanismos de formación de los aluminofosfatos y de otras clases de tamices moleculares relacionados se han estudiado menos que los de las zeolitas. Generalmente se considera que la primera etapa es la reacción de la fuente de aluminio (normalmente pseudoboehmita) con el ácido fosfórico para formar una capa amorfa de aluminofosfato [33]. Sin embargo, la siguiente etapa del proceso no está tan clara, algunos autores han argumentado que se produce una transformación directa en estado sólido para dar el producto cristalino final y otros que se produce una disolución completa de la capa de aluminofosfato para producir pequeñas unidades de construcción en fase de solución que posteriormente se condensa para formar los productos finales, de forma análoga a los mecanismos descritos en la síntesis de zeolitas [34].

1.3.4 Factores que influyen en la síntesis

- **Agente director de estructura.** Las aminas y las sales de amonio cuaternarias son los agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) más comunes usados en la síntesis de materiales zeolíticos [35].
- **Precusores inorgánicos.** Los principales precursores inorgánicos son: (a) Aluminio, se suelen emplear pseudoboheimitas $[\text{AlO}(\text{OH})]$ o gibsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. (b) Fósforo, la fuente más utilizada es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 . (c) Silicio. Las fuentes más utilizadas son la sílice coloidal, sílice micronizada y alcóxidos de silicio.
- **Agente mineralizante / pH de síntesis.** Se trata de una especie química que cataliza la ruptura y formación de enlaces T-O-T. Son de carácter nucleofílico como los iones hidroxilo (OH^-) o fluoruro (F^-). En la síntesis de aluminofosfatos los iones fluoruro no tienen esta función mineralizante y se emplean exclusivamente para el ajuste del pH [36].
- **Temperatura de cristalización.** Directamente relacionada con la velocidad del proceso de cristalización y la fase final formada. De manera general, temperaturas de síntesis más elevadas favorecen la formación de cristales de mayor tamaño y estructuras termodinámicamente más estables [37]. La temperatura de cristalización de los AIPOs suele ser superior a la de silicoaluminatos, por lo que los ADEs se pueden descomponer en el medio de síntesis.
- **Tiempo de cristalización.** Afecta a la morfología, tamaño de los cristales finales y a la pureza de la fase obtenida. Tiempos de síntesis muy largos tienen un efecto similar a temperaturas elevadas, favoreciendo la aparición de fases termodinámicamente más estables [38]. En cuanto a los AIPOs, el tiempo de cristalización es muy variado pero generalmente suelen ser menores que en la síntesis de zeolitas.

1.4. Propiedades y aplicaciones de los materiales zeolíticos.

Las tres principales aplicaciones de las zeolitas en los campos de la catálisis, la adsorción de gases y el intercambio de iones se presentan de forma esquemática en la Figura 9 [2].

A continuación, se resumen brevemente las aplicaciones de las zeolitas para luego centrarnos en las aplicaciones de los aluminofosfatos.

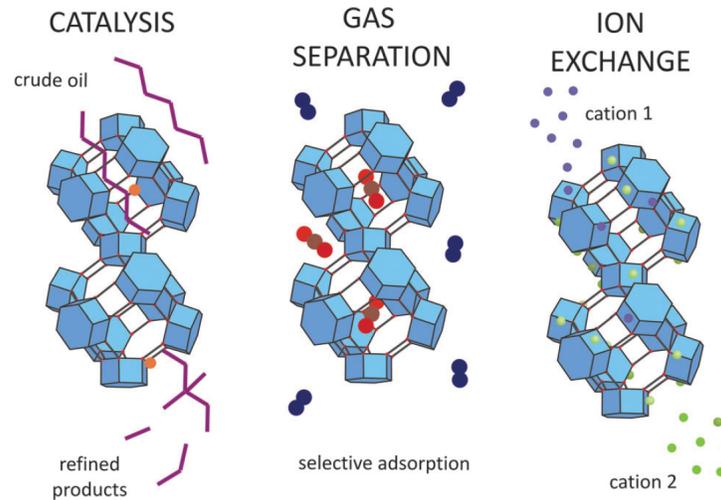


Figura 9: Esquema de las tres principales aplicaciones de las zeolitas: catálisis, separación de gases e intercambio iónico [39].

1. **Catálisis.** La aplicación de las zeolitas como catalizadores heterogéneos es la más importante desde un punto de vista económico en la industria. Estos materiales pueden incorporar centros ácidos, básicos o redox y su actividad viene determinada su composición química, ya que ésta influye directamente en el número de cargas existentes en la red y en la densidad electrónica de los oxígenos de red. La aplicación más relevante es el proceso de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), donde la zeolita Y es el componente clave debido al tamaño de sus poros y a su alta actividad [40].
2. **Separación de gases.** Los materiales zeolíticos son adsorbentes selectivos. La afinidad que poseen sobre una especie vendrá determinada por la apertura de los canales, el volumen de las cavidades y la relación carga/radio del catión de compensación de carga. Esta capacidad de discriminación se debe a que cada estructura posee unos canales y cavidades de tamaño uniforme que permite únicamente el acceso a ciertas moléculas, es decir, tienen selectividad de forma. El ejemplo clásico de separación de gases mediante zeolitas de cribado molecular es la separación de isómeros de xileno [41].
3. **Intercambio de iones.** Esta capacidad se debe a los cationes extrarred retenidos en los canales y cavidades de las zeolita y se encargan de compensar la carga negativa de la estructura. Dado que no forman parte de la red, son móviles y fácilmente intercambiables

por lo que las zeolitas pueden captar cationes de mezclas con otros cationes. Por ejemplo, la zeolita A se aplica industrialmente como formador de detergentes para captar los iones de Ca del agua e intercambiarlos con los iones de Na de la zeolita, lo que reduce la dureza del agua [42], siendo esta la principal aplicación de las zeolitas en cuanto a volumen de producción.

1.4.1 Aplicaciones aluminofosfatos

De las tres categorías mencionadas anteriormente, los aluminofosfatos tienen aplicaciones como adsorbentes selectivos y como catalizadores ya que, a diferencia de las zeolitas, la carga de la red es neutra en ausencia de sustituciones y la capacidad de intercambio iónica es nula. A continuación, describiremos algunos ejemplos de sus aplicaciones más relevantes.

1. **Adsorbente selectivo.** La diferencia de electronegatividad entre el Al y el P (1.6 y 2.2, respectivamente, en la escala de Pauling) les confiere a los aluminofosfatos un carácter hidrofílico y polar que determina su selectividad como adsorbentes. Una de los ejemplos más comunes es la eliminación de CO₂ o de compuestos sulfurados del gas natural y el petróleo y la captura de CO₂ de las corrientes post-combustión [43, 44].
2. **Catálisis ácida.** En general, las zeolitas empleadas en catálisis presentan centros ácidos más fuertes que los aluminofosfatos. Para aumentar las propiedades ácidas del material, se lleva a cabo la sustitución isomórfica de átomos de Si en el armazón de AIPO, dando lugar a los SAPO de gran utilidad en catálisis industrial. El SAPO-34 es bien conocido como catalizador de metanol a olefinas (MTO) y es utilizado actualmente en su producción industrial [45].
3. **Almacenamiento de calor y refrigeración.** La idea de almacenamiento sostenible de energía se basa en el secado total del material poroso mediante energía procedente de fuentes renovables. En una fase posterior, el material se rehidrata de forma controlada y con la adsorción de las moléculas de agua en los poros, la energía almacenada se libera como calor. La Figura 10 muestra la capacidad de trabajo del ciclo de refrigeración para varios adsorbentes. Tanto a alta como a baja temperatura, los valores para el AIPO-18 (0.31 y 0.24 $g_{adsorbato}/g_{adsorbente}$) superan con creces el valor alcanzado por el resto de

materiales [46]. Sin embargo, existen algunos inconvenientes que limitan su aplicación. El primero está relacionado con la degradación de la estructura tras unos pocos ciclos de carga-descarga en condiciones hidrotérmicas [47]. El otro se debe a los importantes costes de preparación por los caros templates que requiere la síntesis (como dietilamina o hidróxido de tetraetilamonio) [48]. No obstante, algunos de estos materiales ya han sido comercializados, como el AlPO-34 por Mitsubishi Plastics bajo el nombre de AQSOA-Z05 [49].

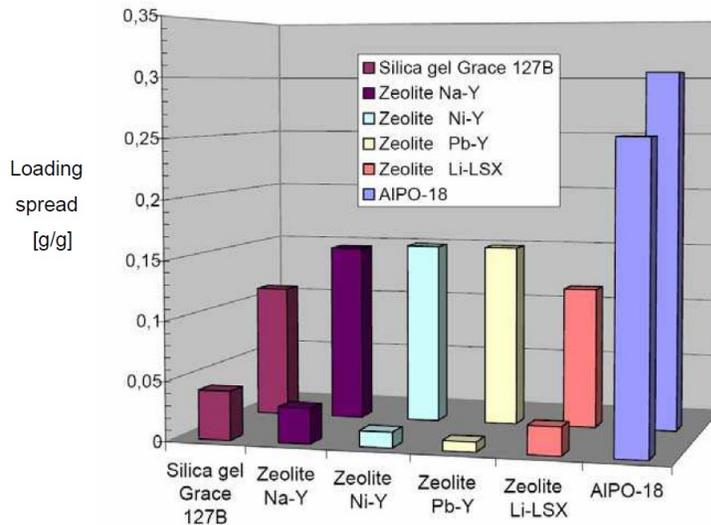


Figura 10: Capacidad de trabajo del ciclo de enfriamiento para varios adsorbentes. Fila frontal: adsorción 40°C, desorción a 95°C. Fila posterior: adsorción 30°C, desorción a 140°C [50].

4. **Transporte de agua.** Los materiales microporosos tienen un gran potencial para el almacenamiento de sustancias que se puedan alojar en sus poros, propiedad que sería de gran utilidad para, por ejemplo, enviar agua a las bases espaciales de una forma más compacta y económica. Eng-Poh et al. han sintetizado nanocristales de AlPO-5 mediante microondas con una capacidad de adsorción de $1.04 \text{ g}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$, significativamente mayor que la de otros materiales microporosos [51].

2. Objetivos

El objetivo del trabajo de fin de máster es la preparación de diversos materiales microporosos del tipo aluminofosfato (AIPO) con distinta estructura y tamaño de poro para realizar un estudio de sus propiedades de adsorción. En concreto, se pretende llevar a cabo la síntesis de los AIPOs con estructuras AEL, AFI, AET y VFI (AIPO-11, AIPO-5, AIPO-8 y VPI-5 respectivamente), en los que la apertura de poro varía desde aproximadamente 5 Å hasta más de 12 Å. A continuación, se realizará la caracterización de los materiales obtenidos empleando distintas técnicas, tales como difracción de rayos X en polvo, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica, adsorción de N₂ y agua, y resonancia magnética nuclear de sólidos, entre otras.

Concretamente, los objetivos desarrollados en este proyecto son los siguientes:

1. Síntesis y caracterización de los aluminofosfatos AIPO-11, AIPO-5, AIPO-8 y VPI-5, siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.
2. Caracterización de los materiales sintetizados mediante difracción de rayos X (DRX) en polvo e in situ, resonancia magnética nuclear (RMN), análisis termogravimétrico (TG), análisis elemental ICP (AE) y microscopio electrónico de barrido (SEM).
3. Estudio de las propiedades de adsorción de los AIPOs obtenidos empleando N₂ y agua como adsorbatos.

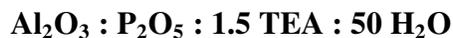
3. Procedimiento experimental

3.1. Reactivos

1. Agua destilada.
2. Ácido ortofosfórico (H_3PO_4) 85 wt %; Aldrich.
3. Ácido fluorhídrico (HF) 48 % (m/m); Alfa Aesar.
4. Trietilamina (TEA) >99 %; Aldrich.
5. Dipropilamina (DPA) >99 %; Aldrich.
6. Hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) 37 %; Aldrich.
7. Pseudobohemita (Al_2O_3) 74.6 % ; Sasol (Catapal A).
8. Pseudobohemita (Al_2O_3) 75.6 %; Sasol (Pural SB).
9. Hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ 50-57.5 %; Aldrich.

3.2. Condiciones de síntesis

3.2.1 Síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$



La síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ha sido ampliamente estudiada y al ser la más reproducible se ha decidido empezar por este material. El procedimiento de síntesis optimizado basado en el método validado por la IZA consta de los siguientes pasos: [52]

1. Mezclar el agua y el ácido fosfórico en un vaso de polietileno. Se agitan los reactivos hasta obtener una disolución homogénea.
2. Añadir lentamente la alúmina (Catapal A) sobre la disolución y se deja agitar la mezcla durante 5 horas.
3. Añadir el TEA lentamente, la disolución se calienta y se deja en agitación durante 15 horas.
4. Se introduce el gel de síntesis en un autoclave a 175°C sin agitación durante 24 horas.
5. El producto resultante se centrifuga con agua destilada a 1200 rpm, ya que la filtración es muy lenta. Se obtiene un sólido que se seca en la estufa a 50°C .

El producto seco ya está preparado para ser sometido al proceso de calcinación y caracterización. Es importante un primer análisis de rayos X en polvo (DRX) comparando con una muestra de referencia o con la base de datos de la IZA [52] para confirmar que la estructura es la esperada.

3.2.2 Síntesis del $\text{AlPO}_4\text{-11}$



El procedimiento de síntesis optimizado basado en el método validado por la IZA consta de los siguientes pasos: [52]

1. Mezclar el agua y el ácido fosfórico en un vaso de polietileno. Se agitan los reactivos hasta obtener una disolución homogénea
2. Añadir el DPA lentamente, la disolución se calienta y se deja en agitación hasta homogeneizar.

3. Añadir lentamente la fuente de aluminio (hidróxido de aluminio; Aldrich) sobre la disolución y se deja en agitación durante 2 horas.
4. Añadir lentamente el HF y agitar durante 2 horas.
5. Se introduce el gel de síntesis en un autoclave a 175°C sin agitación durante 14 horas.
6. El producto resultante se centrifuga con agua destilada a 1200 rpm ya que la filtración es muy lenta. Se obtiene un sólido que se seca en la estufa a 50°C.

El producto seco ya está preparado para ser sometido al proceso de calcinación y caracterización. Es importante un primer análisis de rayos X en polvo (DRX) comparando con una muestra de referencia o con la base de datos de la IZA [52] para confirmar que la estructura es la esperada.

3.2.3 Síntesis del AlPO_4 VPI-5



Este material ha presentado muchas dificultades en su síntesis, se obtuvieron buenos resultados siguiendo estrictamente el método descrito por John R. Anderson [53] empleando DPA como agente director de estructura. Las características de la pseudobohemita empleada resultaron ser determinantes para la obtención del producto deseado ya que sólo se obtuvo VPI-5 al utilizar Alúmina Pural SB SASOL. El procedimiento de síntesis optimizado consta de los siguientes pasos:

1. Preparar por un lado una disolución de ácido fosfórico con un tercio del agua total empleada. Por otra parte, se dispersa la alúmina (Pural SB) en los dos tercios de agua restantes hasta obtener una mezcla homogénea.
2. Se añade la disolución ácida lentamente (100-120 gotas/min) al slurry de alúmina en agitación (150 rpm) y se deja agitar 5 minutos tras la adición. Es importante obtener un gel uniforme. Una adición demasiado lenta o demasiado rápida tiene efectos negativos sobre la síntesis: la separación del gel en capas y un gel de excesiva viscosidad respectivamente.
3. Se deja envejecer el gel sin agitación a temperatura ambiente durante 2 horas.
4. Añadir el DPA lentamente (100-120 gotas/min) con agitación.
5. Se deja envejecer el gel sin agitación a temperatura ambiente durante 2 horas.

6. Se introduce el gel de síntesis en un autoclave a 130°C sin agitación durante 13 horas.
7. El producto resultante se lava con acetona y se seca a vacío para evitar las posibles transformaciones a AIPO-8.

El producto seco ya está preparado para ser sometido al proceso de calcinación y caracterización. Es importante un primer análisis de rayos X en polvo (DRX) comparando con una muestra de referencia o con la base de datos de la IZA [52] para confirmar que la estructura es la esperada.

3.2.4 Síntesis del AIPO₄₋₈



Se han ensayado diversos métodos de síntesis para el AIPO-8. En primer lugar se utilizó el método validado por la IZA empleando como precursor la alúmina Catapal A, realizando un barrido de temperaturas y tiempos. En ningún caso se obtuvieron buenos resultados. Posteriormente se probó cambiando el orden de adición de los reactivos y variando las condiciones de reacción con envejecimiento y sin envejecimiento a distintos tiempos y temperaturas, tampoco se obtuvieron buenos resultados. Buscando otra alternativa se probó con hidróxido de aluminio y con Pural SB como fuentes de aluminio sin obtener buenos resultados. A continuación, se probó con la receta de la patente de Stephen T. Wilson et al. [54] que emplea TBAOH como agente director de estructura y se utilizó como fuente de aluminio tanto Catapal A como Pural SB sin obtener buenos resultados. Cabe destacar que siguiendo la receta de la IZA empleando Pural SB se obtuvo el material VPI-5 tras un calentamiento a 125°C durante 24 horas. Esto es prueba de las transformaciones térmicas de AIPO-8 a VPI-5 y viceversa que se detallarán más adelante.

Finalmente se obtuvo el AIPO-8 a partir de la previamente sintetizada VPI-5, un ejemplo de transformación sólido-sólido bien conocido en la literatura. Varios artículos que estudian la transformación estructural de VPI-5 en AIPO-8 muestran su dependencia con diversos factores como la humedad, la temperatura y el agente director de estructura. Sin embargo, en la literatura existen varias afirmaciones sobre la reversibilidad de la transformación y el mecanismo y la cinética de la transformación se discuten de diversas formas [55–57]. En este

trabajo se obtuvo finalmente el AlPO-8 por calentamiento de la muestra sintetizada de VPI-5 a 75°C en atmósfera de nitrógeno húmedo.

El producto seco ya está preparado para ser sometido al proceso de calcinación y caracterización. Es importante un primer análisis de rayos X en polvo (DRX) comparando con una muestra de referencia o con la base de datos de la IZA [52] para confirmar que la estructura es la esperada.

3.3. Calcinación

Los cuatro materiales sintetizados fueron sometidos a diversos tratamientos de calcinación para encontrar la temperatura óptima de eliminación del compuesto orgánico ADE sin dañar el material y sin que se produzcan transformaciones estructurales indeseadas.

3.3.1 Calcinación del AlPO₄-5

Se elimina el ADE mediante una rampa de calentamiento de 2 etapas. En primer lugar, se aumenta la temperatura hasta alcanzar los 300°C tras 2 horas y manteniéndose esta temperatura durante 2 horas. Pasadas las 4 horas se extrae la muestra de la mufla.

Se analiza la muestra por DRX para comprobar que se mantiene la estructura y no se han producido transformaciones ni pérdidas de cristalinidad. Posteriormente se continúa con la caracterización.

3.3.2 Calcinación del AlPO₄-11

En primer lugar se trató de calcinar la muestra con una rampa de calentamiento que alcanzaba los 550°C pero el espectro de difracción de rayos X (DRX) realizado tras calcinar indicaba que se habían producido transformaciones no deseadas y pérdida de cristalinidad en el material. Además, con un estudio de termogravimetría (TG) se observó que el compuesto orgánico se eliminaba completamente a menor temperatura, entre 300 y 400°C .

Para determinar la temperatura óptima de calcinación se realizó un estudio de DRX in situ. Los resultados indican que por debajo de 300°C no está del todo calcinada, y por encima de 400°C se pierde la estructura. Como entre 300 y 400°C no hay ningún cambio observable y

teniendo en cuenta el estudio de análisis termogravimétrico se determina como temperatura óptima de calcinación 350°C.

Ante estos resultados se calcina la muestra con una rampa de calentamiento de 2 etapas. En primer lugar, se aumenta la temperatura hasta alcanzar los 300°C tras 2 horas y posteriormente se mantiene la temperatura a 300°C durante 2 horas. Pasadas las 4 horas se extrae la muestra de la mufla.

Se analiza la muestra por DRX para comprobar que se mantiene la estructura y no se han producido transformaciones ni pérdidas de cristalinidad. Posteriormente se continúa con la caracterización.

3.3.3 Eliminación del ADE de VPI-5

Tras realizar in estudio de DRX in situ se observó que a partir de los 50°C se produce la transformación de VPI-5 a AIPO-8 por lo que esta muestra no se puede calcinar de forma convencional. Para eliminar el orgánico en lugar de calcinar la muestra se lava con agua tras la síntesis, posteriormente con acetona y finalmente se seca a vacío a temperatura ambiente.

Se realiza un análisis elemental para comprobar que se ha eliminado todo el orgánico y se continúa con la caracterización.

Respecto al AIPO-8 se obtuvo por un tratamiento térmico a partir del AIPO VPI-5 por lo que el compuesto orgánico ADE ya ha sido eliminado en el proceso de síntesis y no requiere de tratamiento de calcinación.

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un método no destructivo para la caracterización estructural de todo tipo de materiales de estructura cristalina. Los rayos X son ondas electromagnéticas de alta energía con longitudes de onda de entre 0,01 y 10 nm, mismo orden de magnitud que las distancias de enlace y los tamaños atómicos. Esto da lugar a una dispersión de la radiación incidente significativa y detectable de los rayos X. Si se dirige un haz de rayos X monocromático hacia una muestra, la radiación es dispersada por los electrones de los

átomos [58]. Como los átomos de una red cristalina están dispuestos periódicamente, los rayos X se dispersan en planos atómicos paralelos. Cuando se cumple la ecuación de Bragg, la interferencia constructiva de las ondas difractadas conduce a máximos de la intensidad de luz. La ley de Bragg se expresa como sigue: [59]

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (2)$$

Esta condición relaciona la longitud de onda λ de los rayos X incidentes con el ángulo de difracción θ y la distancia d_{hkl} entre dos planos contiguos de la red. La interferencia constructiva se produce si la diferencia de camino entre un par de rayos X $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ es un número entero ($n= 1, 2, 3,\dots$) de longitudes de onda antes y después de la reflexión. Esta correlación matemática se representa gráficamente en la Figura 11.

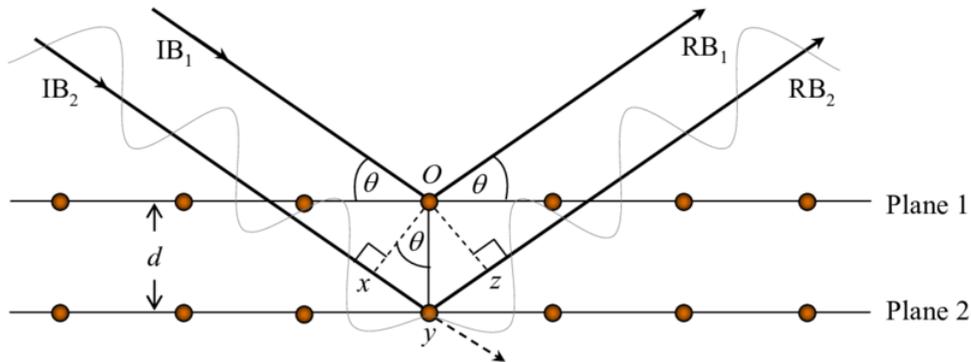


Figura 11: Condición para la interferencia constructiva dependiente de la λ de los rayos X, el ángulo de difracción θ y el espacio interplanar d_{hkl} [60]

El patrón de difracción de rayos X obtenido es característico de la estructura cristalina del material, por tanto, sirve como fundamento para el análisis cuantitativo y cualitativo de la estructura. La comparación del patrón de un material preparado con un patrón de referencia es una técnica rutinaria empleada en la mayoría de laboratorios, así como en este trabajo para confirmar la presencia de la estructura deseada en el sólido obtenido. El número, la posición, la anchura y la forma de los picos de difracción contienen información sobre la estructura cristalina del material pudiendo así obtener de un difractograma distintos parámetros como las dimensiones de la celda unidad del cristal, el tamaño y la forma de los cristales o la cristalinidad de la muestra [58].

Las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator, este equipo se muestra en la Figura 12. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 0.3 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra a 0.5 revoluciones por segundo. El análisis de los difractogramas obtenidos se realizó con el programa X'Pert HighScore Plus.



Figura 12: Difractómetro de rayos X empleado. CUBIX.

3.4.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una potente técnica de análisis de estructuras moleculares. Además de la técnica rutinaria bien establecida de la espectroscopia de RMN en estado líquido, en las últimas décadas se han dedicado muchos esfuerzos al avance de la espectroscopia de RMN en estado sólido, técnica empleada en este trabajo.

Todos los núcleos se caracterizan por las cuatro propiedades físicas: masa, carga eléctrica, magnetismo y espín. Los núcleos atómicos de espín no nulo tienen un momento magnético. Este vector puede ser orientado al aplicar un campo magnético externo, permitiendo así el estudio del entorno molecular del núcleo con la técnica de RMN [61]. Para un núcleo con un espín \vec{I} , el momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ es proporcional a su momento angular $\hbar\vec{I}$: [61]

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I} \quad (3)$$

En esta ecuación \hbar es la constante reducida de Planck y γ representa la constante giromagnética, que tiene un valor específico para cada núcleo. Por esta razón, esta técnica se caracteriza por su especificidad ya que podemos seleccionar el átomo a estudiar. En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los espines se orientan al azar (Figura 13). Respecto al estado energético los núcleos se encuentran en un estado fundamental degenerado, lo que significa que todos los espines tienen la misma energía. Si los dipolos con un espín $\vec{I} \neq 0$ se colocan en un campo magnético, los espines ya no se orientan al azar, sino que se alinean con el campo magnético [61]. Como resultado del campo magnético aplicado se produce un desdoblamiento de los niveles energéticos del núcleo, cuya diferencia energética será mayor cuanto mayor sea la fuerza del campo magnético externo (Figura 14). Si el núcleo colisiona con un fotón de energía igual a la diferencia de energía entre niveles podrá pasar al estado de spin de mayor energía. De esta forma, cuando un núcleo que se encuentra bajo el campo magnético e incide la radiación adecuada, decimos que está en resonancia y toda la energía recibida la utiliza en cambiar de spin.

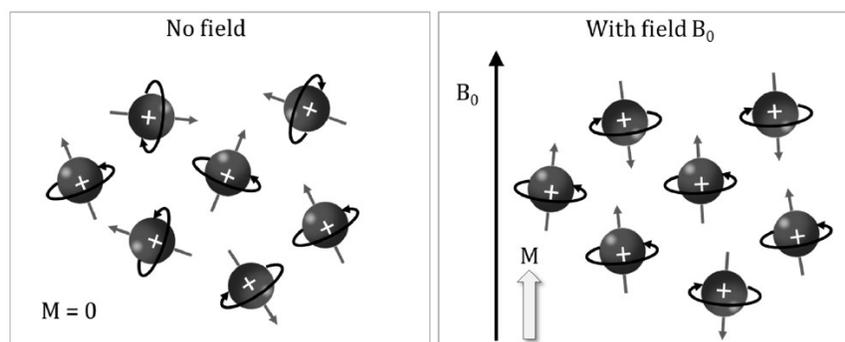


Figura 13: Orientación de los momentos magnéticos con y sin campo magnético externo B_0 [61].

Por otro lado, el núcleo atómico está rodeado por los electrones de otros átomos que también interactúan con el campo magnético aplicado. Los electrones giran alrededor del núcleo y generan un pequeño campo magnético que se opone al campo magnético externo. Como consecuencia el campo que actúa sobre el núcleo de estudio se debilita y se dice que el núcleo está apantallado. El campo magnético local modificado resulta en un desplazamiento de la frecuencia de resonancia que se denomina desplazamiento químico [62]. El núcleo

experimenta en consecuencia un campo magnético total, que consiste en la suma de estas dos contribuciones. Generalmente, factores como la electronegatividad de los grupos vecinos, las interacciones con un disolvente, la hibridación y la anisotropía, los efectos estéricos, etc tienen un impacto en el desplazamiento químico [62]. Debido a esta relación, el desplazamiento químico es un parámetro importante para obtener información directa sobre el entorno químico de un núcleo.

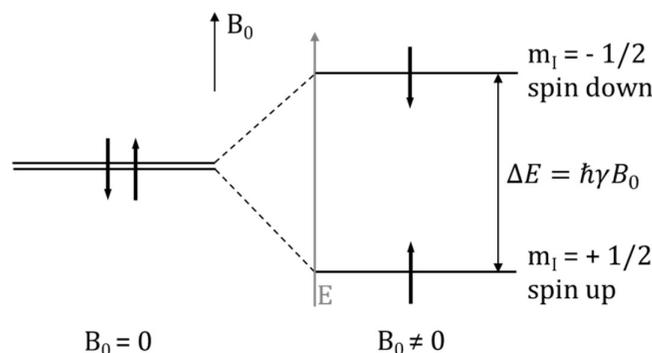


Figura 14: Diagrama energético de un núcleo con un número cuántico de espín de $I = 1/2$.

Los espectrómetros de RMN más comunes tienen 4 partes: un imán superconductor que genera el campo magnético; un emisor de radiofrecuencias (RF); un detector que mide la energía absorbida por la muestra; y un equipo que transforma los datos en el espectro de RMN. El equipo utilizado para realizar las medidas de RMN de los sólidos obtenidos fue un Bruker AV400.

La espectroscopia de RMN es ideal para el estudio de los materiales de aluminofosfato, ya que contienen dos isótopos (^{27}Al y ^{31}P), que pueden ser fácilmente detectados por RMN debido a que su abundancia natural es del 100 % y a su relación giromagnética relativamente alta. Se realizaron medidas de RMN de “ángulo mágico” (MAS-RMN) de los núcleos de aluminio y fósforo para cada una de las cuatro muestras antes y después de calcinar. Respecto al RMN de ^{27}Al , podemos identificar su estado de coordinación mediante el desplazamiento químico. Las señales con menor valor de desplazamiento químico corresponden a mayor coordinación del átomo de aluminio. Por otro lado, en el RMN de ^{31}P , se podrán identificar las posiciones cristalográficas ocupadas por átomos de fósforo, informando de las diferentes estructuras de aluminofosfato ya que variarán los ángulos Al-O-P. Los valores de $\delta_{iso}(^{31}\text{P})$

están referenciados con respecto a una solución acuosa de 85 % en peso de H_3PO_4 y los del δ_{iso} (27Al) a una solución acuosa de AlCl_3 1 M.

3.4.3 Análisis elemental (AE)

Técnica que permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Este método se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante su combustión con oxígeno a una temperatura aproximada de 1020°C . Los productos de la combustión son transportados por el gas portador hasta una columna cromatográfica donde se realiza la separación. Un detector de conductividad térmica proporciona una señal característica para cada elemento que luego se interpreta y se expresa de forma porcentual [63]. Las muestras en estado sólido no volátil o líquido viscoso deben ser homogéneas y libres de disolventes. Además, no deben contener mercurio.

Esta técnica se ha empleado en este trabajo para comprobar el estado del agente director en la muestra sintetizada y para evaluar la cantidad del mismo presente en la muestra basándonos en la cantidad de C, H y N resultantes. Los resultados se compararon empleando diferentes técnicas de síntesis. El equipo empleado fue un analizador CNHS EA3000 de Eurovector (Figura 15) empleando sulfanilamida como patrón.



Figura 15: Equipo AE empleado en este estudio [64].

3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico o análisis gravimétrico térmico (TGA) es un método de análisis térmico en el que se mide la masa de una muestra a lo largo del tiempo mientras se produce una variación de la temperatura. Esta medición proporciona información sobre fenómenos físicos, como las transiciones de fase, la absorción, la adsorción y la desorción; así como sobre fenómenos químicos, como las quimisorciones, la descomposición térmica y las reacciones sólido-gas (por ejemplo, la oxidación o la reducción) [65].

Un analizador termogravimétrico consiste en una balanza de precisión con un platillo de muestra situado dentro de un horno con una temperatura de control programable. Los datos obtenidos se representan en un gráfico denominado curva TGA con la masa o el porcentaje de masa respecto a la masa inicial en el eje y frente a la temperatura o el tiempo en el eje x . La primera derivada de la curva TGA (la curva DTG) puede trazarse para determinar puntos de inflexión útiles, así como para el análisis térmico diferencial (DTA). Este último método se basa en la comparación con una muestra control que en las condiciones de operación no sufre ninguna modificación, lo que permite determinar si un proceso es endotérmico o exotérmico. Las medidas se efectuaron con una rampa de temperatura hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y con una corriente de aire seco cuyo flujo fue de 20 mL min^{-1} . El equipo empleado es el STA 449 F3 Jupiter de Netzsch (Figura 16).



Figura 16: Equipo TGA empleado en este estudio [66].

3.4.5 Análisis químico (ICP-AES)

La espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) es una técnica utilizada para la detección de elementos químicos. Es un tipo de espectroscopia de emisión que emplea el plasma acoplado inductivamente para producir átomos e iones excitados. Este método se denomina espectrometría de emisión ya que tras la excitación los átomos emiten radiación electromagnética en una longitud de onda característica. Es conocido y utilizado por su capacidad para detectar metales y varios no metales en muestras líquidas en concentraciones muy bajas.

Su funcionamiento se basa en la ionización del plasma al calentar inductivamente el gas con una bobina electromagnética. El plasma contiene una concentración suficiente de iones y electrones para hacer que el gas sea eléctricamente conductor. La temperatura de la fuente oscila entre los 6000 a 10 000 K. Las muestras a analizar se introducen en el plasma tras pasar la muestra líquida por un nebulizador. La muestra se evapora, las moléculas se rompen y los átomos constituyentes se excitan dando lugar a la posterior emisión. La intensidad de las emisiones de varias longitudes de onda de luz son proporcionales a las concentraciones de los elementos dentro de la muestra.

Este método se ha empleado para determinar la cantidad de aluminio y fósforo presentes en los aluminofosfatos sintetizados. El equipo empleado fue un espectrofotómetro ICP de tipo óptico iCAP PRO XP ICP-OES (Figura 17).



Figura 17: Equipo ICP empleado en este estudio [67].

3.4.6 Adsorción de N₂

Una de las principales propiedades que caracteriza a los aluminofosfatos y que queremos determinar en este estudio es su porosidad. Para cuantificar esta propiedad se han realizado estudios de adsorción de N₂ para obtener el área superficial y el volumen de poro de las muestras sintetizadas de AIPO-5, AIPO-8, AIPO-11 y VPI-5.

Para la caracterización de la superficie específica se empleó la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida [68]. La teoría BET se aplica a los sistemas de adsorción multicapa que generalmente utilizan nitrógeno como adsorbato por lo que el análisis se suele realizar a la temperatura de ebullición del N₂(77K). También se utilizan otros adsorbatos tales como (argón, dióxido de carbono y agua), aunque con menos frecuencia, lo que permite la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medición.

El modelo BET está basado en la teoría de Langmuir para la adsorción molecular de monocapa. Siguiendo las hipótesis que plantea esta teoría se obtiene la ecuación BET, que en su forma linealizada tiene la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (4)$$

En esta expresión, P es la presión del adsorbato gas en equilibrio; P_0 es la presión de saturación del adsorbato gaseoso; V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P ; V_m es el volumen de gas adsorbido para completar la monocapa; y C es la constante adimensional relacionada con la entalpía de adsorción del adsorbato gas en la muestra en polvo.

Aún no está claro cómo encontrar el rango lineal del gráfico BET para materiales microporosos eliminando cualquier subjetividad. Dos criterios fundamentales empleados en este sentido son: (1) El parámetro C debe ser positivo, lo que implica que cualquier intersección negativa en el gráfico BET indica un rango no válido de la ecuación BET (2) El rango empleado debe limitarse al intervalo donde el término $V(\frac{1-P}{P_0})$ aumente continuamente con $\frac{P}{P_0}$.

A partir de la isoterma resultante del análisis y empleando la ecuación anterior se obtiene el parámetro V_m volumen adsorbido para completar la monocapa. Conociendo el valor del área ocupada por cada molécula de N₂ a 77K (16.4Å) es posible calcular la superficie BET. Por

otra parte, para obtener el volumen de microporo se emplea el método “t-plot” desarrollado por de Boer en 1966 [69].

Las muestras fueron pastilladas y tamizadas para tener un tamaño de partícula de 0.2-0.4mm y se desgasificaron a elevada temperatura durante toda la noche para eliminar las sustancias que puedan quedar en los poros. Cada muestra se desgasificó a una temperatura distinta debido a los problemas de estabilidad que presentaban algunas muestras. El AIPO-11 y AIPO-5 se desgasificaron a 150°C mientras que el AIPO VPI-5 y AIPO-8 a 50°C. El equipo en el que se realizaron las medidas fue un Micromeritics ASAP 2420.

3.4.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que emplea un haz de electrones para producir imágenes de una muestra alcanzando la escala nanométrica. Los electrones se emiten desde un filamento y se coliman en un haz para ser proyectados mediante lentes magnéticas hacia la superficie de la muestra. La interacción con los átomos a distintas profundidades, produce varias señales que contienen información sobre la superficie topografía y composición de la muestra. Al irradiar una muestra con electrones acelerados se producen varios tipos de señales que pueden ser estudiadas: electrones secundarios (SE), electrones reflejados o electrones retrodispersados (BSE), rayos X característicos (EDS) y luz (catodoluminiscencia) (CL), electrones Auger y electrones transmitidos (TE). Estas señales se representan en la Figura 18.

En función de la señal de interés se empleará un detector determinado. La intensidad de la señal se procesa en el detector y junto con la posición del haz se reproduce una imagen de la muestra de estudio. El modo SEM se basa en los electrones secundarios originados en la superficie o en las regiones cercanas a la superficie de la muestra. Son el resultado de interacciones inelásticas entre el haz de electrones primario y la muestra y tienen menor energía que los electrones retrodispersados. Con estos electrones se obtienen imágenes de la superficie del sólido con una resolución de hasta 1nm. Para evitar la interacción de los electrones con las partículas del aire es fundamental que las muestras sean analizadas en condiciones de alto vacío [71].

Gracias a esta técnica se han obtenido imágenes de los aluminofosfatos sintetizados y

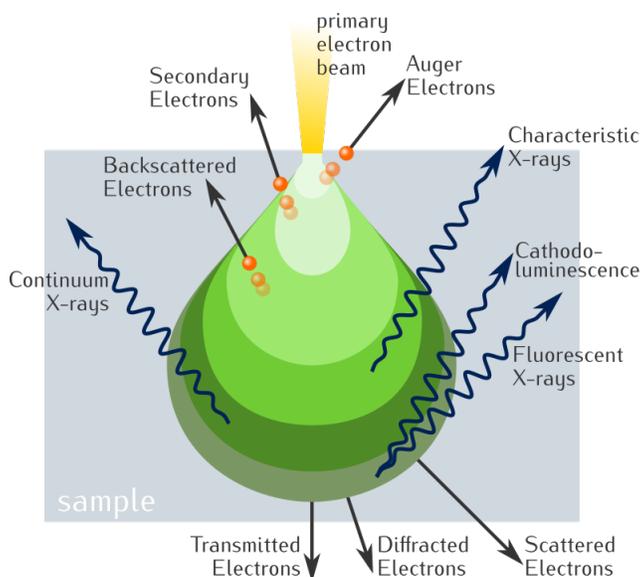


Figura 18: Volumen de interacción electrón-superficie y alcance de la emisión de cada tipo de señal [70].

se ha estudiado la morfología y tamaño de los cristales obtenidos. La muestra no debe ser molida en exceso para no romper o alterar forma de los cristales. El sólido seco obtenido tras la síntesis se esparce sobre un film de doble cara que se pega al portamuestras. El equipo utilizado pertenece al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València y es un modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS.

4. Discusión de resultados

4.1. Difracción de rayos X

Tras la síntesis de cada material el primer paso es realizar un análisis de difracción de rayos X comparando con el diagrama patrón de referencia para comprobar que se ha obtenido el material cristalino y sin mezcla de fases. Tras probar diversas condiciones de reacción y composiciones del gel de síntesis para cada material, finalmente se obtuvieron los cuatro materiales objetivo AIPO-5, AIPO-8, AIPO-11 y VPI-5. A continuación, se discuten los diagramas de rayos X de las mejores muestras comparándose con sus patrones de referencia simulados.

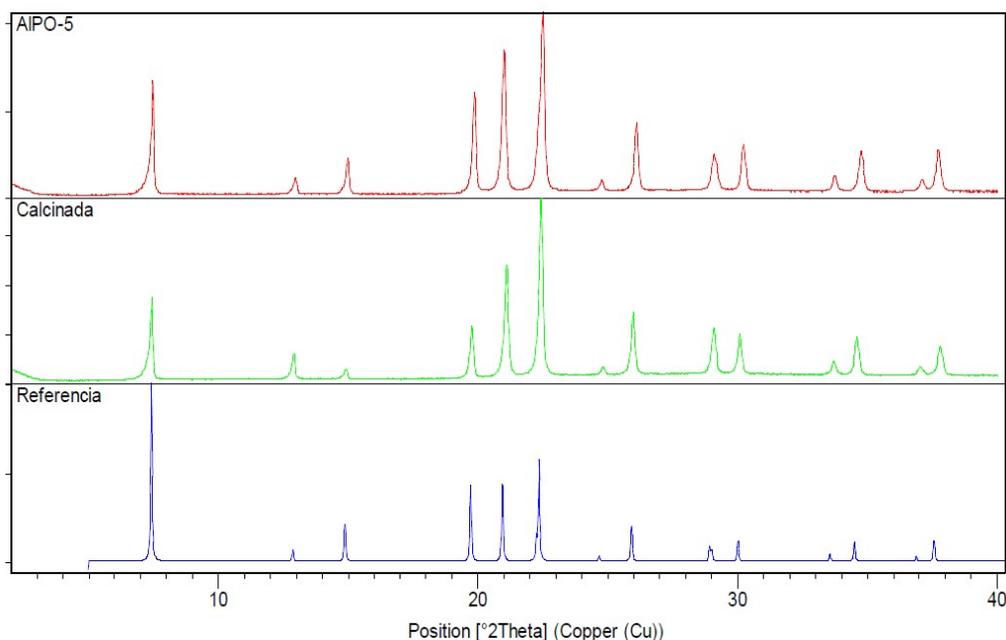


Figura 19: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra sintetizada AIPO-5 antes (rojo) y después (verde) de la calcinación junto con el diagrama de referencia (azul).

En primer lugar, se sintetizó el AIPO-5, cuyo diagrama de rayos X se muestra en la Figura 19. Se observa que los picos de la referencia coinciden perfectamente con la muestra sintetizada. Tras realizar la calcinación para eliminar el material orgánico como se describe en el ‘Procedimiento experimental’, se observa en el diagrama de DRX que se mantiene la estructura cristalina del material. Por lo que se puede concluir que la muestra de AIPO-5 ha

sido sintetizada con éxito en este trabajo.

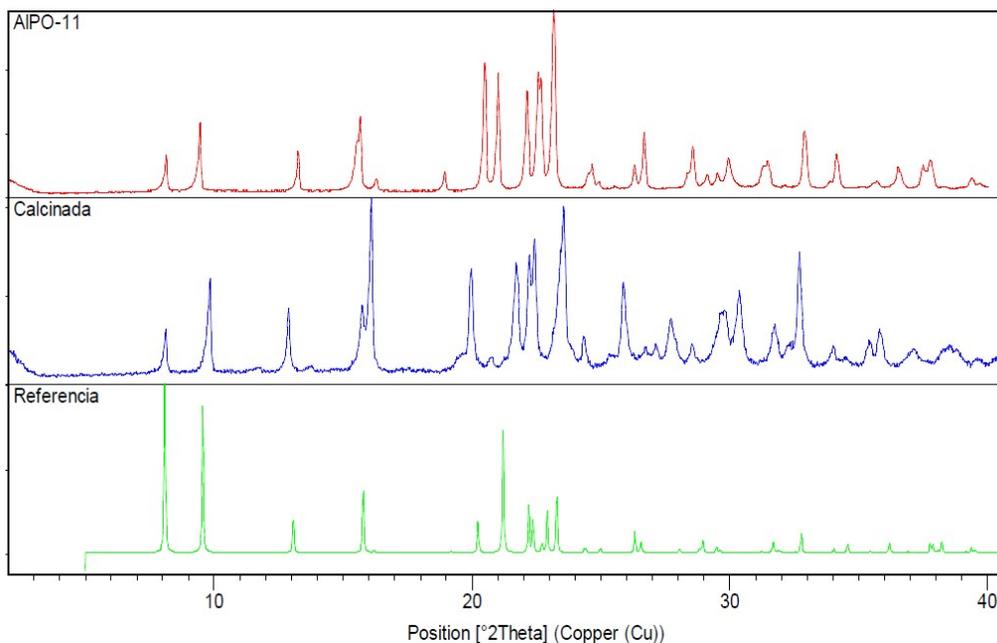


Figura 20: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra sintetizada AIPO-11 antes (rojo) y después (azul) de la calcinación junto con el diagrama de referencia (verde).

El segundo material sintetizado con éxito fue el AIPO-11. Como se observa en la Figura 20, el diagrama resultante es muy similar al del patrón de referencia. Por otra parte, se observa que tras la calcinación se ha perdido algo de cristalinidad en la muestra ya que hay más ruido en el diagrama, especialmente a ángulos mayores en torno a 25-40 $^{\circ}2\theta$.

En tercer lugar, se obtuvo el AIPO VPI-5 cuya transformación a AIPO-8 dificultó mucho la síntesis de este material. Tras probar varios métodos de síntesis, finalmente se obtuvo una muestra que presentaba el diagrama de rayos X de la Figura 21. Se observa que no presenta los dos picos a aproximadamente 0-5 $^{\circ}2\theta$ característicos del AIPO-8. Ante este resultado y mediante la comparación con el diagrama de referencia de VPI-5 confirmamos que se obtuvo el AIPO VPI-5 deseado.

En este caso no fue necesaria la calcinación del material ya que se eliminó el orgánico mediante un lavado con acetona y secado a vacío con el fin de evitar la transformación a AIPO-8 que se observa a partir de 50°C. Sin embargo, observamos la presencia de algunos picos de difracción que no corresponden con el diagrama simulado. Esto se atribuye a que la

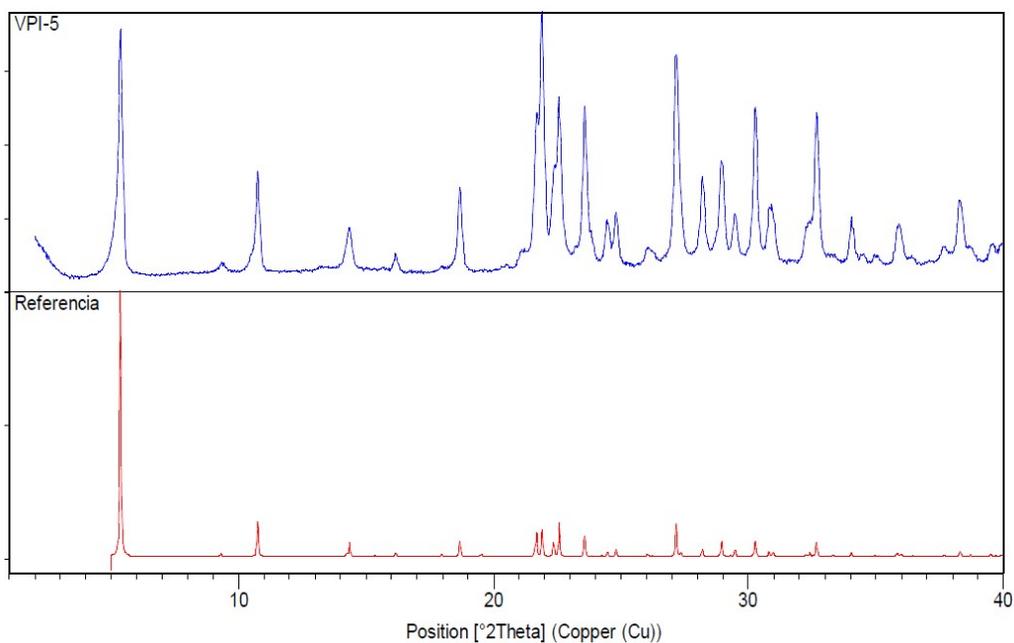


Figura 21: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra sintetizada VPI-5 antes y después de la calcinación junto con el diagrama de referencia.

presencia del orgánico ocluido modifica ligeramente la estructura cristalina del AlPO VPI-5, disminuyendo su simetría y, por tanto, aumentando el número de señales de difracción en el sólido sin calcinar.

Por último, para la obtención del AlPO-8 se realizó un estudio de DRX in situ del AlPO VPI-5 debido a la estrecha relación que sabemos que comparten estas dos estructuras. Durante la síntesis del AlPO VPI-5 ya se observaron transformaciones a AlPO-8 durante la calcinación por lo que se tuvo que eliminar el compuesto orgánico de una forma alternativa ('Procedimiento'). Para estudiar con mayor profundidad esta transformación, se han realizado tres estudios de DRX in situ.

4.1.1 Estudio DRX in situ de VPI-5 (N₂ seco)

En primer lugar, se llevó a cabo una calcinación de la muestra de VPI-5 sintetizada en atmósfera de N₂ para evaluar si de esta forma se producía la transformación a AlPO-8 o podíamos obtener el sólido VPI-5 estabilizado.

En la Figura 22 se presentan los diagramas de DRX más relevantes del AlPO VPI-5 durante

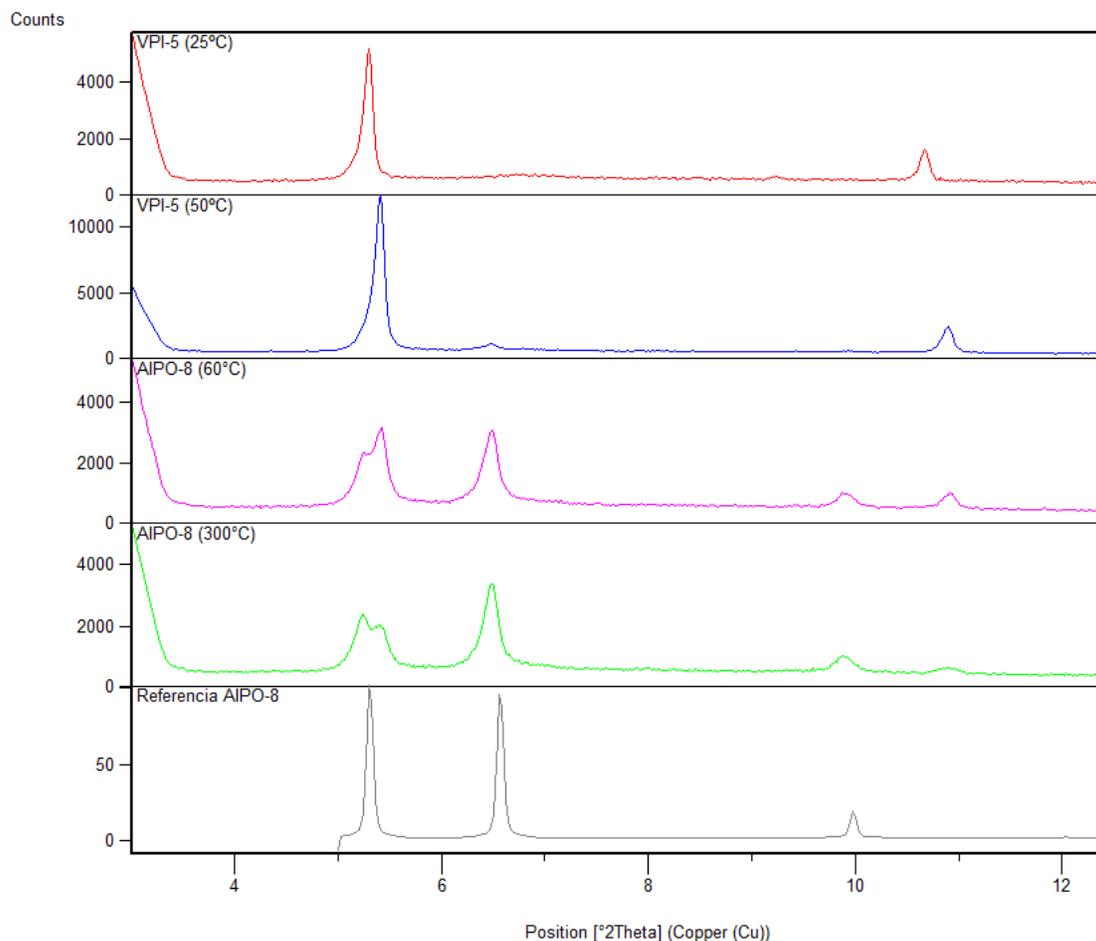


Figura 22: Diagramas DRX de VPI-5 durante el tratamiento con N₂ seco.

el estudio con N₂ seco junto con el diagrama de referencia del AIPO-8. Se realizaron medidas espaciadas en 1 hora tomando 2 o 3 medidas a cada temperatura, durante todo el experimento en un flujo de 40ml/min a través de la muestra.

En el primer diagrama a 25°C observamos que la muestra presenta un diagrama característico del AIPO VPI-5. A 50°C aumenta la intensidad del primer pico y se contrae la celda lo que sugiere que se ha producido una pérdida de agua ocluida en el material. El siguiente cambio se produce a 60°C donde observamos que se desdobra el primer pico y aparece un pico a 6.5°2θ, característico del AIPO-8. Aumentando la temperatura no se producen cambios significativos hasta alcanzar los 300°C, punto en el cual la intensidad del segundo pico baja y aumenta la del primero. Esto indica que hay una transformación estructural en este rango de temperatura, transformándose el AIPO VPI-5 en AIPO-8. Finalmente calentamos hasta 600°C

obteniendo el mismo diagrama DRX por lo que finalizamos el estudio y se enfría la muestra. Tras el enfriamiento se realiza otra medida a 30°C sin cambios en el diagrama por lo que se mantiene la estructura de AlPO-8.

Por lo tanto, no hemos conseguido obtener un AlPO VPI-5 estable. Sin embargo, se ha obtenido el AlPO-8 puro.

4.1.2 Estudio DRX in situ de VPI-5 (N₂ húmedo)

En segundo lugar, se realizó un estudio de VPI-5 con nitrógeno húmedo en un flujo de de 40 ml/min a una humedad relativa constante del 25 % a 25°C.

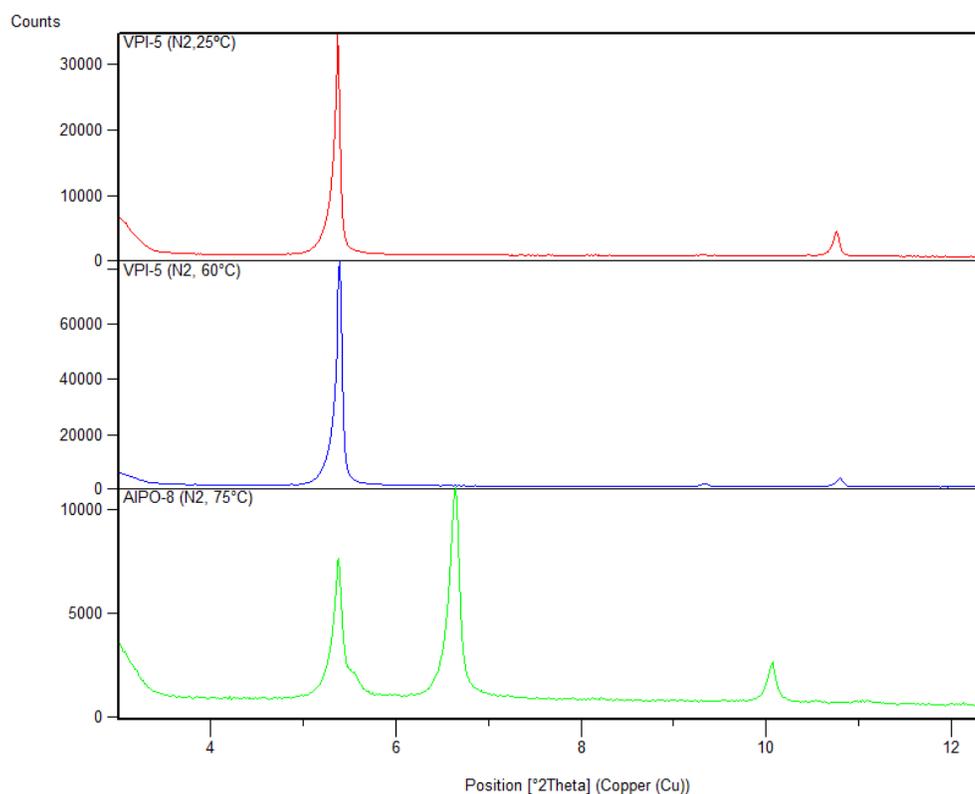


Figura 23: Diagramas de difracción de rayos X de la muestra sintetizada VPI-5 durante un tratamiento con N₂ húmedo.

En la Figura 23 observamos que a 25°C el diagrama corresponde al del AlPO VPI-5. A 60°C aumenta la intensidad de los primeros picos lo que indica que la estructura pierde agua o material orgánico del interior de los poros. En este punto no cambia la celda unidad ni la

simetría. El siguiente cambio se produce a 75°C, observamos un cambio de fase a AIPO-8 con la aparición del pico a $6.4^{\circ}2\theta$ característico de este material. Además, se obtienen picos más estrechos que en el estudio anterior en ausencia de humedad, lo que indica que obtenemos una fase más cristalina de AIPO-8. Este diagrama se mantiene sin cambios hasta alcanzar los 175°C por lo que finalizamos el estudio en este punto. Tras el enfriamiento se realiza otra medida a 30°C y observamos que se mantiene la estructura de AIPO-8.

Estos dos estudios indican que la transformación a AIPO-8 se ve favorecida en presencia de agua ya que el cambio de fase se ha dado a temperaturas similares pero en el caso de la atmósfera de N₂ húmedo se ha obtenido un AIPO-8 de mayor cristalinidad.

4.1.3 Estudio DRX in situ de AIPO-8 (N₂ seco)

El tercer estudio de difracción de rayos X in situ se realizó sobre la muestra de AIPO-8 para estudiar la reversibilidad de la adsorción de agua registrándose diagramas de difracción con el tiempo. Para ello, se expuso la muestra a una atmósfera de N₂ seco durante 20 horas a 25°C en flujo de 40 ml/min.

En la Figura 24 se muestran algunos de estos diagramas. Al comenzar el estudio tenemos el diagrama correspondiente a AIPO-8 observándose una relativa menor intensidad de los picos de difracción a ángulo bajo ($<7^{\circ}2\theta$), así como un desdoblamiento de muchos de los picos característicos del material AIPO-8 como se observa en el pico de difracción a aproximadamente $10.2^{\circ}2\theta$. Tras 10 horas de secado, se mantiene la estructura característica del AIPO-8 y se observa un único pico inicialmente desdoblado a $10.1^{\circ}2\theta$. Continuamos el estudio durante otras 10 horas sin observar cambios significativos hasta obtener el último diagrama de la Figura 24. Estos cambios de intensidad de picos y desdoblamientos se asignan a pequeñas modificaciones estructurales inducidas por la presencia de agua adsorbida en el material AIPO-8. La presencia de estos cambios en el sólido tratado con N₂ seco indica que el agua se desorbe fácilmente a temperatura ambiente, lo que en principio indica que existe una interacción débil agua-estructura en el material AIPO-8.

Por otro lado, no hemos observado que la transformación de fase VPI-5 a AIPO-8 en las condiciones especificadas en este estudio sea reversible.

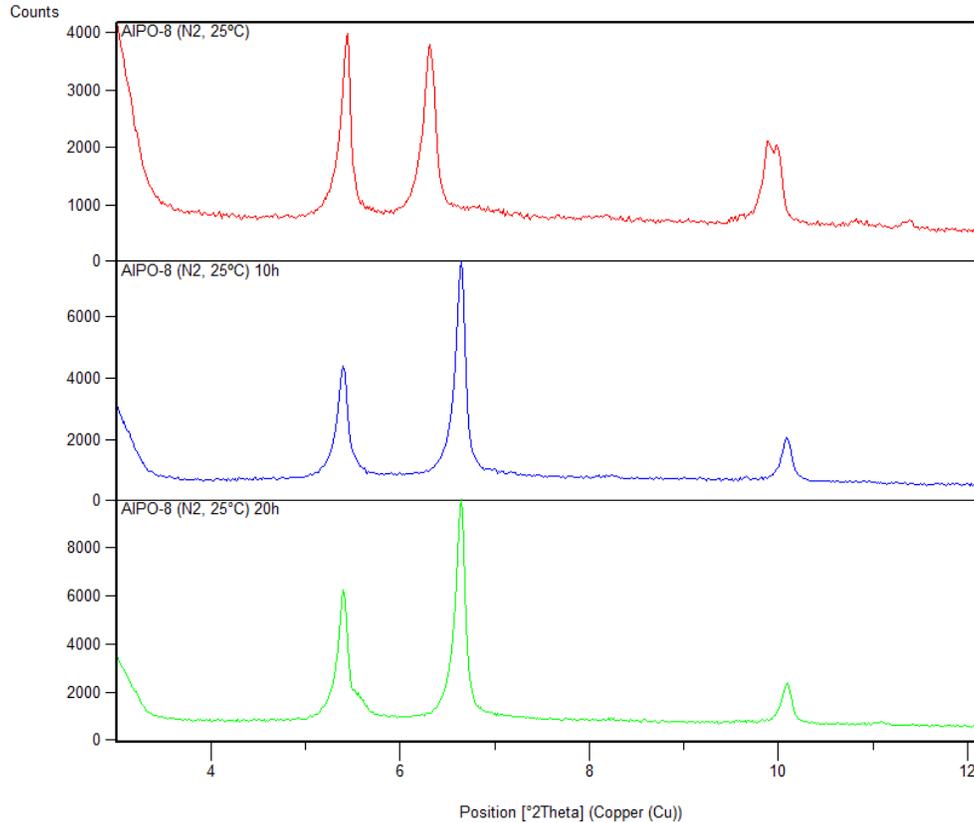


Figura 24: Diagramas de difracción de rayos X de la muestra sintetizada AIPO-8 durante un tratamiento de secado con N₂ seco.

4.2. Análisis químico de los materiales obtenidos

Se determinó el contenido en C, N e H de cada material para obtener información sobre la estabilidad del agente orgánico director de estructura que queda ocluido en el material. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

En todos los casos excepto en el del AIPO-8 se ha obtenido una relación C/N muy próxima a la del ADE (TEA en el AIPO-5 y DPA en el AIPO-11, AIPO-8 y VPI-5), lo que indica que la molécula orgánica no descompone una vez incorporada al sólido. En el caso del AIPO VPI-5 hay menos compuesto orgánico ya que se realizaron sucesivos lavados con acetona y secado a vacío para eliminar el orgánico sin necesidad de calcinar. En el caso del AIPO-8 se observa una cantidad de ADE muy cercana a 0 ya que se obtuvo a partir de un tratamiento térmico del AIPO VPI-5 en el que se eliminó el ADE de su estructura. La relación C/N obtenida no concuerda con la del ADE ya que durante el tratamiento térmico se descompone parcialmente.

Tabla 2: Resultados del análisis elemental. Se presenta la relación atómica C/N y el valor teórico entre paréntesis.

Material	%N	%C	%H	C/N
AIPO-5	0.94	4.88	1.47	6.1 (6)
AIPO-11	0.86	4.30	1.51	5.8 (6)
VPI-5	0.79	3.84	2.94	5.7 (6)
AIPO-8	0.11	0.42	2.16	4.45 (6)

Los contenidos en Al y P de los materiales sintetizados sin calcinar se determinaron por ICP-AES, tal y como se muestra en la Tabla 3. Se observa que en todas las muestras hay una mayor cantidad de aluminio que de fósforo en la red por lo que el aluminofosfato contendrá mayor cantidad de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que $[\text{PO}_4]^{3-}$. El AIPO VPI-5 es la muestra con mayor exceso de aluminio que casi alcanza una relación P/Al=0.5, mientras que el AIPO-5 incorpora más contenido de fósforo en su red. En el caso Del AIPO-8 no se realizó el análisis ya que se obtuvo a partir del VPI-5 por lo que el contenido P/Al sería prácticamente igual al de la muestra VPI-5. Ante estos resultados clasificamos las muestras según su carácter hidrófilo que se ve favorecido por los átomos de aluminio: VPI-5 >AIPO-11 >AIPO-5.

Tabla 3: Resultados el análisis químico.

Material	%Al	%P	P/Al
AIPO-5	22.18	21.77	0.85
AIPO-11	21.54	18.35	0.74
VPI-5	20.60	14.79	0.63

El número de átomos T y átomos de oxígeno por celda unidad para cada estructura es: AIPO-5 ($\text{T}_{24}\text{O}_{48}$), AIPO-11 ($\text{T}_{40}\text{O}_{80}$) y VPI-5 ($\text{T}_{36}\text{O}_{72}$). A partir de los resultados del AE y teniendo en cuenta la composición de la celda unidad de cada estructura podemos calcular el

número de átomos de Al y P por celda unidad y su peso molecular para cada material. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición atómica de la celda unidad de cada material.

Material	Al/c.u.	P/c.u.	P.m. de la c.u.(u)
AIPO-5	13.0	11.0	1459.4
AIPO-11	23.0	17.0	2427.0
VPI-5	22.1	13.9	2178.7

4.3. Análisis termogravimétrico de las muestras

En la Figura 25 se muestra el análisis termogravimétrico para el AIPO-5. La primera pérdida de peso hasta los 100°C se asigna a la eliminación del agua fisisorbida en la superficie del material. La segunda pérdida de peso entre los 150-300°C corresponde a la eliminación del ADE trietilamina ocluido en los poros y es donde se produce la mayor pérdida de masa (7.5 %). Por esta razón, es posible afirmar que la temperatura de calcinación apropiada para esta muestra debe ser al menos 300°C, en buen acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

En el caso del AIPO-11 (Figura 26), se observa una primera pérdida de peso debida a la pérdida de agua hasta los 200°C y, en segundo lugar a 300°C se observa la eliminación del ADE dipropilamina. De esta forma, la temperatura de calcinación empleada para el AIPO-11, 350 °C, se considera suficiente para la completa eliminación del orgánico ocluido.

Por último, se presenta en la Figura 27 el TG del AIPO VPI-5. En este caso, suponemos que la primera pérdida de peso a 120°C se debe a la eliminación del DPA. Esto es coherente con el mayor diámetro de poro del material, lo que permitiría la eliminación del DPA a baja temperatura. Teniendo en cuenta las aperturas de poro de cada material: 10 MR, 12 MR y 18 MR para el AIPO-11, AIPO-5 y VPI-5 respectivamente; sería coherente obtener temperaturas de eliminación del ADE decrecientes con el mayor tamaño de poro: 300, 150 y 120°C respectivamente.

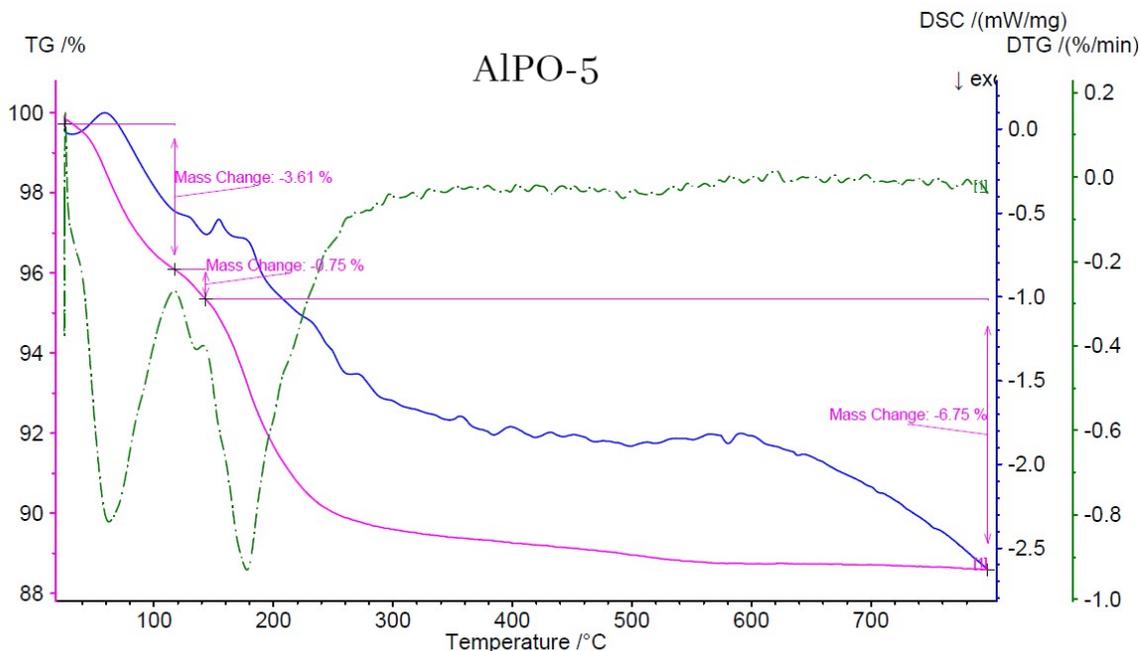


Figura 25: Análisis termogravimétrico (TG) de AIPO-5.

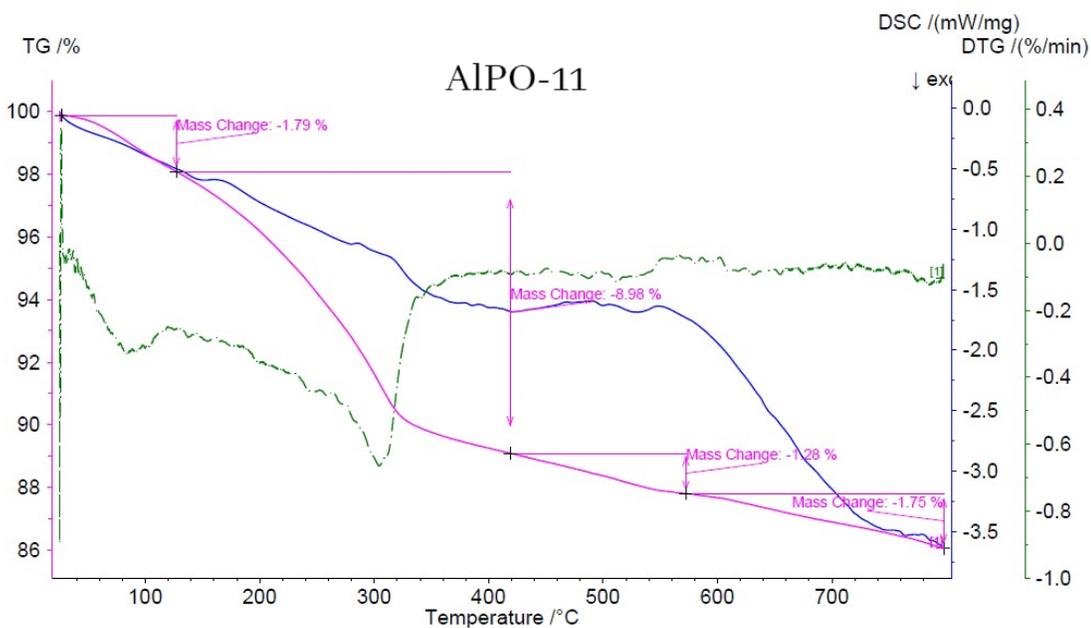


Figura 26: Análisis termogravimétrico (TG) de AIPO-11.

Por otra parte, mediante el análisis termogravimétrico es posible obtener información sobre el agua y las moléculas orgánicas ocluidas en los canales y cavidades del material poroso.

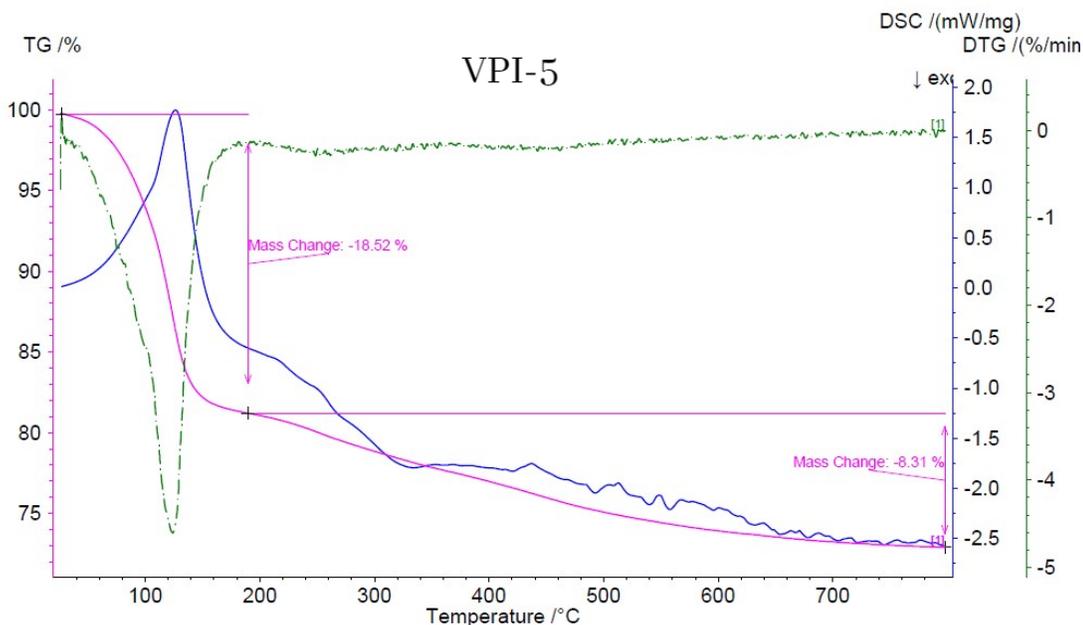


Figura 27: Análisis termogravimétrico (TG) de VPI-5.

Es posible calcular el número de moléculas orgánicas por celda unidad (c.u.) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{ADE}{c.u.} = \frac{\%peso_{ADE}/P.m._{ADE}}{\%peso_{final}/P.m._{c.u.}} \quad (5)$$

donde el % de peso ADE es la pérdida de peso registrada durante el TG en el rango de temperaturas correspondiente a la eliminación del ADE, y el % peso final es el remanente tras eliminar todo el orgánico; P.m. ADE corresponde al peso molecular del compuesto orgánico usado en la síntesis y P.m. c.u. es el peso molecular de la celda unidad de la estructura $AlPO_4$ calculado en el apartado anterior de 'Análisis químico'.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. Los porcentajes de pérdida de peso observados para el AIPO-5 y el AIPO-11 son muy similares entre sí. El AIPO-5 alberga únicamente 1.2 moléculas de TEA por celda unidad y el AIPO-11 2.7 moléculas de DPA/c.u. En el caso del AIPO VPI-5, observamos una gran cantidad de pérdida de ADE oculto, lo cual es coherente teniendo en cuenta que se trata del material con mayor diámetro de poro. Este último material presenta 4.6 moléculas de DPA/c.u.

Tabla 5: Pérdida de peso de agua y ADE según los análisis de TG y número de moléculas de ADE por celda unidad.

Material	Pérdida de H ₂ O (%)	Pérdida de ADE (%)	ADE/c.u.
AlPO-5	3.61	7.50	1.2
AlPO-11	4.00	9.80	2.7
VPI-5	1.00	17.52	4.6

4.4. Resonancia magnética nuclear

A continuación, se analizan los resultados obtenidos mediante los ensayos de RMN sobre las muestras sintetizadas. Todos los materiales de aluminofosfato contienen al menos dos isótopos activos para la RMN: ³¹P y ²⁷Al. En este trabajo se han realizado ensayos de RMN de ³¹P y ²⁷Al para obtener información sobre el entorno de estos núcleos.

El desplazamiento químico isotópico del ²⁷Al depende del número de coordinación, de las posiciones cristalográficas del aluminio y de la naturaleza de los primeros y segundos átomos en la esfera de coordinación [72]. En los aluminofosfatos, los átomos de aluminio suelen estar coordinados por átomos de oxígeno y los desplazamientos $\delta_{iso}({}^{27}\text{Al})$ de Al tetra, penta y hexacoordinado presentan distintos rangos (Figura 28): 30-60 ppm para el AlO₄ (también denominado Al^{IV}), 0-30 ppm para el AlO₅ (Al^V) y -40 a 0 ppm para el AlO₆ (Al^{VI}) [73]. Cabe señalar que el Al^{IV}) distorsionado puede dar señales a menores ppm y confundirse con Al^V).

4.4.1 AIPO-5

La Figura 29 muestra los espectros de RMN del AlPO-5 antes (rojo) y después (azul) de calcinar. Vemos como el proceso de calcinación aumenta la intensidad de la resonancia asignada a ²⁷Al tetracoordinado (37.0 ppm) y desaparecen los picos de ²⁷Al pentacoordinado (12.8 ppm) y hexacoordinado (-9.3 ppm). Esta observación indica que en el AlPO-5 sintetizado, los entornos de AlO₅ y AlO₆ están coordinados por una y dos moléculas de agua o TEA adsorbidas, que se eliminan tras la calcinación.

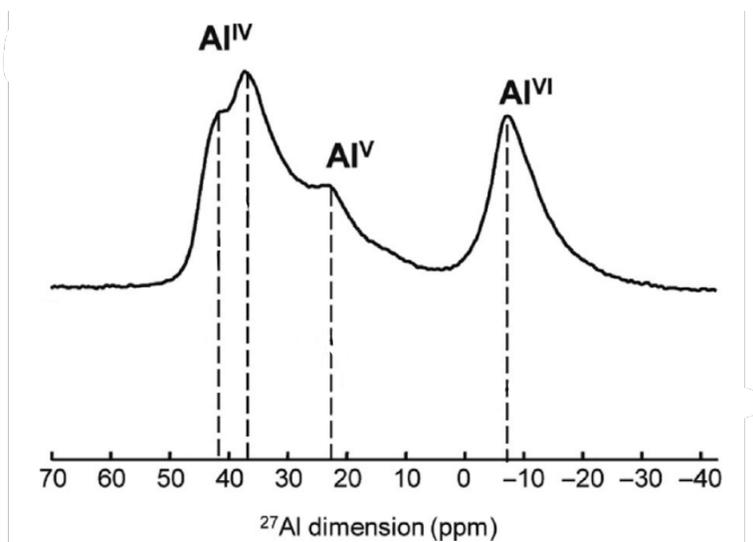


Figura 28: Ejemplo de los desplazamientos químicos en el espectro de RMN (^{27}Al) de un aluminofosfato según su número de coordinación [74].

AlPO-5 (^{27}Al)

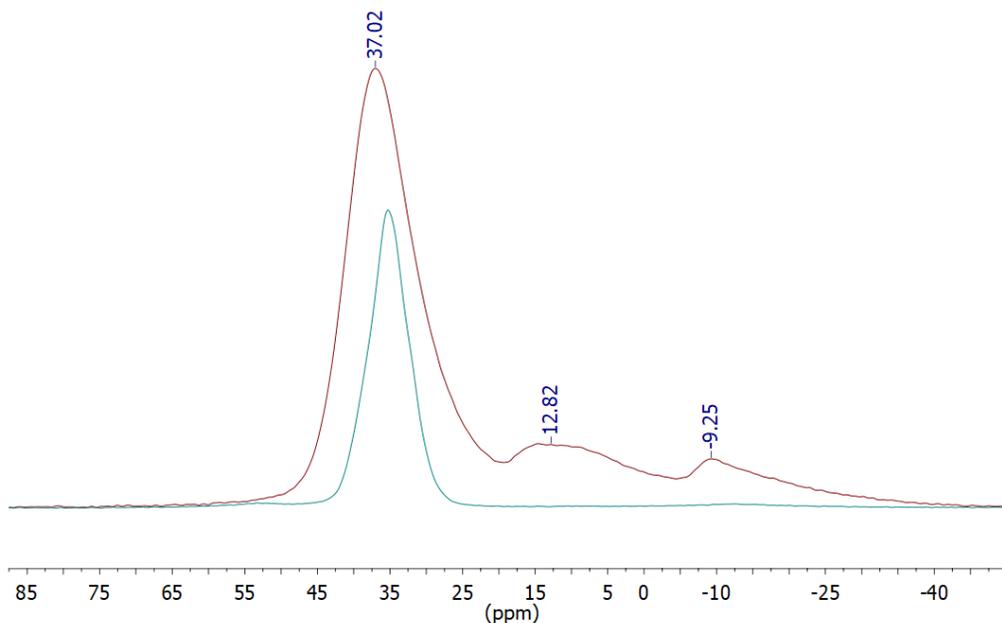


Figura 29: Espectro de RMN(^{27}Al) de AlPO-5 antes (rojo) y después (azul) de calcinar.

A continuación, en la Figura 30 se presentan los espectros de RMN de ^{31}P de las muestras de AlPO-5 antes (rojo) y después (azul) de calcinar. Según investigaciones anteriores los desplazamientos químicos ^{31}P de los grupos $[\text{PO}_4]^{3-}$ que se condensan con unidades tetraédricas

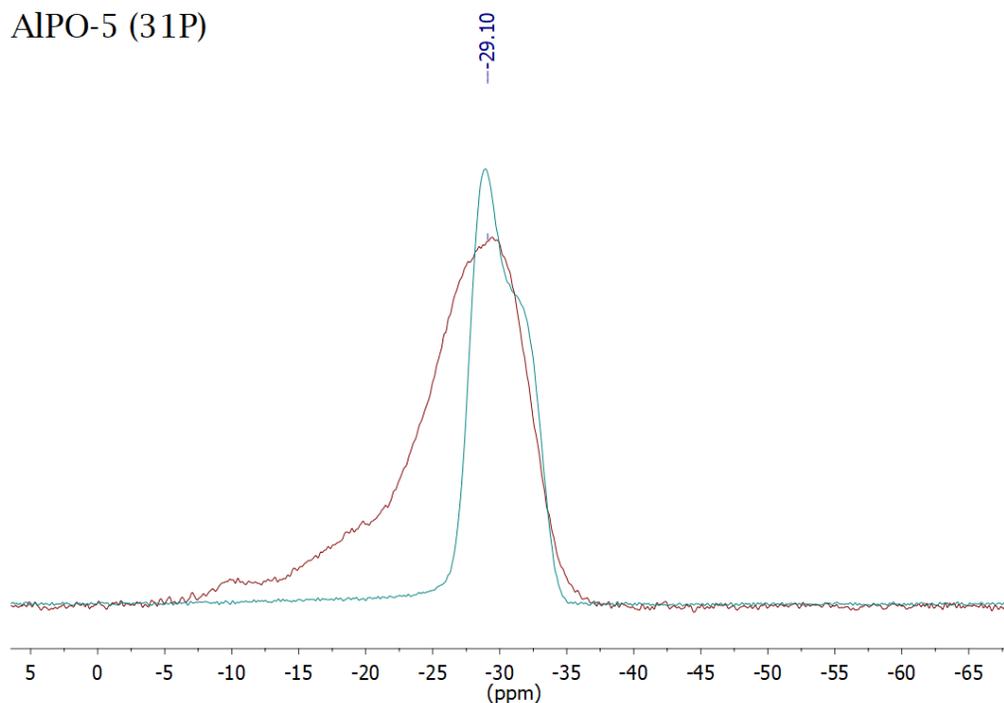


Figura 30: Espectro de RMN(^{31}P) de AlPO-5 antes (rojo) y después (azul) de calcinar.

$[\text{AlO}_4]^{5-}$ aparecen en un rango entre -25 y -30 ppm [75]. Los valores de desplazamiento obtenidos antes (29.4 ppm) y después (28.9 ppm) de calcinar se ajustan bien a este rango. Así, ambos espectros (Figura 29 y 30) demuestran claramente que en la estructura cristalina de AlPO-5 el aluminio y el fósforo están coordinados tetraedricamente.

Además, la aparición de una sola línea de resonancia tanto en el espectro ^{31}P como en el ^{27}Al indica que todos los átomos P y Al de la estructura están situados en posiciones con entornos químicos idénticos, es decir, que tienen un solo tipo de átomo de Al y P, respectivamente en sus segundas esferas de coordinación: $\text{P}(\text{OA}_1)_4$ y $\text{Al}(\text{OP})_4$, respectivamente. Cuando se dan simultáneamente en la red cristalina otros posibles entornos de P distintos de $\text{P}(\text{OAl})_4$, por ejemplo, $\text{P}(\text{OAl})_3(\text{OP})$ o $\text{P}(\text{OA}_1)_2(\text{OP})_2$, debería observarse más de una línea en el espectro ^{31}P de AlPO-5 [75].

Por otra parte, comparando los espectros ^{31}P antes y después de calcinar, observamos que antes de la calcinación se obtuvo un pico más ancho y con una cola hacia mayores valores de desplazamiento químico. Según un estudio realizado por Richard Meinhold et al. esto se debe a la hidratación del AlPO-5 que va acompañada de un ensanchamiento y una reducción de la

intensidad del pico de ^{31}P debidos a la reducción de los ángulos de enlace Al-O-P [76].

4.4.2 AIPO-11

Para estudiar el entorno de los núcleos de ^{27}Al y ^{31}P en el material sintetizado AIPO-11 se han realizado estudios de RMN de ambos elementos en las muestras antes y después de calcinar. Estudios anteriores han demostrado que tanto el pH como la composición de la fase líquida son críticos para la formación de este material microporoso. Para estudiar esto con más detalle analizaremos a continuación los espectros obtenidos.

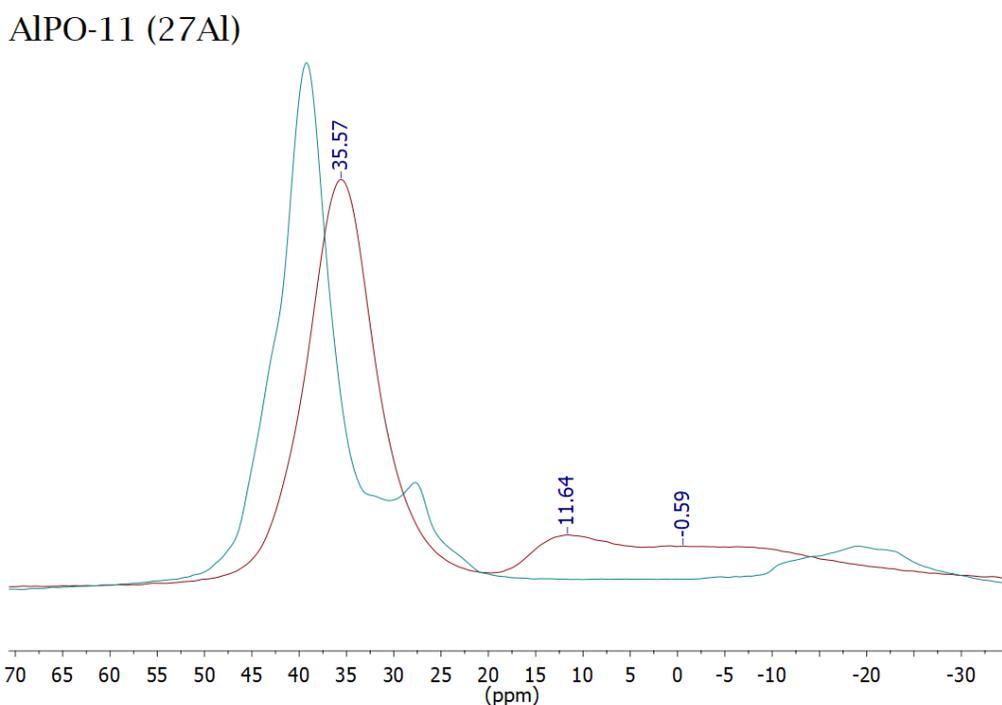


Figura 31: Espectro de RMN(^{27}Al) de AIPO-11 antes (rojo) y después (azul) de calcinar.

En la figura 31 se presenta el espectro RMN (^{27}Al) del AIPO-11 antes (rojo) y después de calcinar (azul). Respecto a la muestra sin calcinar, observamos tres picos: uno de mayor intensidad a 35.6 ppm y dos a menores desplazamientos de 11.6 y -0.6 ppm. Estos valores concuerdan con los encontrados en la literatura [77]. Según este estudio de Bin Zhang et. al, el pico característico de alúmina Catapal A se corresponde con la tercera señal a -0.6 ppm. Se han realizado estudios de la evolución de esta señal durante el proceso de cristalización donde se observa que va disminuyendo de intensidad a medida que se liberan los átomos de Al de la

alúmina involucrados en la formación del AlPO-11. En la muestra calcinada observamos la total desaparición de esta señal indicando la ausencia del aluminio octaédrico Al^{VI} propio de la bohemita (Catapal A).

Por otro lado, la señal a 11.6 ppm se corresponde con aluminio pentacoordinado Al^V y la presencia de aluminio tetracoordinado Al^{IV} se confirma por la señal de mayor intensidad a 35.6 ppm que se corresponde con el aluminio que conforma la red del aluminofosfato. Tras calcinar la muestra, esta señal se desplaza a mayores valores de δ (39.2 ppm). El aumento de la intensidad de la señal Al^{VI} prueba la eliminación de moléculas de agua coordinadas al aluminio de la red de AlPO-11 tras la calcinación. Además, el pico correspondiente al Al^V se desplaza de 11.6 ppm a 27.7 ppm indicando que la configuración del aluminio pentacoordinado del material húmedo recién sintetizado es distinta a la de la red de AlPO-11 tras la calcinación. En la muestra calcinada, se observa una pequeña cantidad de la alúmina sin reaccionar a -19.1 ppm (Al^{VI}).

AlPO-11 (³¹P)

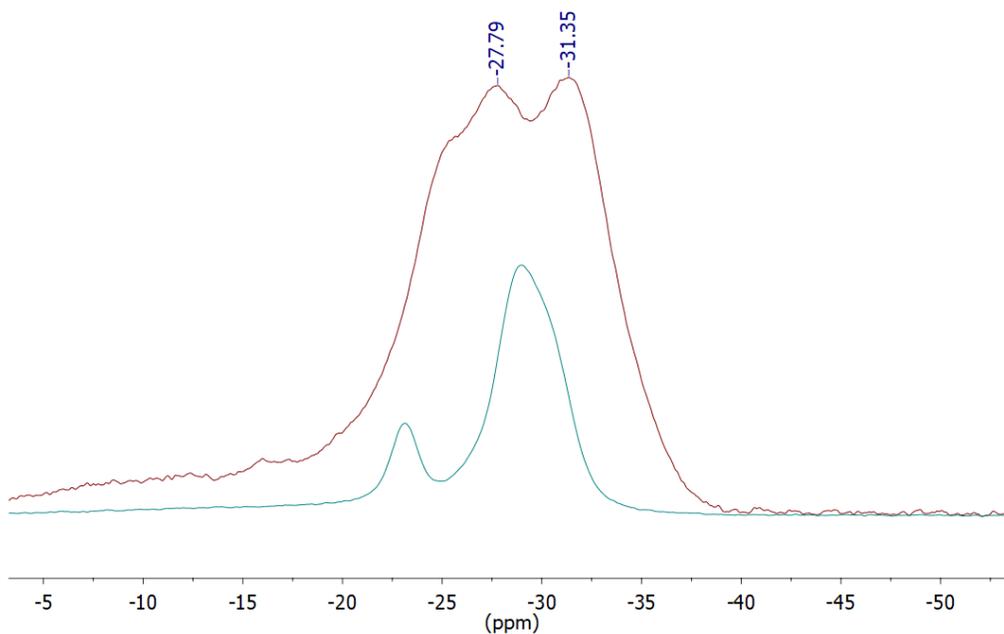


Figura 32: Espectro de RMN(³¹P) de AlPO-11 antes (rojo) y después (azul) de calcinar.

En la Figura 32 se muestra el espectro de RMN(³¹P) de AlPO-11 antes (rojo) y después (azul) de calcinar. Analizando la estructura del AlPO-11 en la Figura 6 observamos que existen

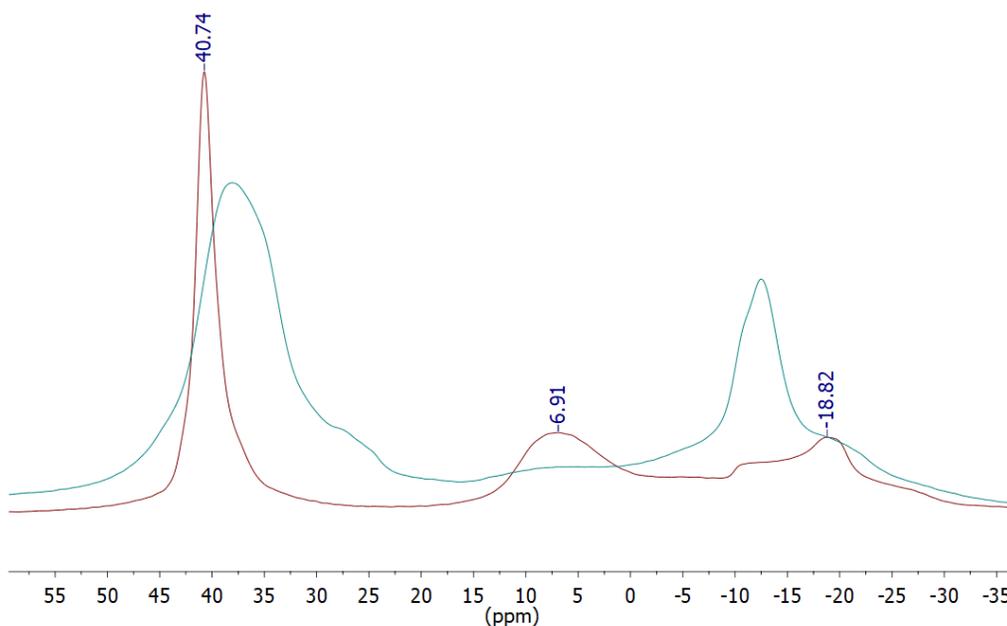
dos tipos átomos de P con entornos diferenciados. Uno de ellos ocupa las uniones de los anillos de 6 miembros, denominado (6-6) y el segundo las uniones de 4 y 6 miembros, (4-6). La señal más intensa de los espectros antes (-31.4 ppm) y después (-29.0 ppm) de calcinar corresponde al P (4-6) ya que es el tipo de fósforo más abundante en la estructura del AIPO-11. La segunda señal a menor intensidad corresponde al P (6-6) en la muestra sin calcinar (27.8 ppm) y en la calcinada (-23.1 ppm).

En el proceso de cristalización del AIPO-11 hay varios aspectos a destacar. Estudios anteriores han demostrado que el entorno de coordinación de las especies de Al solubles pasa de octaédrico a tetraédrico en un estrecho intervalo de pH (5.5-6.5) [78]. Por esta razón, es posible seguir el estado de la síntesis con medidas del pH. Otro aspecto a destacar es que en el proceso de cristalización se ha observado la especie AIPO-5 como producto intermedio antes de la cristalización completa del AIPO-11. La relación AIPO-5/AIPO-11 se ve influenciada por la composición de la fase líquida: una baja concentración de Al o relación Al/P favorece la formación de AIPO-5, mientras que una alta concentración de Al o relación Al/P favorece la formación de AIPO-11 [77]. Por lo tanto, se puede atribuir un efecto más general de dirección de la estructura a la composición de la fase líquida en lugar de al ADE orgánico únicamente.

4.4.3 VPI-5 y AIPO-8

Tal y como se ha explicado anteriormente el material microporoso VPI-5 de poro grande se transforma en AIPO-8 al elevar la temperatura bajo ciertas condiciones. Esta transformación es parcialmente reversible y depende en gran medida de los tratamientos de rehidratación, de la velocidad de calentamiento y de las concentraciones de defectos de la red. A continuación, se explica el efecto del agua en los drásticos cambios que se producen en los espectros de RMN ^{27}Al y ^{31}P .

En la Figura 33 se muestra el espectro de RMN ^{27}Al de la muestra de VPI-5 antes y después de la calcinación a 150°C. Antes de calcinar (rojo) la muestra presentaba tres picos a 40.74, 6.91 y -18.82 ppm, valores que coinciden con los encontrados en la literatura correspondientes a VPI-5 hidratada [79]. Esta muestra se calcinó a 150°C dando como resultado el segundo espectro de la Figura 33 (azul). Este espectro tiene dos picos a 38.06 y -12.50 ppm, valores que coinciden con los reportados en la literatura correspondientes a AIPO-8 [79]. Por lo

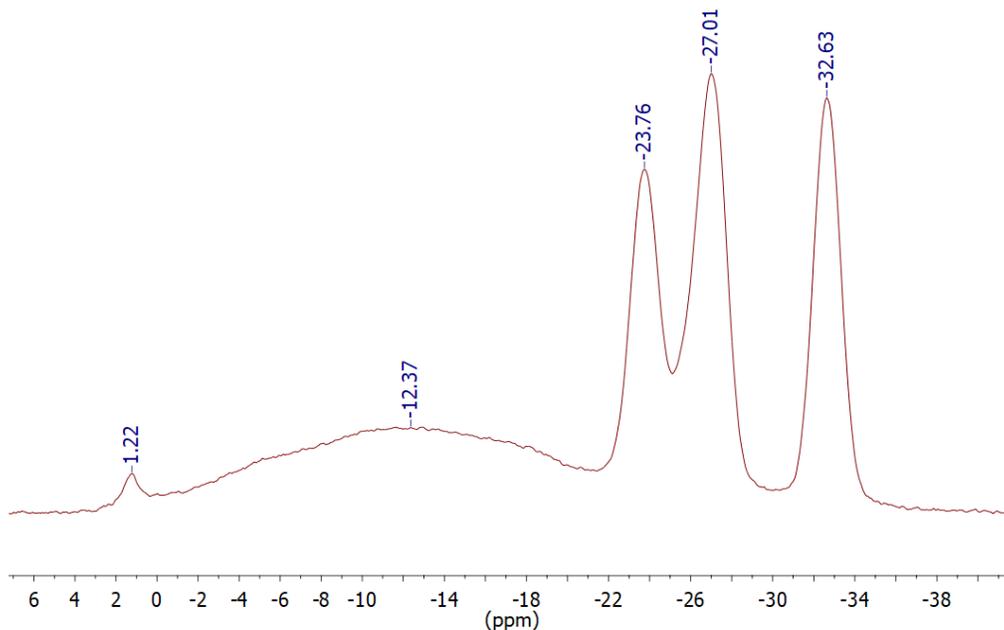
VPI-5 y AIPO-8 (^{27}Al)Figura 33: Espectro de RMN (^{27}Al) de VPI-5 (rojo) y AIPO-8 (azul).

tanto, confirmamos que se ha producido una transformación de VPI-5 a AIPO-8 durante el tratamiento de calcinación.

Siguiendo el razonamiento empleado en los RMN ^{27}Al anteriores, podemos asignar cada resonancia a los distintos entornos de coordinación del aluminio. Como observamos en la Figura 33 en el caso del AIPO VPI-5, las posiciones a 40.7, 6.9 y -18.8 ppm corresponden a Al^{IV} , Al^{V} y Al^{VI} . En el AIPO-8, la señal de Al pentacoordinado desaparece; la correspondiente banda de Al tetracoordinado pierde intensidad y se ensancha; y la banda de Al octaédrico aumenta su intensidad.

Por otro lado, en la Figura 34 se muestra el correspondiente espectro de RMN ^{31}P de la muestra de VPI-5 recién sintetizada. Se obtienen tres picos principales a -23.8, -27.0 y -32.6 ppm con un ratio de intensidades aproximado de 1:1:1, valores de acuerdo con los encontrados en la literatura [80]. Además, observamos un pico muy ancho a -12.37 ppm que según el trabajo de Grobet et al. procede de grupos P-OH presente en los defectos de VPI-5 [81].

En la Figura 35 se muestra el espectro de RMN de ^{31}P de la muestra AIPO-8 observándose cuatro picos localizados a -23.0, -25.7, -26.7 y 31.3 ppm. Estos resultados se corresponden con

VPI-5 (^{31}P)Figura 34: Espectro de RMN (^{31}P) de VPI-5.

los encontrados en la literatura con un ligero desplazamiento de todos los picos a aproximadamente 3ppm por debajo de lo descrito en otros trabajos [79]. Según el estudio realizado por Maistriau et al. el pico correspondiente a -25.7 corresponde a los grupos P-OH terminales de la estructura, que se mantienen tras el secado de la muestra. La presencia de P-OH terminal se podría explicar de dos formas: la transformación de VPI-5 a AlPO puede ser iniciada/ayudada por la presencia de P-OH [82]; o bien, debido a que la transformación de VPI-5 a AlPO-8 puede producirse en tres direcciones diferentes, surgiendo así regiones de alta concentración de defectos P-OH [82].

En la Figura 6 de la introducción de esta memoria se representaron las estructuras del AlPO-8 y el AlPO VPI-5. Analizando detalladamente la estructura del AlPO VPI-5 encontramos dos posiciones distinguibles para el P, denominadas (6-4) y (4-4) debido al número de miembros de los anillos adyacentes. Por su parte, el AlPO-8 presenta cuatro posiciones, denominadas (6-6-4)*, (4-6)*, (6-6)* y (4-4)*. Las correspondientes posiciones se representan en la Figura 36.

Teniendo en cuenta las intensidades relativas de los picos, se han asignado las posiciones a

AlPO-8 (31P)

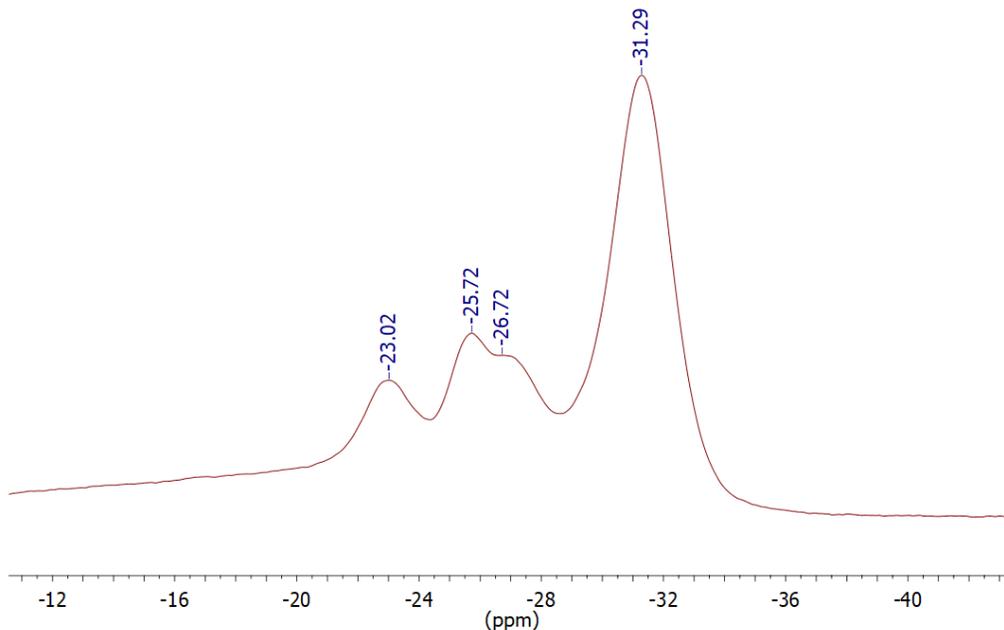
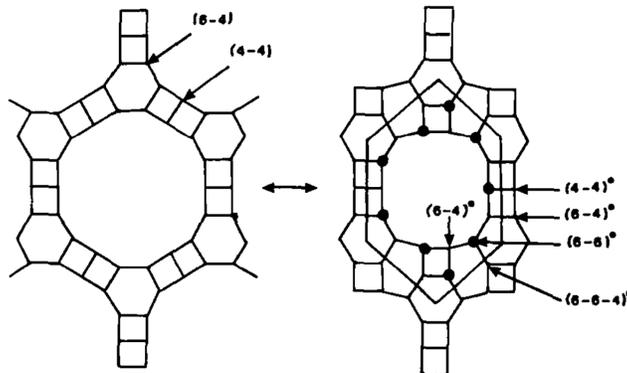
Figura 35: Espectro de RMN (^{31}P) de AlPO-8.

Figura 36: Estructuras de VPI-5 y AlPO-8 indicando las posiciones inequivalentes de P [79].

las que corresponde cada señal. Para el AlPO VPI-5 la banda a -23.8 ppm corresponde a las posiciones (4-4) mientras que las resonancias a -27.0 y -32.6 ppm se deben ambas al P en las posiciones (6-4) [79]. La presencia de los tres picos en el RMN ^{31}P se debe a la presencia de agua que acelera los tiempos de relajación de las dos posiciones a campo bajo [81]. Respecto al AlPO-8, el pico a -23.02 ppm corresponde con P (4-4)^{*}; el pico a -26.72 ppm con P (6-6)^{*}; y el último pico a -31.29 ppm con P localizado en las posiciones (4-6)^{*} y (6-6-4)^{*} [79].

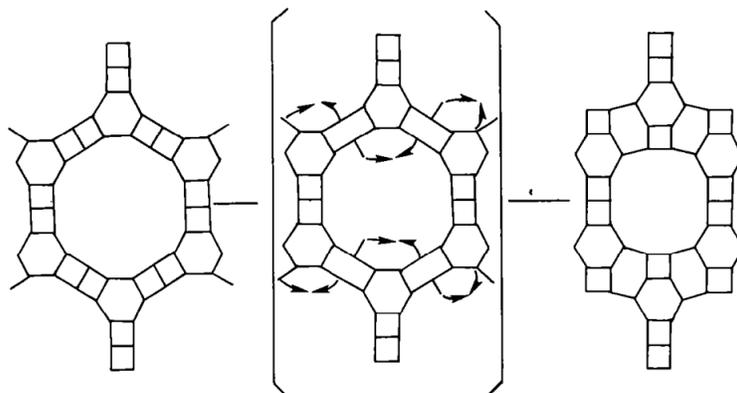


Figura 37: Representación esquemática de la transformación de VPI-5 a AIPO-8 [79].

Finalmente, en el trabajo de Maistriau et al. se ha propuesto un mecanismo que explica la transformación mediante un estudio de RMN ^{31}P más exhaustivo en el que estudian las estructuras intermedias de transición. El mecanismo se representa en la Figura 37.

4.5. Microscopía electrónica

Empleando el equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se estudió la morfología y el tamaño de cristal de los materiales AIPO-5, AIPO-11 y VPI-5.

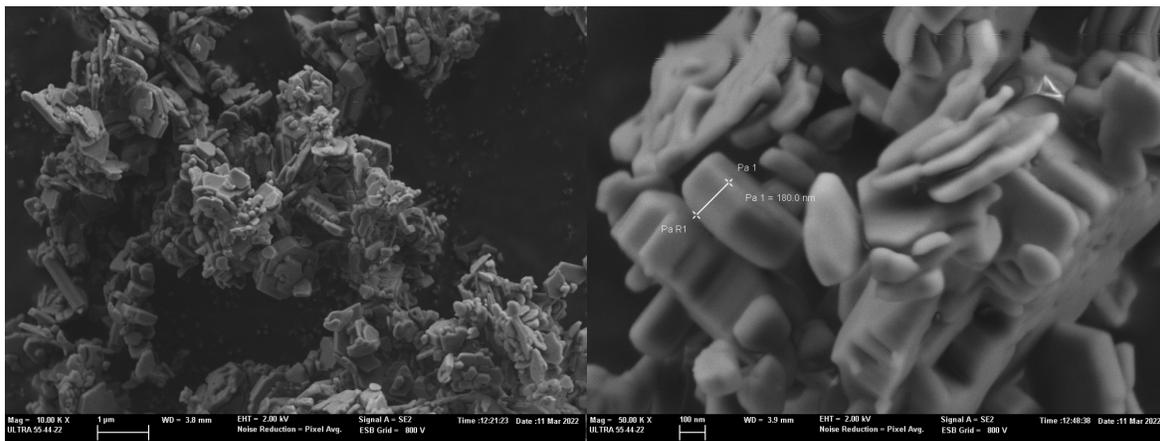


Figura 38: Imágenes FESEM de AIPO-5.

La diferente morfología y forma cristalina del tamiz molecular AIPO-5 depende en gran medida de las condiciones de síntesis empleadas y de la composición del gel de síntesis [83]. En estudios anteriores en los que también se emplea TEA como agente director de estructura,

la morfología de los cristales resultó ser de prisma hexagonal [84]. Por otro lado, en estudios que emplean líquidos iónicos se ha obtenido una morfología de plaqueta hexagonal [85]. En este trabajo se han obtenido una mezcla de ambas morfologías junto con sólido amorfo tal y como se muestra en la Figura 38. Se ha medido el grosor las plaquetas que de forma genérica tienen un tamaño inferior a $1\mu m$.

Según el artículo de Chia-Ming Chen et al. al realizar la síntesis a pH bajos (2,5-3,5) aumenta la tasa de formación del cristal prisma hexagonal, mientras que a un pH más alto, de aproximadamente 6,5, se forma el AIPO-5 sin un hábito cristalino definido y el área superficial BET es menor [83]. Además, el área superficial BET disminuye al aumentar el contenido de H₂O en el medio de cristalización. Por estas razones, para mejorar las propiedades de adsorción de nuestro material y aumentar el área BET sería conveniente sintetizar el material con una morfología de prisma hexagonal en condiciones más ácidas y menor contenido en agua.

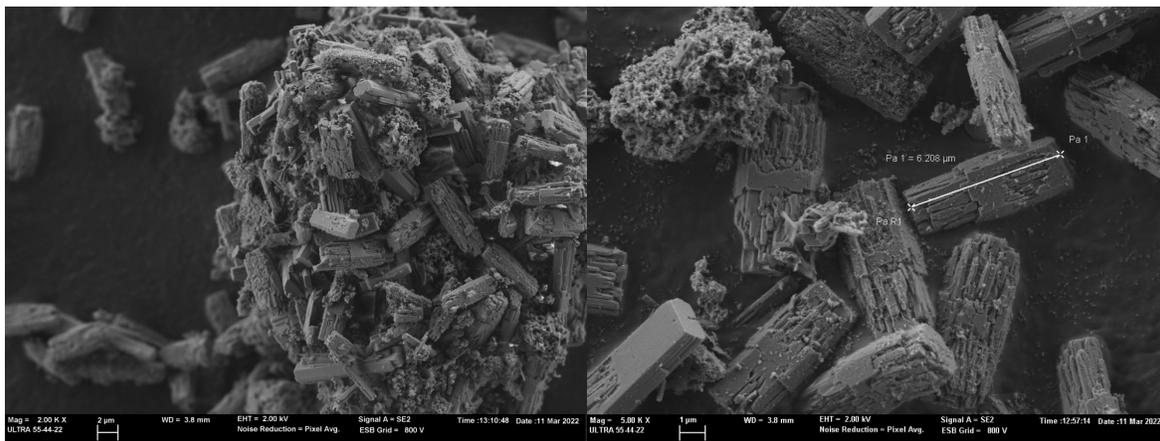


Figura 39: Imágenes FESEM de AIPO-11.

Los resultados obtenidos para el AIPO-11 se muestran en la Figura 39 donde observamos microcristales con una morfología de prismas alargados de tamaños entre $1-25\mu m$. En una de las micrografías se observa que los microcristales se han agregado en forma esférica.

En el estudio llevado a cabo por M. R. Agliullin et al. sintetizaron el AIPO-11 por una vía similar con DPA obteniendo también cristales agregados en formas esféricas [86]. En este trabajo demostraron que la morfología de los cristales y la estructura de los poros secundarios del tamiz molecular AIPO4-11 pueden controlarse cambiando el orden de mezcla de los

componentes de partida durante la síntesis de los geles de aluminofosfato. Se observó que al añadir antes la fuente de alúmina que el agente director de estructura (DPA) resultaba una morfología de cristales heterogéneos en lugar de los agregados pseudoesféricos obtenidos al añadir primero el DPA (tal y como se hizo en nuestro estudio). Estos agregados similares a los obtenidos en nuestro trabajo tienen peores propiedades de adsorción con menores áreas superficiales específicas y volúmenes de mesoporos que los cristales heterogéneos.

En un trabajo posterior de M. R. Agliullin, se propuso como vía para controlar la morfología del AlPO-11 modificar las condiciones de envejecimiento. De esta forma, se obtuvieron formas cúbicas y formas prismáticas a bajas y altas temperaturas de envejecimiento respectivamente [87]. Esto podría ser útil como siguiente paso en nuestro trabajo para mejorar las propiedades de adsorción del AlPO-11 mediante el control de la morfología de los cristales sintetizados.

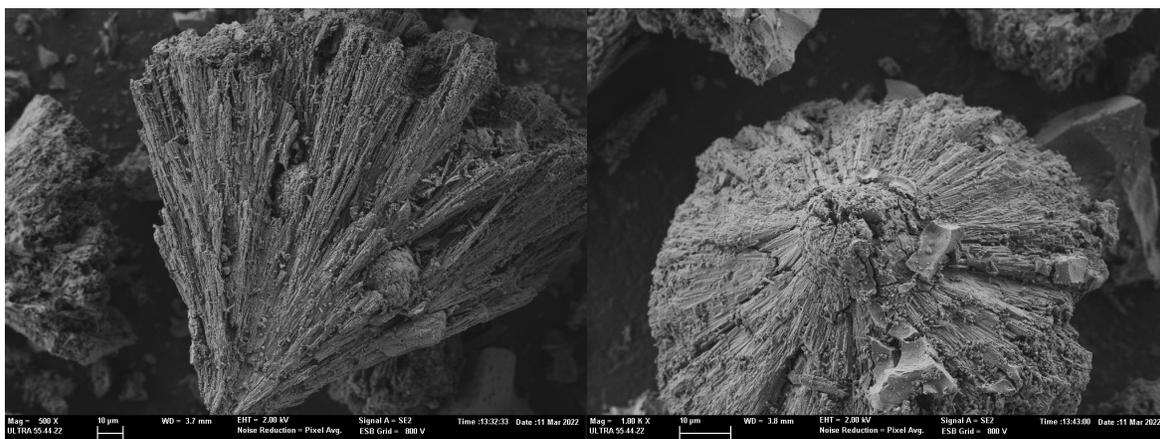


Figura 40: Imágenes FESEM de VPI-5.

Por último, en la Figura 40 se muestran las micrografías del AlPO VPI-5 sintetizada en este trabajo. El AlPO VPI-5 cristaliza en largas agujas que se aglomeran como esferas de 50 a 100 μm de diámetro. Analizando un segmento de forma cónica de dicho aglomerado se observa que los cristales crecen desde el centro hacia la superficie exterior de estas esferas tal y como se ha describe en la bibliografía [88].

En las micrografías también se observan otras esferas más pequeñas de 100-200 μm que como en el trabajo de W. Schmidt et al. debe tratarse también de VPI-5 ya que no se detecta ninguna otra fase por DRX. Aún así, sería interesante observar la muestra en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) para comprobar la existencia de defectos de

apilamiento por formación de pequeñas cantidades de AIPO-8. Estos defectos producirían una gran disminución de la capacidad de adsorción, incluso para pequeñas cantidades de AIPO-8 [89].

4.6. Adsorción de nitrógeno

Tabla 6: Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	Área superficial (m^2g^{-1})			Volumen de poro (cm^3g^{-1})		
	S_{BET}	S_{ext}	S_m	V_m	V_T	V_m/V_T (%)
AIPO-11	102	13	89	0.036	0.124	29.0
AIPO-5	264	72	192	0.076	0.295	25.8
AIPO-8	60	57	3	0.001	0.165	0.6
VPI-5	97	73	24	0.011	0.158	7.0

En la Tabla 6 se presentan las propiedades texturales de las muestras calcinadas. Estos valores se han obtenido mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K que se muestran en la Figura 41. S_{BET} es el área específica BET o área total (con N_2 a 77K); S_{ext} es el área externa; S_m es el área superficial de microporo; V_m es el volumen de microporo; V_T es el volumen de poro total; y V_m/V_T es el porcentaje de volumen de microporo respecto del total.

Respecto al AIPO-5 se han obtenido valores de área de microporo y volumen de microporo de $192 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.076 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente. Estos valores son ligeramente más altos que los encontrados en la bibliografía: $163 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.062 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente [90].

En el caso del AIPO-11 se ha obtenido un área de microporo de $102 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de microporo de $0.036 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Estos valores han resultado ligeramente inferiores a los encontrados en la bibliografía: $124 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.051 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ [90, 91]. En comparación con el AIPO-5, se ha obtenido un menor valor del volumen de microporo pero el porcentaje de microporo respecto del volumen de poro total es mayor en el caso del AIPO-11, lo que concuerda con el hecho de que su tamaño de poro es menor.

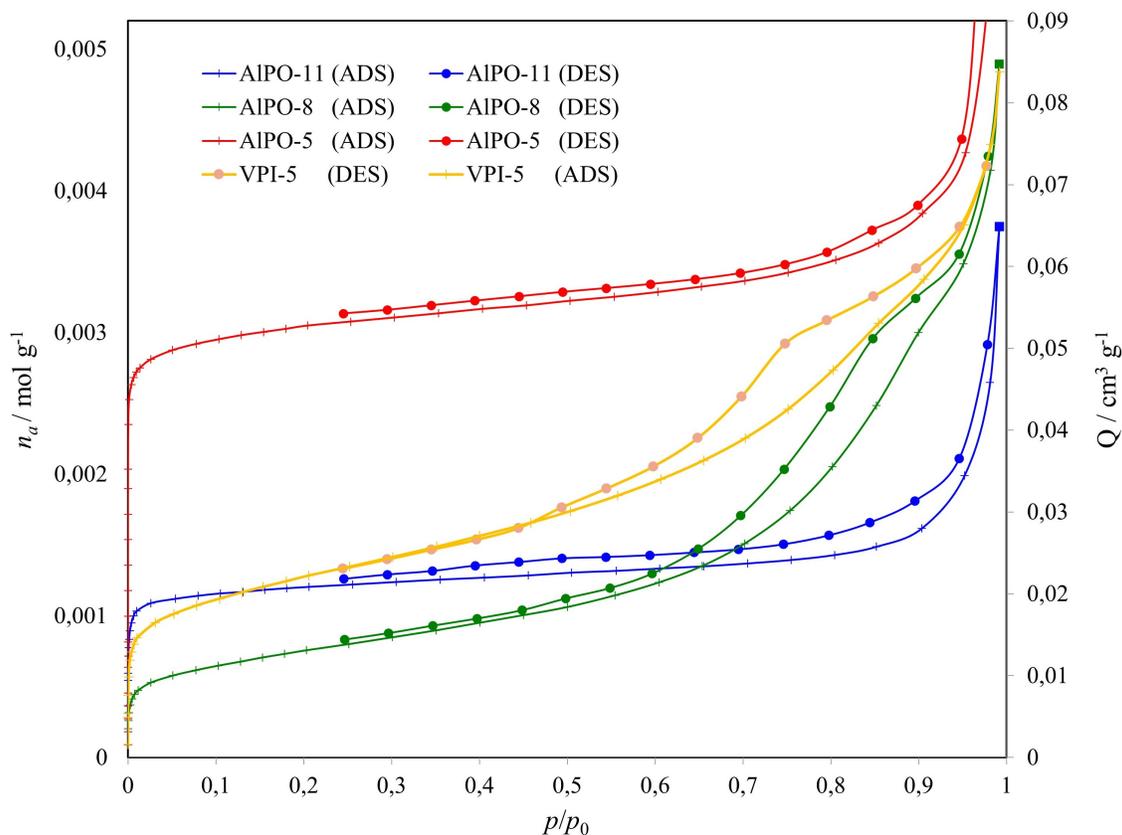


Figura 41: Isothermas de adsorción (\perp) y desorción (\bullet) de N_2 a 77K de cada aluminofosfato.

Tal y como se muestra en la Tabla 6, los materiales AIPO-8 y VPI-5 han presentado valores de área superficial y de volumen de poro mucho menores de lo esperado. Por ejemplo, respecto al volumen de microporo se han obtenido valores de 0.001 y $0.011 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ para el AIPO-8 y VPI-5 respectivamente; mucho menores a los esperados según la literatura: 0.078 y $0.187 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ respectivamente [92, 93]. Además, teniendo en cuenta la estructura de los aluminofosfatos, el que debería tener mayor volumen de poro es VPI-5 ya que sus canales están compuestos por anillos de 18 miembros; seguido por AIPO-8 con 14 MR; AIPO-5 con 12 MR; y, por último, el AIPO-11 de menor tamaño de poro efectivo con 10 MR. Esta diferencia se debe probablemente a los defectos asociados con la transformación VPI-5 a AIPO-8 durante el proceso de síntesis de ambos materiales. Según el artículo publicado por K. Vinje et. al, esta transformación da lugar a defectos de apilamiento que obstruyen los canales unidimensionales del material microporoso e impiden la correcta difusión del adsorbato a través de los mismos [89].

4.7. Adsorción de agua

Se ha realizado un estudio de adsorción de agua en los materiales sintetizados como último estudio de caracterización de los aluminofosfatos. Propiedades como el grado de hidrofiliidad o su capacidad de adsorción son cruciales para la implementación de estos materiales en las aplicaciones mencionadas en el apartado ‘Introducción’.

En la figura 42 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de agua de los materiales sintetizados. En los aluminofosfatos AIPO-5 y AIPO-11 observamos una isoterma de adsorción de tipo V según la clasificación de la IUPAC [94]. Esta forma es poco usual para sólidos microporosos y zeolitas que suelen ser de tipo I debido a su naturaleza hidrofílica. La isoterma tipo V está caracterizada por un primer tramo a bajas presiones con bajos valores de adsorción, seguido por un aumento muy brusco hasta la plataforma de adsorción. Para explicar este comportamiento analizaremos las características estructurales de los materiales.

Respecto al AIPO-5 se observa una adsorción inicial baja con un valor de 1.00 mmol/g a $p/p_0 = 0.22$ seguido por un punto de inflexión en el rango $p/p_0 = 0.23-0.31$ hasta alcanzar una capacidad de adsorción de 11.4 mmol/g (estimada a un valor de $p/p_0 = 0.4$). Estos resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía [95].

La estructura del AIPO-5 consiste en canales de anillos unidimensionales de 12, 6 y 4 miembros paralelos al eje (c), tal y como se describió en el apartado ‘Introducción’ (Figura 6). Los canales de anillos de 12 y 6 miembros tienen diámetros de poro de 7.4 y 3.0 Å respectivamente [96] y, por tanto, son accesibles a las moléculas de agua que tienen un diámetro efectivo de 2.65 Å. Sin embargo, se espera que la adsorción de agua en el canal de anillos de seis miembros sea lenta debido a la baja hidrofilia de la estructura.

Como se muestra en la Figura 43, el espacio interno del canal de anillos de 12 miembros está formado por seis subunidades de 6 miembros. En el trabajo de Newalkar et al. se propone que las moléculas de agua, en ausencia de posiciones específicas, se adsorben en una etapa inicial en los canales de anillos de seis miembros y posteriormente en los canales de 12 miembros [95]. La pequeña cantidad de agua adsorbida en esta primera etapa concuerda con el pequeño volumen de poro de los anillos de seis miembros ($0.06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [97]. Tras la ocupación de los canales de anillos de seis miembros, se propone que la adsorción en los

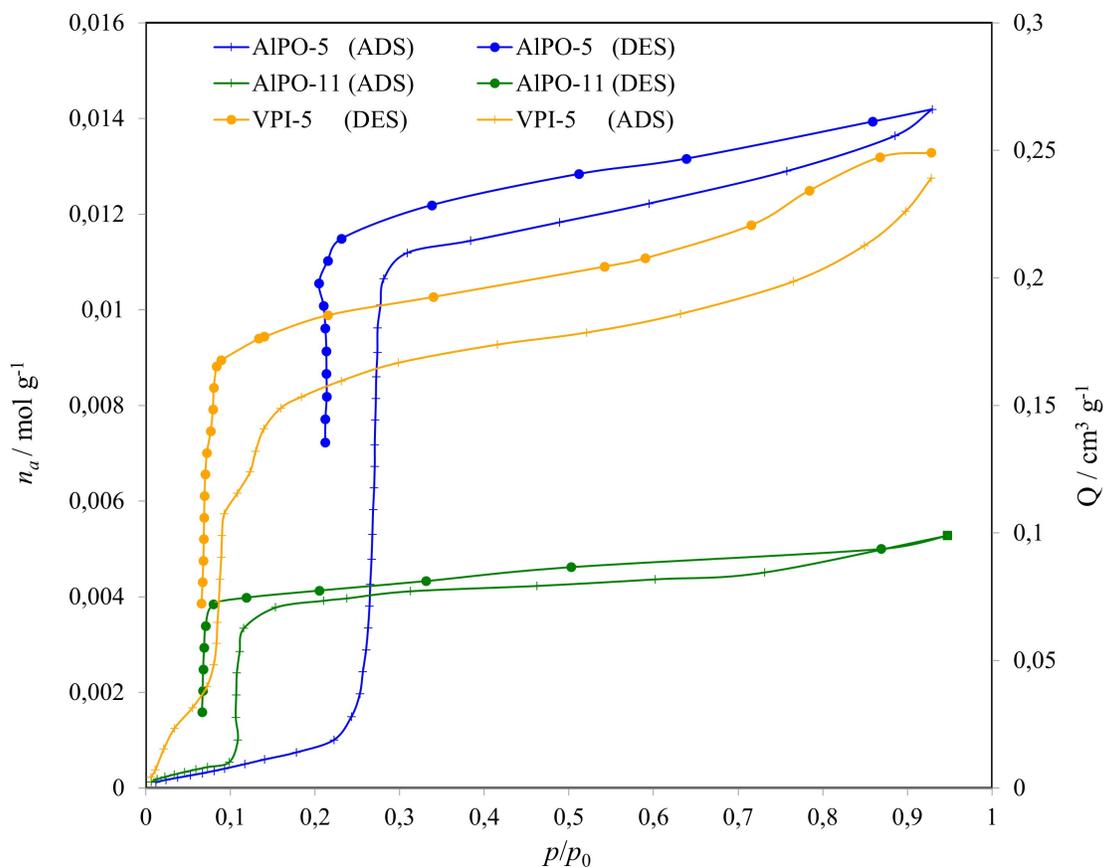


Figura 42: Isothermas de adsorción (●) y desorción (⊥) de agua a 25°C de AIPO-5, AIPO-11 y VPI-5.

canales de anillos de 12 miembros se produce por el fenómeno de condensación capilar.

La condensación capilar se produce cuando se cumplen las condiciones de la ecuación de Kelvin (caso particular de un capilar cilíndrico con los dos extremos abiertos): [98]

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\gamma V_m \cos \theta}{r_c R T} \quad (6)$$

Donde γ es la tensión superficial del adsorbato (71.97 mN/m para el agua a 25°C); V_m es el volumen molar del adsorbato; r_c es el radio del capilar, R es la constante de los gases, T es la temperatura experimental en kelvin y θ es el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente (en este trabajo se considera 0).

Según la ecuación 6, el valor de presión relativa al que se produce la condensación del agua en el canal del anillo de 12 miembros ($r_c = 7.42 \text{ \AA}$) del AIPO-5 es 0.24 a 298 K. Este resultado concuerda con el valor observado en el punto de inflexión de la isoterma ($p/p_0 = 0.23$)

por lo que deducimos que a partir de este punto comienza la condensación capilar. Al llegar a este punto, la saturación de los seis canales de 6 miembros (Figura 43) hidratará las paredes de un canal de 12 miembros. La presencia de estas moléculas de agua inducen un carácter hidrófilo a lo largo de todo el canal, facilitando así la condensación capilar. Este hecho junto con el mayor volumen de poro del canal de 12 miembros da lugar a un aumento brusco de la adsorción de agua tal y como se observa en la isoterma estudiada.

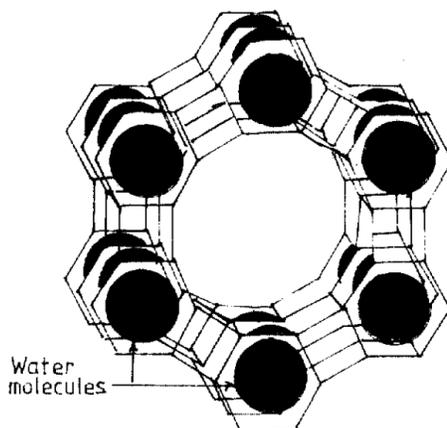


Figura 43: Canal de AIPO-5 (12 MR) tras la adsorción inicial de moléculas de agua [30].

De esta forma, las isotermas de adsorción pueden dividirse en dos etapas: una etapa hasta $p/p_0 = 0.23$ en la que la adsorción tiene lugar esencialmente en canales de seis miembros seguida de una segunda etapa de adsorción en los canales de 12 miembros por condensación capilar.

Respecto al resto de materiales AIPO-11, AIPO-8 y VPI-5; se espera un comportamiento similar ya que los tres anillos principales de estos materiales (con 10, 14 y 18 MR) están compuestos por anillos de menor tamaño de 6 y 4 miembros como el AIPO-5 (Figura 6).

Analizando la isoterma del AIPO-11, se observa inicialmente una adsorción baja de 0.10 mmol/g a $p/p_0 = 0.11$. Al igual que en el caso del AIPO-5 se observa un punto de inflexión ($p/p_0 = 0.11-0.12$) tras el cual se produce un brusco aumento de la adsorción. La capacidad de adsorción final resulta de 4.1 mmol/g (para $p/p_0 = 0.4$). Al igual que en el AIPO-5, se espera que la adsorción de agua se produzca inicialmente en los anillos de seis miembros, seguida de la condensación capilar los anillos de diez miembros.

Empleando la ecuación de Kelvin 6 se ha calculado el valor p/p_0 necesario para que se

produzca el fenómeno de condensación en los anillos de diez miembros. Suponiendo un diámetro medio de poro de 4.63 Å (Tabla 1) resulta un valor de $p/p_0 = 0.10$. Este valor se encuentra en concordancia con los resultados experimentales del punto de inflexión (0.11). Esta es la razón por la que el aumento en la adsorción de agua se produce a menores valores de p/p_0 en el AIPO-11 que en el AIPO-5: a mayor tamaño de poro, más presión es necesaria para producir la condensación capilar.

Respecto al material VPI-5, inicialmente presenta una primera adsorción hasta $p/p_0 = 0.06$ de 1.72 mmol/g. El punto de inflexión se encuentra en un rango de $p/p_0 = 0.06-0.18$ hasta una capacidad de adsorción de 9.65 mmol/g (para $p/p_0 = 0.4$). Siguiendo el mismo razonamiento que para los materiales anteriores, la presión relativa a la que comienza la condensación capilar según la ecuación de Kelvin resulta 0.40, un valor muy por encima del obtenido experimentalmente ($p/p_0 = 0.06$). Por esta razón, en el caso del AIPO VPI-5 debe influir algún otro fenómeno.

Según el estudio de Goldfarb et. al debido a la presencia de posiciones hidrofílicas específicas (defectos de la red como P-OH) es poco probable que se produzca la adsorción de agua en el canal de anillos de seis miembros en la fase inicial de la adsorción [99]. Esto es coherente con los resultados obtenidos en el análisis elemental donde el AIPO VPI-5 tenía la menor relación P/Al y, por tanto, mayor carácter hidrófilo.

En lugar de la adsorción observada en los dos primeros materiales, en el caso del AIPO VPI-5 se produce un rápido aumento de la adsorción a bajos valores de p/p_0 dando lugar a la curva de tipo IV que observamos en la Figura 42. La capacidad adsorción de agua de VPI-5 a $p/p_0 = 0.4$ ha resultado menor ($0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) que en los estudios de referencia ($0.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) [93]. La causa será probablemente la misma que en el apartado anterior de adsorción de nitrógeno: debido a la transformación entre las estructuras VPI-5 y AIPO-8 se forman defectos en la red que obstruyen los microporos del material.

Por otro lado, teniendo en cuenta la isoterma de desorción observamos un ciclo de histéresis en todos los materiales. Stach et al. [100] han sugerido que la fuerte retención del agua corresponde tanto a la condensación capilar como a una lenta desorción del agua coordinada a los átomos de aluminio formada en el proceso de hidratación $\text{Al}(\text{PO})_4(\text{H}_2\text{O})_n$. Esta explicación está respaldada por los resultados obtenidos de RMN ^{27}Al de todos los aluminofosfatos sin

calcinar del apartado anterior. En estos espectros observábamos tres señales correspondientes a átomos de aluminio penta ($n=1$) y hexacoordinados ($n=2$) además de los tetracoordinados propios del Al estructural.

5. Conclusiones

Con el objetivo de desarrollar materiales microporosos del tipo aluminofosfato para su estudio como adsorbentes en procesos de interés industrial, en este trabajo de fin de máster se han sintetizado y caracterizado diferentes aluminofosfatos microporosos. Para llevar a cabo este objetivo se han empleado métodos de síntesis descritos en la bibliografía que en algunos casos han sido optimizados. Además, los sólidos obtenidos han sido caracterizados mediante técnicas de caracterización que permiten conocer la estructura cristalina, propiedades fisicoquímicas y texturales.

A continuación, se presentan de forma detallada las conclusiones obtenidas de la discusión de los resultados de cada uno de los materiales sintetizados.

Se han sintetizado con éxito los materiales AIPO-5, AIPO-11, AIPO-8 y VPI-5 empleando TEA y DPA como agente director de estructura (ADE) de los aluminofosfatos AIPO-5 y del AIPO-11 y VPI-5, respectivamente. El material AIPO-8 se obtuvo a partir del material sintetizado VPI-5 mediante un tratamiento térmico a 175°C en atmósfera de nitrógeno húmedo. Las muestras de AIPO-5 y AIPO-11 se calcinaron a 300 y 350°C respectivamente para eliminar el ADE.

Mediante DRX se confirmaron que los sólidos obtenidos presentan las estructuras deseadas y en el caso de las muestras calcinadas AIPO-5 y AIPO-11 se comprobó que se mantenían las estructuras tras la calcinación. Mientras que el sólido VPI-5 se transforma en AIPO-8 mayoritariamente.

Se determinó la relación P/Al de los materiales mediante análisis químico. Estos resultados junto con los del análisis TG permitieron determinar que la muestra del AIPO VPI-5 poseía el mayor carácter hidrofílico con un valor P/Al= 0.85 y una pérdida de agua del 18.52 %. Además, se calculó el número de moléculas de ADE por celda unidad para cada material, siendo el AIPO-11 el que contenía mayor cantidad de moléculas orgánicas ocluidas en su estructura.

El entorno químico de los núcleos de ^{27}Al y ^{31}P se estudió mediante RMN de sólidos. Así, se pudo determinar el estado de hidratación de las muestras y se observó que antes de calentar los átomos de Al se encontraban coordinados a moléculas de agua, disminuyendo su

coordinación al calentar la muestra. Por otro lado, gracias al RMN de ^{31}P permitió identificar las posiciones de cada uno de los núcleos en la estructura de cada material.

Según las imágenes obtenidas en el SEM la morfología de los cristales de AIPO-5 es de prisma y plaquetas hexagonales siendo la primera más conveniente para aumentar la capacidad de adsorción. Respecto al AIPO-11, la morfología de los cristales es de prisma alargado. Como vías de control de la morfología se proponen modificar el orden de adición de los reactivos en el gel de síntesis y las condiciones de envejecimiento. Respecto a AIPO VPI-5 se observó una morfología de agujas aglomeradas en forma esferoidal.

Se realizó un estudio de adsorción de N_2 de los AIPOs para determinar sus propiedades texturales. Los materiales AIPO-5 y AIPO-11 presentaron capacidades de adsorción de acuerdo con los valores de referencia. El material con mayor volumen de microporo obtenido fue el AIPO-5, a diferencia de lo que se esperaba según la bibliografía. Esto se debe a que debido a las transformaciones entre los materiales AIPO-8 y VPI-5, estos presentan defectos de apilamiento en su estructura que impiden la correcta difusión de adsorbatos por los canales dando lugar a medidas de valores de área y volumen de microporo menores de los esperados.

Por último, se llevó a cabo un estudio de adsorción de H_2O con el que se determinó el tipo de isoterma y el mecanismo de adsorción de las moléculas de agua en cada material. Los materiales AIPO-5 y AIPO-11 presentaron isotermas de tipo V y la adsorción de agua se produjo en dos etapas: una primera adsorción en los canales de anillos de 6 miembros seguido por condensación capilar en los canales de 12 y 10 miembros en el AIPO-5 y el AIPO-11 respectivamente. Por otro lado, se confirmó la presencia de defectos de carácter hidrofílico en la red de VPI-5 acorde a la isoterma de tipo IV que presentó este material.

Bibliografía

- [1] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, and O. M. Yaghi, “Tailored Porous Materials,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 2633–2656, 1999.
- [2] D. Zhao and C. Xue, “Book Review: Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials. By Ruren Xu, Wenquin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, and Jiesheng Chen (Eds.),” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 843–844, 2008.
- [3] M. E. Davis, “Ordered porous materials for emerging applications,” *Nature*, vol. 417, no. 6891, pp. 813–821, 2002.
- [4] A. Sakthivel and A. Singh, “Role of meso/microporous molecular sieve composite materials on various catalytic transformations,” *Sustain. Chem. Process.*, pp. 1–21, 2015.
- [5] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, “Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry,” *Top Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, 2009.
- [6] R. Yadav and A. Sakthivel, “Silicoaluminophosphate molecular sieves as potential catalysts for hydroisomerization of alkanes and alkenes,” *Appl. Catal. A: General*, vol. 481, pp. 143–160, 2014.
- [7] M. J. Climent, A. Corma, and S. Iborra, “Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 2, pp. 1072–1133, 2010.
- [8] R. M. Barrer, “Syntheses and reactions of mordenite,” *J. Chem. Soc., Chem.*, p. 2158, 1948.
- [9] A. Miteva and V. Stoyanova, “Zeolites application in terrestrial and space industry – a review,” *Bulg. Astron. J.*, vol. 32, pp. 209–223, 2020.
- [10] C. Cundy, “Molecular sieves: Principles of synthesis and identification,” *Clay Miner.*, vol. 25, no. 2, pp. 244–244, 1990.
- [11] “Database of zeolites structures,” 2017. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [12] N. G. Camuñas, *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos zeolíticos obtenidos empleando nuevos agentes directores de*

- estructura*. PhD thesis, Universitat Politècnica de València Instituto de Tecnología Química, 2022.
- [13] A. Chica, A. Corma, and P. Miguel, “Isomerization of C5–C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features,” *Catal. Today*, vol. 65, no. 2-4, pp. 101–110, 2001.
- [14] A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius, and S. Valencia, “Synthesis and Structure of the Bidimensional Zeolite ITQ-32 with Small and Large Pores,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 33, pp. 11560–11561, 2005.
- [15] P. K. MAHER, F. D. HUNTER, and J. SCHERZER, “Crystal Structures of Ultrastable Faujasites,” *MSZ-I*, pp. 266–278, 1974.
- [16] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, “Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 4, pp. 1146–1147, 1982.
- [17] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [18] W. Loewenstein, “The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates,” *Am. Mineral.*, no. 39, p. 92–96, 1954.
- [19] B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, and R. A. Schoonheydt, “Transition Metal Ions in Microporous Crystalline Aluminophosphates: Isomorphous Substitution,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 4, pp. 565–577, 1999.
- [20] J. Yu and R. Xu, “Insight into the Construction of Open-Framework Aluminophosphates,” *ChemInform*, vol. 37, no. 39, 2006.
- [21] R. M. Milton, “Molecular sieve adsorbents,” Apr. 14 1959. US Patent 2,882,244.
- [22] R. M. Barrer and P. J. Denny, “201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates,” *J. Chem. Soc., Chem. (Resumed)*, p. 971, 1961.
- [23] R. Barrer, “Hydrothermal Chemistry of Zeolites.,” *A. P.*, vol. 18, no. 02, p. 223, 1982.
- [24] G. Kostorz and J. Wiley, *Solidification*, pp. 87–91. Hoboken, NJ, Estados Unidos: Wiley, 2001.

- [25] L. D. ROLLMANN, "Templates in Zeolite Crystallization," *Adv Clin Chem*, pp. 387–395, 1979.
- [26] R. J. Francis and D. O'Hare, "The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials," *J. Chem. Soc., Chem., Dalton Transactions*, no. 19, pp. 3133–3148, 1998.
- [27] M. E. Davis and R. F. Lobo, "Zeolite and molecular sieve synthesis," *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 756–768, 1992.
- [28] Y. Ma, Q. Wu, Y. Xie, L. Zhang, X. Meng, and F.-S. Xiao, "Recent advances in organotemplate-free synthesis of zeolites," *Curr. Opin. Green Sustain.*, vol. 25, p. 100363, 2020.
- [29] G. Finger, J. Richter-Mendau, M. Bülow, and J. Kornatowski, "On synthesis conditions for tailoring AIPO4-5 crystal dimensions," *Zeolites*, vol. 11, no. 5, pp. 443–448, 1991.
- [30] B. Newalkar, B. Kamath, R. Jasra, and S. Bhat, "The effect of gel pH on the crystallization of aluminophosphate molecular sieve AIPO4-5," *Zeolites*, vol. 18, no. 4, pp. 286–290, 1997.
- [31] S. L. Burkett and M. E. Davis, "Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR," *Open J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4647–4653, 1994.
- [32] H. S. Frank and M. W. Evans, "Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes," *Open J. Phys. Chem.*, vol. 13, no. 11, pp. 507–532, 1945.
- [33] S. Kim, M. Kim, S. Hong, Y. Uh, and Y.-S. Choi, "Adsorption of oxygen on the paramagnetic defect centers in aluminophosphate molecular sieves," *Catal. Lett.*, vol. 44, no. 3/4, pp. 165–169, 1997.
- [34] G. Férey, "Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n: chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 72, no. 2, pp. 187–193, 1995.
- [35] M. Moliner, F. Rey, and A. Corma, "Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52,

- no. 52, pp. 13880–13889, 2013.
- [36] J. Weitkamp and L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer, 1999 ed. ed., 1999.
- [37] E. J. Feijen, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, “Zeolites and their Mechanism of Synthesis,” *Stud Surf Sci Catal*, pp. 3–21, 1994.
- [38] R. Szostak, “Synthesis of Molecular Sieve Phosphates,” *Synthesis*, pp. 157–185, 2007.
- [39] V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, and C. R. A. Catlow, “Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7044–7111, 2015.
- [40] T. F. Degnan, “The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1-2, pp. 32–46, 2003.
- [41] M. O. Daramola, A. J. Burger, M. Pera-Titus, A. Giroir-Fendler, S. Miachon, J.-A. Dalmon, and L. Lorenzen, “Separation and isomerization of xylenes using zeolite membranes: a short overview,” *Asia-pac. J. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 815–837, 2009.
- [42] L. Ayele, J. Pérez-Pariente, Y. Chebude, and I. Diaz, “Synthesis of zeolite A using kaolin from Ethiopia and its application in detergents,” *Nouv. J. Chim.*, vol. 40, no. 4, pp. 3440–3446, 2016.
- [43] A. Papageorgiou, K. S. K. Reddy, D. Karonis, D. Reinalda, Y. Al Wahedi, and G. N. Karanikolos, “Morphology, Activation, and Metal Substitution Effects of AlPO₄-5 for CO₂ Pressure Swing Adsorption,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 8, 2020.
- [44] E. Pérez-Botella, R. Martínez-Franco, N. González-Camuñas, Á. Cantín, M. Palomino, M. Moliner, S. Valencia, and F. Rey, “Unusually low heat of adsorption of CO₂ on alpo and sapo molecular sieves,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 8, p. 588712, 2020.
- [45] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, and Z. Liu, “Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 1922–1938, 2015.
- [46] J. Jänchen, D. Ackermann, and H. Stach, “Adsorption properties of aluminophosphate molecular sieves-potential applications for low temperature heat utilization,” in *Proceed-*

- ings of the International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC) 2002, pp. 24–27, 2002.
- [47] S. Henninger, G. Munz, K.-F. Ratzsch, and P. Schossig, “Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines,” *Renew. Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 3043–3049, 2011.
- [48] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review of potential materials for thermal energy storage in building applications,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 18, pp. 327–349, 2013.
- [49] S. Shimooka, K. Oshima, H. Hidaka, T. Takewaki, H. Kakiuchi, A. Kodama, M. Kubota, and H. Matsuda, “The evaluation of direct cooling and heating desiccant device coated with fam,” *J. Chem. Eng. Japa*, vol. 40, no. 13, pp. 1330–1334, 2007.
- [50] F. Schmidt, S. Henninger, H. Stach, J. Jänchen, and H. Henning, “Novel adsorbents for solar cooling applications,” in *International Conference Solar Air Conditioning, Kloster Banz, Bad Staffelstein, Germany*, pp. 39–44, 2005.
- [51] E.-P. Ng, D. Tat-Lun Ng, H. Awala, K.-L. Wong, and S. Mintova, “Microwave synthesis of colloidal stable ALPO-5 nanocrystals with high water adsorption capacity and unique morphology,” *Mater. Lett.*, vol. 132, pp. 126–129, 2014.
- [52] S. Mintova, A. Ristić, M. Rangus, and N. Tušar, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.
- [53] J. R. Anderson, W. R. Jackson, D. Hay, Z. Yang, and E. M. Campi, “Optimization of a VPI-5 synthesis,” *Zeolites*, vol. 16, no. 1, pp. 15–21, 1996.
- [54] “Crystalline Metallophosphate Compositions,” 1982.
- [55] D. Akporiaye and M. Stöcker, “Solid-state n.m.r. and XRD study of the thermal stability of VPI-5: Assignment of ^{31}P and ^{27}Al MAS n.m.r. spectra,” *Zeolites*, vol. 12, no. 4, pp. 351–359, 1992.
- [56] E. T. Vogt and J. W. Richardson, “The reversible transition of the molecular sieve VPI-5 into ALPO-84 and the structure of ALPO-84,” *J. Solid State Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 469–471, 1990.

- [57] M. B. Kenny, K. S. W. Sing, and C. R. Theocharis, “Adsorptive properties and stability of VPI-5, a large-pore molecular sieve,” *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, vol. 88, no. 22, p. 3349, 1992.
- [58] f. J.P. Jenny Pickworth, *Crystal Structure Analysis: A Primer (Iucr Texts on Crystallography)*. Oxford University Press, U.S.A., 3 ed., 7 2010.
- [59] B. W. Henry and B. W. Lawrence, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proc. R. Soc. A*, vol. 88, pp. 428–438, 7 1913.
- [60] E. L. Thomas, J. N. Millican, E. K. Okudzeto, and J. Y. Chan, “Crystal growth and the search for highly correlated intermetallics,” *Comments Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 1-2, pp. 1–39, 2006.
- [61] f. M.J., Melinda, *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Wiley-Blackwell, 1 ed., 12 2001.
- [62] f. M.H., Malcolm, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 2 ed., 4 2008.
- [63] V. Rezl and J. Janák, “Elemental analysis by gas chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 81, no. 2, pp. 233–260, 1973.
- [64] Eurovector, “Analizador elemental CNHS EA3000.”
- [65] A. W. Coats and J. P. Redfern, “Thermogravimetric analysis. A review,” *Analyst.*, vol. 88, no. 1053, p. 906, 1963.
- [66] Netzsch International Inc., “Thermogravimetric Analyzer (TGA).”
- [67] Thermo Fisher Scientific, “ICP iCAP™ PRO XP ICP-OES.”
- [68] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [69] J. de Boer, B. Lippens, B. Linsen, J. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T. J. Osinga, “Thet-curve of multimolecular n2-adsorption,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 405–414, 1966.
- [70] IXRF, Inc., “Teoría de la Microscopía Electrónica — IXRF Systems,” 3 2022.
- [71] D. McMullan, “Scanning electron microscopy 1928-1965,” *Scanning*, vol. 17, pp. 175–185, 12 2006.

- [72] G. Tricot, L. Delevoye, G. Palavit, and L. Montagne, "Phase identification and quantification in a devitrified glass using homo- and heteronuclear solid-state nmr," *ChemComm*, no. 42, pp. 5289–5291, 2005.
- [73] M. Haouas, C. Martineau, and F. Taulelle, "Quadrupolar nmr of nanoporous materials," *Emagres*, 2007.
- [74] H. Nagashima, C. Martineau-Corcus, G. Tricot, J. Trebosc, F. Pourpoint, J.-P. Amoureux, and O. Lafon, "Recent developments in nmr studies of aluminophosphates," *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, vol. 94, pp. 113–185, 2018.
- [75] D. Müller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, and U. Haubenreisser, "High resolution ^{27}Al and ^{31}P nmr studies of the aluminium phosphate molecular sieve AlPO_4-5 ," *Zeolites*, vol. 5, no. 1, pp. 53–56, 1985.
- [76] R. H. Meinhold and N. J. Tapp, "An nmr study of the reaction of water with alpo 4-5," *ChemComm*, no. 3, pp. 219–220, 1990.
- [77] B. Zhang, J. Xu, F. Fan, Q. Guo, X. Tong, W. Yan, J. Yu, F. Deng, C. Li, and R. Xu, "Molecular engineering of microporous crystals: (iii) the influence of water content on the crystallization of microporous aluminophosphate alpo4-11," *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 147, pp. 212–221, 2012.
- [78] E. Merino, C. Harvey, and H. H. Murray, "Aqueous-chemical control of the tetrahedral-aluminum content of quartz, halloysite, and other low-temperature silicates," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, no. 2, pp. 135–142, 1989.
- [79] L. Maistriau, Z. Gabelica, E. Derouane, E. Vogt, and J. van Oene, "Solid-state n.m.r. study of the transformation of vpi-5/mcm-9 into aipo4-8/sapo-8," *Zeolites*, vol. 11, no. 6, pp. 583–592, 1991.
- [80] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, and J. M. Garces, "Physicochemical properties of vpi-5," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 11, pp. 3919–3924, 1989.
- [81] P. J. Grobet, J. A. Martens, I. Balakrishnan, M. Mertens, and P. A. Jacobs, "The very large pore molecular sieve VPI-5," *Appl. Catal.*, vol. 56, pp. L21–L27, 1 1989.
- [82] J. G. Ulan, R. Szostak, K. Sørby, and R. Gronsky, "High resolution transmission electron microscopy of aluminophosphates; proposed structure for alpo4-8," *MRS*

- Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 183, 1990.
- [83] C.-M. Chen and J.-M. Jehng, "Effect of synthesis pH and H₂O molar ratio on the structure and morphology of aluminum phosphate (AlPO-5) molecular sieves," *Catal. Lett.*, vol. 85, no. 1, pp. 73–80, 2003.
- [84] R. Pesak, W. Xiqu, and J. Allan, "Crystal growth of AlPO-5, AlPO-15, and AlPO-21 from aluminum foil," *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 109, pp. 478–484, 3 2008.
- [85] M. R. Gelsthorpe and C. R. Theocharis, "Modified aluminophosphate molecular sieves: preparation and characterisation," *Catal. Today*, vol. 2, no. 5, pp. 613–620, 1988.
NEW METHODS OF CATALYST PREPARATION AND CHARACTERIZATION
Proceedings of the Surface Reactivity and Catalysis Meeting.
- [86] M. Agliullin, V. Lazarev, and B. Kutepov, "Influence of the formation conditions of aluminophosphate gels on the morphology and pore structure of molecular sieve alpo4-11," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 70, no. 1, pp. 47–55, 2021.
- [87] M. Agliullin and B. Kutepov, "Intermediate aluminophosphates as a tool of control over the morphology and secondary porous structure of alpo4-11," *Pet. Chem.*, vol. 61, no. 8, pp. 825–835, 2021.
- [88] W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger, and B. Zibrowius, "Vpi-5 and related aluminophosphates: Preparation and thermal stability," *Zeolites*, vol. 12, no. 1, pp. 2–8, 1992.
- [89] K. Vinje, J. Ulan, R. Szostak, and R. Gronsky, "Stacking disorders in vpi-5 and alpo4-8 and the related loss of adsorption capacity," *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 2, pp. 361–372, 1991.
- [90] Y. Luo, X. Liang, X. Li, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, and Y. Fang, "Iron doped aluminophosphate molecular sieve with improved adsorption capacity for water vapor," *Adsorption*, vol. 24, no. 6, pp. 551–561, 2018.
- [91] M. Agliullin, R. Yakovenko, A. Saliev, A. Zabiroy, I. Pavlova, and D. S. Sabirov, "Crystallization of alpo-11 aluminophosphate molecular sieves using secondary amines," *Pet. Chem.*, pp. 1–8, 2022.
- [92] R. Shutilov, I. Grenev, O. Kikhtyanin, and V. Y. Gavrilov, "Adsorption of molecular hydrogen on aluminophosphate zeolites at 77 K," *Kinet. Catal.*, vol. 53, no. 1, pp. 137–

- 144, 2012.
- [93] S. Kenneth *et al.*, “Adsorptive properties and stability of vpi-5, a large-pore molecular sieve,” *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, vol. 88, no. 22, pp. 3349–3352, 1992.
- [94] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051–1069, 2015.
- [95] B. Newalkar, R. Jasra, V. Kamath, and S. Bhat, “Sorption of water in aluminophosphate molecular sieve alpo4-5,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 20, no. 1-3, pp. 129–137, 1998.
- [96] R. A. Sheldon, I. V. Babich, and Y. V. Plyuto, “The rational design of a cr/alpo4-5 molecular sieve,” *Mendeleev Commun.*, vol. 7, no. 3, pp. 94–95, 1997.
- [97] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- [98] L. Fisher, R. Gamble, and J. Middlehurst, “The kelvin equation and the capillary condensation of water,” *Nature*, vol. 290, no. 5807, pp. 575–576, 1981.
- [99] D. Goldfarb, H. X. Li, and M. E. Davis, “Dynamics of water molecules in vpi-5 and alpo4-5 studied by deuterium nmr spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 10, pp. 3690–3697, 1992.
- [100] H. Stach, H. Thamm, K. Fiedler, B. Grauert, W. Wieker, E. Jahn, and G. Ohlmann, “Adsorption properties of microporous aluminophosphate aipo4-5,” in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Y. Murakami, A. Iijima, and J. Ward, eds.), vol. 28 of *Stud Surf Sci Catal*, pp. 539–546, Elsevier, 1986.