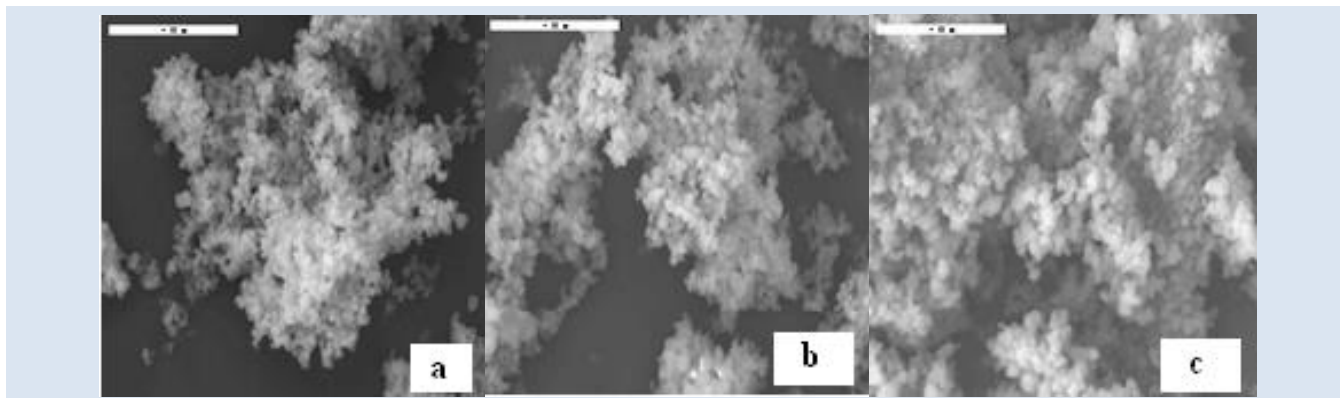


## SÍNTESIS A TEMPERATURA AMBIENTE DE SILICOALUMINOFOSFATOS MESOPOROSOS USANDO DIFERENTES AGENTES DIRECTORES

*Ernesto Bastardo-González<sup>1\*</sup>, Yusleica Quijada<sup>1</sup>, Franklin J. Méndez<sup>2,3</sup> y Joaquín L. Brito<sup>2</sup>*

1: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná-Venezuela. 2: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Carretera Panamericana KM 11 - Altos de Pipe, Caracas-Venezuela. 3: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Nanocatálisis, Ciudad Universitaria - Coyoacán, Ciudad de México-México.

\*email: ernieluis@hotmail.com



## RESUMEN

Se sintetizaron materiales mesoporosos silicoaluminofosfatos con morfología irregular usando dos surfactantes neutros (dodecilamina y hexadecilamina) y uno catiónico (cloruro de hexadeciltrimetilamonio) a temperatura ambiente. En este caso, tetraetil ortosilicato fue usado como fuente de silicio, mientras que isopropóxido de aluminio y ácido fosfórico fueron usados como fuentes de aluminio y fósforo, respectivamente. El análisis por difracción de rayos X a bajo ángulo mostró patrones de difracción que consistieron en una sola reflexión para los materiales calcinados, debido a un alto desorden estructural originado por la incorporación isomórfica de silicio, aluminio y fósforo; incorporación que fue evidenciada por el estudio de resonancia magnética nuclear en el estado sólido de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$ , que mostraron especies predominantes en coordinación tetraédrica. Los resultados de textura señalaron que todos los materiales poseían áreas específicas superiores a los  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , presentando isotermas del Tipo IV, características de materiales mesoporosos, sin evidencia de condensación capilar.

*Palabras Claves:* Silicoaluminofosfatos, Mesoporos, Caracterización.

## SYNTHESIS AT ROOM TEMPERATURE OF MESOPOROUS SILICOALUMINOPHOSPHATE PREPARED USING DIFFERENT SURFACTANTS

## ABSTRACT

Silicoaluminophosphate mesoporous materials with irregular morphology were synthesized using two neutral surfactants (dodecylamine and hexadecylamine) and one cationic (hexadecyltrimethylammonium chloride) at room temperature. In this case, tetraethyl orthosilicate was used as silicon source, while aluminium isopropoxide and phosphoric acid were aluminium and phosphorous sources, respectively. The X-ray diffraction analysis at low angle showed diffraction patterns of a simple reflection for the calcined materials due to a high structural disorder originated from the isomorphous substitution of silicon, aluminium and phosphorous, which was evidenced by solid state  $^{27}\text{Al}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR, showing predominant species with tetra-coordination. The textural results pointed out that all material had specific areas higher than  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  with type IV isotherms, characteristic of mesoporous material, without capillary condensation.

*Keywords:* Silicoaluminophosphate, Mesoporous, Characterisation.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de materiales más activos en química fina, los materiales silicoaluminofosfatos (SAPO) son una de las alternativas más generosas que se han producido en la síntesis de tamices moleculares, desde su primera preparación en 1984 [1]. Los SAPO han mostrados gran utilidad en un gran número de reacciones [2], y se han reportado el uso de nuevos surfactantes para la preparación de estos tamices moleculares [3-6], e incluso se han preparado a partir de otros silicoaluminofosfatos precursores [7-10]. Recientemente, el uso catalítico de los materiales SAPO se ha enfocado en reacciones que involucre sitios ácidos fuertes. Chen *et al* [11] prepararon SAPO de estructuras basadas en cajas con anillos de 8 miembros (SAPO-34, SAPO-18 y SAPO-35) y fueron empleados en la reacción de transformación de metanol a olefinas. Los productos principales de SAPO-34 y SAPO-18 fueron propeno y buteno, mientras que eteno y propeno fueron los productos principales usando SAPO-35. La formación de coque dependió marcadamente de la temperatura de la reacción y en la variación sistemática del tamaño de la caja estructural. En el mismo orden, Yan *et al* [12] prepararon un tamiz molecular SAPO-34 usando un método de post-síntesis y re-cristalización. El material obtenido, con un menor enriquecimiento de silicio en la superficie externa, mostró un significativo aumento en la actividad catalítica en la reacción de transformación de metanol a olefinas. Li *et al* [13] reportaron la síntesis de SAPO-34 usando un ambiente de microondas con partículas de tamaño de 20 nm, y un tiempo de vida más largo que los materiales SAPO-34 preparados por el método hidrotérmico convencional. Los autores encontraron que la distribución del silicio en el material desempeñó un papel importante en el tiempo de vida y selectividad de los catalizadores con relaciones C2/C3 más bajos y baja desactivación por formación de coque. También, se reportó la preparación una serie de materiales SAPO-41 a diferentes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Otros materiales zeolíticos como lo son SAPO-11, MCM-22 y H $\beta$  fueron también estudiados para comparaciones [14]. Todos los materiales fueron impregnados con Pt al 0,5% en masa. Los materiales Pt/H $\beta$  y Pt/MCM-22 presentaron altos porcentajes de conversión a temperaturas menores en comparación a los

materiales del tipo SAPO estudiados, lo cual fue atribuido a la mayor acidez mostrada por éstos, aunque fueron más selectivos hacia los productos de hidrocrackeo. Los materiales SAPO presentaron una mayor selectividad hacia los productos de hidroisomerización. Otros parámetros tales como el contenido de silicio, temperatura y contenido de platino, entre otros, fueron estudiados.

La síntesis de materiales SAPO mesoporosos, basados en la síntesis de materiales aluminosilicatos mesoporosos del tipo MCM-41 que contenían unidades estructurales aluminofosfatos fue reportada [15]. Los materiales exhibieron un buen ordenamiento estructural, mientras que los estudios de RMN de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  mostraron que estos heteroátomos fueron exitosamente incorporados en la estructura. El estudio de la actividad catalítica en el rearrreglo Beckmann en fase de vapor mostró que la incorporación de grandes cantidades de aluminofosfatos en la estructura del aluminosilicato del MCM-41 promocionaba una mayor actividad y selectividad, aunque también una mayor pérdida del ordenamiento mesoestructural. La mayoría de los materiales del tipo SAPO reportados son de naturaleza microporosa, lo cual limita la entrada de sustratos voluminosos en estos tamices moleculares de diámetro de poros estrecho, además, algunos reportes sobre la síntesis de estos materiales con diámetros de poros más grandes son muy escasos y utilizan ambientes hidrotérmicos por largos periodos de tiempo. Por todo lo anterior, el presente trabajo de investigación se enfocó en la preparación y caracterización de tamices moleculares mesoporosos SAPO a temperatura ambiente y cortos tiempo de envejecimiento, usando diferentes surfactantes, uno catiónico y dos neutros, con futuras aplicaciones potenciales en catálisis heterogénea, posiblemente en catálisis ácida.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de los silicoaluminofosfatos (SAPOs)

Se prepararon materiales mesoporosos silicoaluminofosfatos (SAPOs) usando tres surfactantes: cloruro de hexadeciltrimetilamonio, hexadecilamina y dodecilamina. Para el diseño de esta síntesis, tetraetil ortosilicato, isopropóxido de aluminio y ácido fosfórico fueron usados como fuentes de silicio, aluminio y fósforo, respectivamente. En un experimento típico, se preparó una solución mezclando 46 ml de tetraetil

ortosilicato con 4,17 g de isopropóxido de aluminio en 60 ml de etanol absoluto a 65 °C ( $T_{\text{ebullición}} = 78,37$  °C) bajo agitación por 4 horas, para así obtener el precursor polimerizado Si-O-Al. Esta solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y luego fue agregada muy lentamente, durante 1 h, a una solución de 0,05 moles del surfactante disueltos en 100 ml de agua desionizada, bajo agitación constante. Posteriormente, se agregaron 1,40 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al gel formado, y se dejó bajo agitación por 4 horas adicionales. El sólido se dejó en añejamiento a temperatura ambiente por 24 horas, se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 70 °C toda la noche. Los materiales antes de ser calcinados fueron sometidos a una extracción con 100 ml de una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1,0 mol/l) por cada gramo de sólido, a 80 °C por una hora. Finalmente, fueron calcinados a 550 °C por 16 horas. En el caso cuando dodecilamina y hexadecilamina fueron empleados como surfactantes se usó etanol absoluto como cosolvente en una relación 2:3 v/v etanol:agua, para mejorar la solubilidad de las aminas. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales mesoporosos fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Para este trabajo de investigación se emplearon relaciones molares de Si/Al=10 y Al/P=1. Además, se adoptó la siguiente nomenclatura: SAPO1 (cloruro de hexadeciltrimetilamonio), SAPO2 (hexadecilamina) y SAPO3 (dodecilamina).

## 2.2 Caracterización fisicoquímica

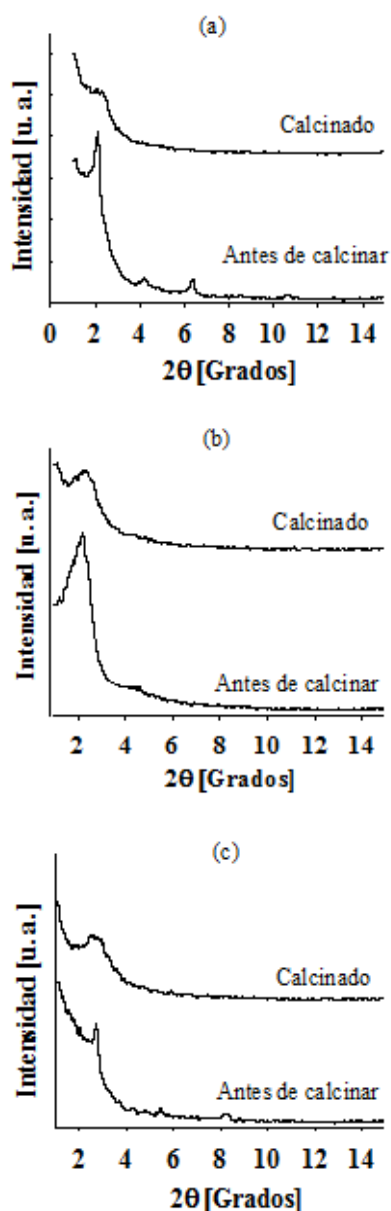
Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  (1,5418 Å) y filtro de níquel, una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-15°/2 $\theta$ . Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del  $\text{N}_2$  líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen de poro ( $V_p$ ) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros ( $D_{\text{BJH}}$ ) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de  $10^{-2}$  Torr. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) en el estado sólido a 25 °C de los núcleos de  $^{29}\text{Si}$ , P y  $^{27}\text{Al}$  fueron obtenidos

usando un equipo Brüker Advance 300. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X de los tres materiales mesoporosos del tipo SAPO son mostrados en la Figura 1. En esta se puede observar que los difractogramas antes de calcinar presentan una reflexión basal a bajos ángulos (alrededor de  $2^\circ/2\theta$ ), y en algunos casos, otras señales de menor intensidad. Sin embargo, después de calcinar, todos los difractogramas presentan patrones de una sola reflexión ancha y menos intensa, que puede ser atribuida a un alto desorden estructural, debido a una alta incorporación de silicio, aluminio y fósforo en la estructura posterior a la calcinación, originando una considerable distorsión en la mesoestructura y un colapso parcial de la misma. En todos los casos se observa que luego de calcinar, la reflexión se desplaza a ángulos de difracción más bajos, lo que sugiere una expansión en la estructura, producto de la incorporación de aluminio y fósforo y, en consecuencia, de la presencia de enlaces Al-O y P-O más largos que los enlaces Si-O. Se puede apreciar que el material SAPO1 es el que presenta mayor deterioro estructural, posiblemente debido a su naturaleza catiónica.

En la Tabla 1 se presentan algunos valores estructurales y elementales, como distancia interplanar en el plano basal y porcentajes en peso determinados por EDAX. Se puede observar que los materiales preparados presentan distancias interplanares inclusive mayores que la de algunos materiales análogos aluminosilicatos preparados bajo condiciones similares [16], observándose una mayor expansión para SAPO2. Esto se podría asociar, a la mayor incorporación de elementos estructurales en la matriz, produciendo enlaces Al-O y P-O que causan una marcada expansión en la estructura, tal como se evidencia por los resultados de DRX (Figura 1). Los porcentajes de los diferentes componentes fueron muy cercanos a los esperados teóricamente, lo cual refuerza lo sugerido por el análisis estructural, en que la alta distorsión estructural es ocasionada por una alta incorporación metálica.



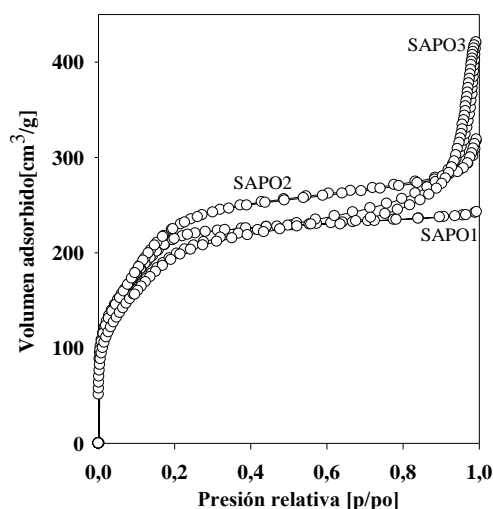
**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X del material SAPO1 (a), SAPO2 (b) y SAPO 3 (c).

**Tabla 1.** Valores de distancias interplanares en el plano (100) y composiciones elementales en peso de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

Material	$d_{100}$ (Å)	%Si	%Al	%P
SAPO1	38,30	38,45	3,09	3,69
SAPO2	39,15	35,56	3,87	4,89
SAPO3	36,82	39,44	4,02	5,23

$d_{100}$  = distancia interplanar plano (100)

En la Figura 2 se observan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los silicoaluminofosfatos. Aunque no se aprecia claramente el punto de inflexión en el rango de presiones relativas entre 0,20 y 0,40, característico de condensación capilar, estas isotermas pueden ser clasificadas como Tipo-IV, características de materiales mesoporosos, lo que podría sugerir la ausencia de un sistema de poros bien definido [9]. A presiones relativas, altas los materiales SAPO2 y SAPO3 presentan una inflexión con alta adsorción de nitrógeno, la cual puede estar asociada a la presencia de mesoporosidad extraestructural o macroporosidad, lo cual se debe a espacios abiertos entre agregados de partículas, y que son características de silicatos/aluminosilicatos del tipo HMS, conocidos con porosidad de tipo de hoyo de gusano [17]. Esto puede ser atribuido a la naturaleza neutra de los surfactantes usados (hexadecilamina y dodecilamina).



**Figura 2.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

La Tabla 2 presenta algunas propiedades texturales de los silicoaluminofosfatos. En todos los casos, las áreas específicas son superiores a 500 m<sup>2</sup>/g, pero inferiores a los materiales aluminosilicatos análogos [18]. Este hecho puede estar basado en la presencia de altas cantidades estructurales de aluminio y fósforo, que producen un colapso parcial de la estructura porosa, observado por DRX (Figura 1). De igual manera, podría deberse a un posible bloqueo de los poros por algunas especies de aluminio y fósforo no estructurales, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y



AlPO<sub>4</sub>. Además, se puede observar que los materiales preparados con surfactantes con cadenas carbonadas más largas (SAPO1 y SAPO2) producen materiales con poros y volúmenes superiores. Esto tiene su principio en que surfactantes con cadenas hidrofóbicas más largas producen micelas de diámetros mayores, por el efecto de director estructural, y que posterior a la calcinación cada micela se convierte en un poro.

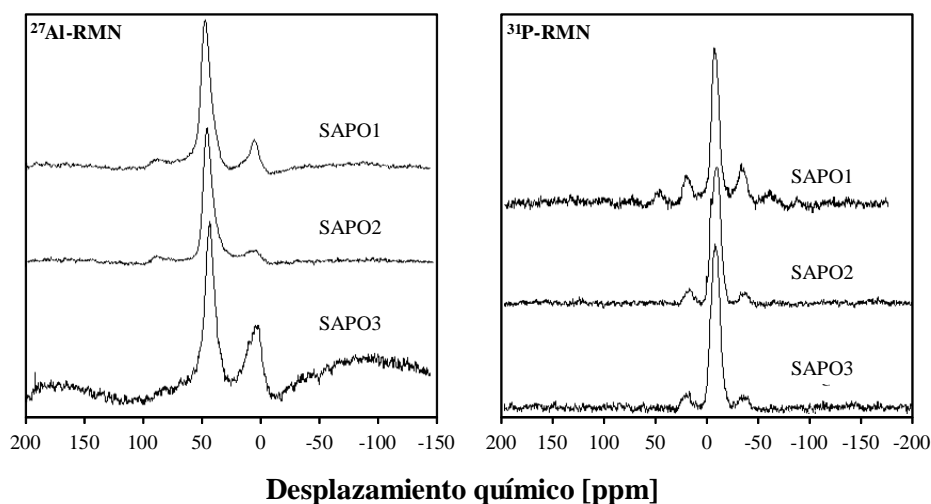
**Tabla 2.** Propiedades textuales de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

Material	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	$D_{BJH} (\text{Å})$
SAPO1	510	0,45	36
SAPO2	610	0,48	32
SAPO3	580	0,34	25

$S_{BET}$  = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller;  $V_p$  = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99;  $D_{BJH}$  = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda.

En la Figura 3 se muestran los espectros de <sup>27</sup>Al-RMN (lado izquierdo) y <sup>31</sup>P-RMN (lado derecho) de los silicoaluminofosfatos. En el espectro <sup>27</sup>Al-RMN se observa que, en todos los casos, la especie de aluminio predominante es el tetracoordinado (señal cercana a los 50 ppm), lo cual indica que la gran mayoría del aluminio fue exitosamente incorporado

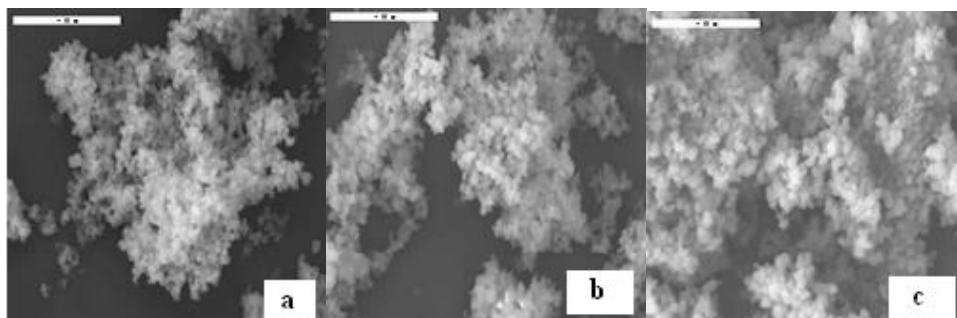
en la matriz. El SAPO2 presentó una mayor incorporación de aluminio, con sólo una leve señal cercana a 0 ppm, originada por la presencia de aluminio octaédrico, mientras que el material SAPO3 fue quien presentó más aluminio no estructural. Este hecho posiblemente sea ocasionado a la mayor tensión en las paredes de los poros al incorporarse el aluminio en cadenas de carbono de menor tamaño, que luego de calcinar producen un incremento del proceso de desaluminación. Sin embargo, es claro que en todos los sólidos la especie principal fue el aluminio estructural [19,20]. De estos resultados se puede sugerir que, para el tipo de síntesis reportada en este trabajo, el uso de surfactantes con cadenas más largas promueve mayor incorporación de aluminio en la estructura, reduciendo la posibilidad de que ocurra un proceso de desaluminación al calcinar estos sólidos. Por otro lado, los espectros de <sup>31</sup>P-RMN presentan una señal cercana a los -19 ppm, la cual es asignada a la presencia de fósforo en un ambiente tetracoordinado. Las otras señales pueden ser atribuidas a la presencia de átomos de fósforo con una mezcla de coordinaciones del tipo P(OH)<sub>x</sub>(OY)<sub>4-x</sub>, donde Y = Si, Al [21,22]. Estos resultados claramente muestran que materiales silicoaluminofosfatos pueden ser preparados con una exitosa incorporación de aluminio y fósforo usando el método novedoso descrito en este trabajo.



**Figura 3.** Espectros de <sup>27</sup>Al- y <sup>31</sup>P-RMN en el estado sólido de los silicoaluminofosfatos mesoporosos.

En el estudio morfológico de los silicoaluminofosfatos (Figura 4) se muestran algunos aglomerados de partículas esféricas, las cuales son muy parecidas a las observadas comúnmente para materiales tipo MCM-41 o HMS [23]. En el caso de los materiales SAPO1 y SAPO3 se apreciaron algunas pequeñas partículas de forma alargadas tipo plumillas, para las cuales se determinó, a través de un análisis puntual de

EDAX, que eran ricas en aluminio, y que no se observaron en el material SAPO2, sugiriendo una naturaleza homogénea en la composición de este último sólido. Esto podría estar relacionado a la presencia del aluminio extraestructural que fue observada por el análisis  $^{27}\text{Al}$ -RMN (Figura 3, lado izquierdo). Esto podría sugerir que el tipo de surfactante usado no está relacionado directamente con la morfología de los materiales preparados.



**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido para los silicoaluminofosfatos mesoporosos: (a) SAPO1, (b) SAPO2 y (c) SAPO3 (escala 20  $\mu\text{m}$ ).

Después de analizados los materiales SAPOs preparados en este trabajo, se podría asumir que el material SAPO2, preparado usando hexadecilamina, parece ser el material más promisorio para futuras aplicaciones catalíticas, puesto que aunque también fue sintetizado con un surfactante de cadena larga, como el caso del material SAPO1, presentó una mayor incorporación de aluminio y fósforo en su estructura (especies tetracoordinadas) lo que sugeriría una mayor densidad de sitios ácidos tipo Bönsted, que son deseables en algunos procesos industriales de interés comercial, así como su área específica y volumen de poro superior. Además, la presencia de mesoporosidad extraestructural podría permitir una superior difusión de los sustratos voluminosos hacia los sitios activos del catalizador.

#### 4. CONCLUSIONES

Se prepararon materiales mesoporosos del tipo silicoaluminofosfatos, usando diferentes agentes directores, a temperatura ambiente con estructuras desordenadas, producto de una alta incorporación de aluminio, silicio y fósforo. El material SAPO2, preparado con hexadecilamina, mostró interesantes propiedades estructurales y texturales, que lo señalan como el mejor material para futuros ensayos catalíticos, especialmente en catálisis ácida.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo económico a través del proyecto 2011001359. Este artículo está dedicado a la memoria de Yusleica Quijada (Q.E.P.D.), principal artífice de la parte experimental.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E.M.; 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106(20), 6092.
- [2]. Razavian, M.; Halladj, R.; Askari, S.; *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011, 29, 83.
- [3]. Fan, D.; Tian, P.; Xu, S.; Xia, Q.; Su, X.; Zhang, L.; Zhang Y.; He, Y.; Liu, Z.; *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 6568.
- [4]. Fan D.; Tian, P.; Su, X.; Yuan, Y.; Wang, D.; Wang, C.; Yang, M.; Wang, L.; Xu, S.; Liu, Z.; *J. Mater. Chem.* 2013,1, 14206.
- [5]. Fan, Y.; Xiao, H.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X.; *J. Catal.* 2012, 285(1), 251.
- [6]. Najafi, N.; Askari, S.; *Powder Technol.* 2014, 254, 432.
- [7]. Tiang, P.; Su, X.; Wang, Y.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Fan, D.; Meng, S.; Liu, Z.; *Chem. Mater.* 2011, 23(6), 1406.
- [8]. Singh, A. K.; Yadav, R.; Sakthivel, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 181, 166.

- [9]. Singh, A. K.; Kondamudi, K.; Yadav, R.; Upadhyayula, S.; Sakthivel, A.; J. Phys. Chem. C. 2014, 118(48), 27961.
- [10]. Tiang, P.; Su, X.; Wang, Y.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Fan, D.; Meng, S.; Liu, Z.; Chem. Mater. 2011, 23(6), 1406.
- [11]. Chen, J.; Li, J.; Wei, Y.; Yuan C.; Li, B.; Xu, S.; Zhou, Y.; Wang, J.; Zhang, M.; Liu, Z.; Catal. Commun. 2014, 46, 36.
- [12]. Yan, M.; Tian, P.; Wang, C.; Yuan, Y.; Yang, Y.; Xu, S.; He, Y.; Liu, Z.; Chem. Commun. 2014, 50, 1845.
- [13]. Wang, Z.; Tian, Z.; Teng, F.; Wen, G.; Xu, Y.; Xu, Z.; Lin, L.; Catal. Lett. 2005, 103(1-2), 109.
- [14]. Ren, X.-T.; Li, N.; Cao, J.-Q.; Wang, Z.-Y.; Liu, S.-Y.; Xiang, S.-H.; Appl. Catal., A. 2006, 298, 144.
- [15]. Conesa, T. D.; Mokaya, R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Chem. Commun. 2006, 17, 1839.
- [16]. Mokaya, R.; Jones, W.; J. Mater. Chem. 1998, 8, 2819.
- [17]. Pinnavaia, T. J.; Zhang, W.; Stud. Surf. Sci. Catal., en Mesoporous Molecular Sieves 1998, 117, 23.
- [18]. Mokaya, R.; Jones, W.; Chem. Commun. 1996, 8, 981.
- [19]. Blackwell, C. S.; Patton, R. L.; J. Phys. Chem. 1988, 92(13), 3965.
- [20]. Watanabe Y.; Koiwai, A.; Takeuchi, H.; Hyodo, S. A.; Noda, S.; J. Catal. 1993, 143(2), 430.
- [21]. Luan, Z.; Zhao, D.; He, H.; Klinowski, J.; Kevan, L.; Stud. Surf. Sci. Catal., en Mesoporous Molecular Sieves 1998, 117, 103.
- [22]. Venkatathri, N.; Mater. Res. Bull. 2005, 40, 1157.
- [23]. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J.; Chem. Mater. 1996, 8, 2068.