

## Síntesis y modificación post-síntesis de aluminofosfatos para su evaluación catalítica en la oligomerización de propileno

✉ JORGE RUIZ-LLANO  
CAMILO ARROYAVE MANCO  
JOHANA ARBOLEDA-ÉCHAVARRÍA  
ADRIANA ECHAVARRÍA-ISAZA

### Resumen

Los aluminofosfatos y sílico-aluminofosfatos son familias de mallas moleculares que presentan sistemas de poros ordenados con disposición alternada de  $AlO_4$  y  $PO_4$ . Estas pueden usarse en la reacción de oligomerización de propileno debido a sus propiedades para promover la obtención de hidrocarburos de cadenas más grandes como el Diesel. En el presente trabajo se sintetizó AlPO-5 y SAPO-5 y se evaluó su actividad catalítica en la oligomerización de propileno. Las mallas moleculares obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de absorción atómica (AA), desorción de amoníaco a temperatura programada ( $NH_3$ -TPD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases (GC). Se obtuvo un mayor rendimiento en la proporción de oligómeros pesados en la reacción luego de las impregnaciones de Cr y Ni al material AlPO-5, siendo el material Cr 3% AlPO-5 el de mayor rendimiento.

**Palabras clave:** sílico-aluminofosfato, impregnación, oligomerización de propileno, catálisis.

## Aluminophosphates synthesis and post-synthesis modification for its catalytic evaluation on the propylen oligomerization

### Abstract

Aluminophosphates and silicoaluminophosphates are molecular sieves families with ordered pore systems with an alternative accommodation of  $AlO_4$  and  $PO_4$ . This molecular sieves can be use like catalyst in propylen oligomerization

<sup>1</sup> Grupo de Catalizadores y Adsorbentes, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



*Autor de correspondencia:* Ruiz Llano (Jorge): Universidad de Antioquia: CL 67 53 108 Bq1 Of.317. Teléfono +574 2195653  
Correo electrónico: jorge.ruiz@eia.edu.co

*Historia del artículo:*

Artículo recibido: 08-IX-2018 / Aprobado: 15-I-2020  
Disponible online: 15 de enero de 2020  
Discusión abierta hasta septiembre de 2021

reaction due their textural properties and selectivity toward some products for contribute to obtaining olefins of carbon chains longer achieving thus the synthesis of sulfur free liquid fuels. In this work, AlPO-5 and SAPO-5 were synthesized and was evaluated its catalytic activity in propylene oligomerization. Molecular sieves obtained were characterized by x-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), atomic absorption spectrometry (AA), ammonia temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) and scanning electronic microscopy (SEM). The reaction products were analyzed by gas chromatography (GC). A higher yield was obtained in the proportion of heavy oligomers after impregnation of Cr and Ni on AlPO-5, being Cr 3% AlPO-5 the catalyst with the highest yield.

**Keywords:** silicoaluminophosphate; impregnation, propylene oligomerization, catalysis.

## Síntese de aluminofosfatos e modificação pós-síntese para sua avaliação catalítica na oligomerização do propileno

### Sumário

Os aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos são famílias de malhas moleculares que apresentam sistemas de poros ordenados com modificação alternativa de AlO<sub>4</sub> e PO<sub>4</sub>. Estes podem ser utilizados na reação de oligomerização de propileno devido às suas propriedades para promover a obtenção de hidrocarbonetos de cadeias maiores como Diesel. No presente trabalho, AlPO-5 e SAPO-5 foram sintetizados e sua atividade catalítica foi avaliada em oligomerização de propileno. As malhas moleculares obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção atômica (AA), dessorção de amônia em temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD) e microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa (GC). Maior rendimento foi obtido na proporção de oligômeros pesados na reação após impregnação de Cr e Ni ao material AlPO-5, com o material Cr 3% AlPO-5 o mais alto desempenho.

**Palavras-chave:** Sílicoaluminofosfato, impregnação, oligomerização de propileno, catálise.

---

### 1. Introducción

En 1982, Wilson y colaboradores desarrollaron una nueva clase de mallas moleculares similares a las zeolitas, llamadas aluminofosfatos y denotados como AlPO-n, cuya estructura se basa en la unión de tetraedros de AlO<sub>4</sub> y PO<sub>4</sub> con un estricto orden alterno para obtener una estructura neutra, donde eventualmente parte de los átomos de aluminio pueden reemplazarse por iones de metales de transición catalíticamente activos (A. M. Santa Arango., 2009, G. Bellussi, F. Mizia, et al., 2012). Dentro de los aluminofosfatos reportados con un tamaño de poro grande (A. P. Amrute, et al., 2012, Z. Hu, et al., 2015) podemos encontrar los AlPO-5, AlPO-36, AlPO-37, AlPO-40 y AlPO-46 (Jiang et al., 2006). La incorporación de hetero átomos en los aluminofosfatos trajo consigo el mejoramiento en la composición y estructura de estos materiales, dando lugar a un nuevo grupo de mallas moleculares cristalinas micro porosas

entre las cuales cabe destacar los sílico-aluminofosfatos (SAPO-n). Estos materiales combinan simultáneamente las propiedades de las zeolitas y de los aluminofosfatos gracias a la incorporación de silicio en su estructura. Al igual que los AlPOs, los SAPOs están formados por tetraedros de óxidos de Al y P, además de tetraedros de óxidos de Si, dando como resultado una diversidad de estructuras tridimensionales, entre las cuales se encuentran materiales tan importantes como el SAPO-5 y SAPO-37 que poseen un tamaño de poro cercano a 8 Å (Shufang et al., 2010).

Tanto los AlPOs como los SAPOs son estructuras micro porosas de tamaño de poro largo que facilitan las reacciones de moléculas de tamaño grande, y promueven la química supramolecular de moléculas o iones huésped dentro del soporte. No obstante, ambas estructuras poseen grupos terminales tales como P=O, P-OH y

Al-OH, que las hacen térmicamente menos estables que las ya muy conocidas zeolitas.

El potencial de estos materiales en el campo de la catálisis heterogénea ha tenido particular atención en reacciones como la isomerización, transalquilación, hidrogenación y deshidrogenación debido a su variabilidad en la acidez. Particularmente en reacciones como la oligomerización de olefinas livianas, la presencia de fósforo dentro de la estructura conduce a una reducción en el número de reacciones secundarias, tales como transferencia de hidrógeno, craqueo y ciclación debido a la disminución en el número y fuerza promedio de sitios ácidos en comparación con mallas moleculares no fosforadas [L. Blas *et al.*, 2015, M.-N. Kaydoun, *et al.*, 2015]. Además de los beneficios que proporciona el fósforo en el catalizador para este tipo de reacción, metales como Cr y Ni son centros activos que intervienen favorablemente en el mecanismo de la reacción, mostrando una buena actividad y selectividad [A. P. Amrute, *et al.*, 2012, R. J. Kalbasi and E. Izadi., 2011] a  $\alpha$ -olefinas lineales.

De acuerdo a lo anterior, en este artículo se propone el desarrollo de procesos a escala de laboratorio para la producción de estructuras isotípicas tipo AFI (AlPO-5 y SAPO-5), con el fin de evaluar su capacidad como catalizador en la reacción de oligomerización de propileno. Estas mallas moleculares poseen una acidez media la cual contribuye a disminuir reacciones paralelas como la ruptura catalítica, permitiendo así obtener hidrocarburos de cadena larga y productos en el rango de la gasolina y el diésel. Paralelamente se desea también evaluar la actividad catalítica de estos materiales luego de la incorporación de níquel y cromo en la superficie del material, para elucidar el efecto sinérgico de estos metales en la producción de hidrocarburos en el rango de la gasolina y el diésel.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Síntesis

Las mallas moleculares se sintetizaron mediante adaptación de procedimientos reportados (A. Souza de Araujo, *et al.*, 1997, X.-L. Wei *et al.*, 2015) bajo métodos hidrotermales, utilizando reactores de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón sin agitación. Los geles se sometieron a 180°C y 6 horas (AlPO-5) y 200°C y 24 horas (SAPO-5) para su cristalización. Posteriormente

te los productos fueron lavados con agua desionizada, secados durante 4 horas a 100°C y calcinados a 500-550°C. Los reactivos usados para la síntesis fueron: Alúmina tipo pseudoboehmita (92% Versal LaRoche 200), ácido ortofosfórico (85% Carlo Erba), trietilamina (TEA 99% Carlo Erba), tetraetil ortosilicato (98% Aldrich), ácido fluorhídrico (40% Panreac) y agua desionizada de laboratorio; y su relación molar para la producción del gel de síntesis se presenta en la **Tabla 1**.

**TABLA 1. RELACIÓN MOLAR DE GEL DE SÍNTESIS**

FUENTE: AUTORES

AlPO-5	1.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.2 TEA : 59.5 H <sub>2</sub> O : 1.3 HF
SAPO-5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 2 SiO <sub>2</sub> : 2.9 TEA : 45 H <sub>2</sub> O : 0.2 HF

### 2.2 Modificación post-síntesis

Los metales cromo (Cr) y níquel (Ni) se incorporaron a los materiales sintetizados mediante impregnación húmeda con soluciones de nitrato de cromo (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) y nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). La incorporación se realizó al 3% y 5% p/p de Cr<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. Posteriormente, las muestras se calcinaron a 500-550°C.

### 2.3. Caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) en un PANALytical Empyrean, usando radiación Cu-K $\alpha$  (1.540598 y 1.544426 Å), operado a 45 kV con corriente de tubo de 40 mA a temperatura ambiente y con barrido 2 $\theta$  de 5° a 50°. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instrument 2950 Hi-Res desde temperatura ambiente hasta 800 °C con rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire con flujo de 40 mL/min, donde se analizaron 20 mg de muestra en cada determinación. El contenido de Al, Si, Cr y Ni fue analizado por absorción atómica en un equipo Thermo Scientific ice 3000, mientras que P fue determinado en un Thermo modelo Genesys 10S Vis por el método del ácido ascórbico. Se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL modelo JSM-6490LV, usando un bombardeo de electrones con 20 kV. Las micrografías se obtuvieron con magnificaciones entre 1000 y 5000. La determinación de acidez se realizó mediante la desorción de amoníaco a temperatura programada en un equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 equipado con TCD, usando He como gas de arrastre. Por otro lado, se realizaron mediciones de

espectroscopía de resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico (NMR MAS) para analizar el isótopo de aluminio 27 ( $^{27}\text{Al}$ ). Las mediciones se desarrollaron en un equipo Bruker Avance III de 9.4 Tesla. El giro de ángulo mágico (MAS) de las muestras fue desarrollada a temperatura ambiente. El espectro fue medido a 78.2 MHz usando una sonda 4 mm a 12 kHz frecuencia de giro. Los desplazamientos químicos de  $^{27}\text{Al}$  fueron tomados en referencia a la señal estrecha de  $\text{AlO}_6$  fijada a  $\delta$  ( $^{27}\text{Al}$ ) = 0.0 ppm calibrado contra una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1 mol/L

#### 2.4. Evaluación Catalítica

Los materiales sintetizados fueron extrudados para su uso como catalizadores en la reacción de oligomerización de propileno. La extrusión de los catalizadores se llevó a cabo empleando una matriz de alúmina pseudohehmita al 70%. Como agente peptizante se usó una solución de ácido nítrico al 1% p/p (Santa Arango, 2009). Los catalizadores extrudados fueron evaluados en un reactor de lecho fijo, de 9.6 mm de diámetro interno, 300 mm de longitud, equipado con un sistema de control de flujo másico para los gases de trabajo. El gas de entrada, con 5% de propileno en  $\text{N}_2$ , se mantuvo con un flujo de 30 mL/min. El sistema contó con un controlador electrónico de temperatura. Los experimentos fueron realizados a 270 °C y 380 psig con 1 g de catalizador extrudado (Santa Arango, 2009). La velocidad espacial horaria por peso (WHSV) fue de 1 g·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (Bellussi *et al.*, 2012). La corriente de gases de salida del reactor fue analizada en línea por cromatografía de gases en un Agilent 6890N equipado con válvula de inyección, detector FID y columna DB1, con inyecciones cada 70 minutos durante 6 horas.

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterización de los sólidos

Los sólidos obtenidos en la síntesis y con posteriores impregnaciones fueron caracterizados bajo diversas técnicas. La identificación estructural de los sólidos se realizó por difracción de rayos X y los resultados fueron analizados mediante refinamiento Rietveld semicuantitativo en el programa Xpert Highscore Plus V3.0 utilizando la base de datos (ICSD) suministrado por PANalytical. Por un lado, se pudo evidenciar la obtención de la fase AFI propia de materiales AlPO-5, incluso luego

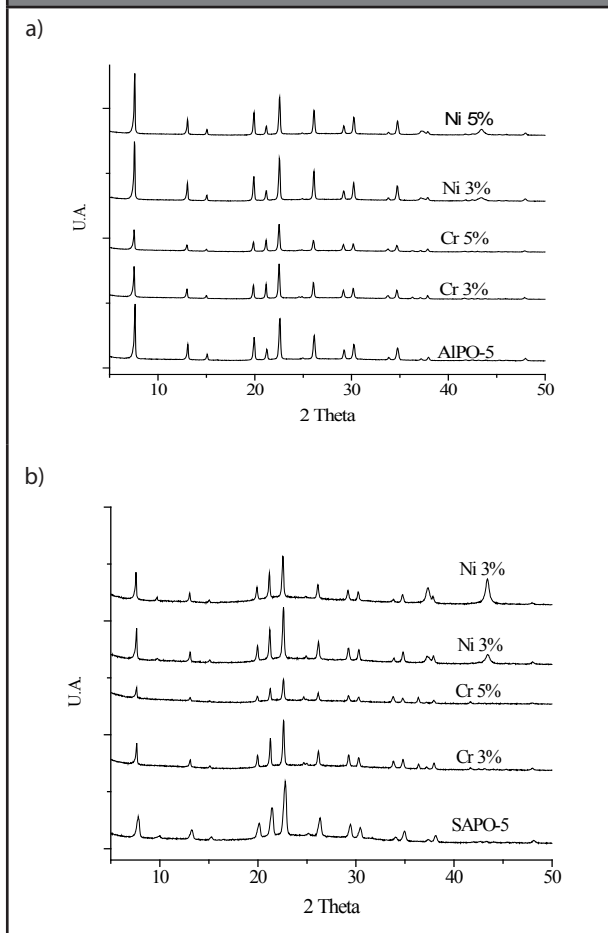
de los procedimientos post-síntesis de impregnaciones (ver Fig. 1.a). Particularmente se evidenció que luego de calcar los materiales hubo una variación en la intensidad del pico correspondiente al plano [0 0 2] ubicado en  $2\theta$  a 21°, atribuido quizás a una orientación preferida del plano, lo que originaría también una disminución de la intensidad relativa en el plano [2 0 0] ubicado en  $2\theta$  a 15° [3,4]. Adicionalmente aparece una señal en el plano correspondiente a [2 0 0] ubicado en  $2\theta$  a 43° para los casos de impregnación con Ni, señal que corresponde a óxido de níquel (NiO) y que aumenta en intensidad a medida que aumenta la carga del metal L. Blas *et al.*, 2015, M.-N. Kaydouh., 2015]. De igual forma, para el material impregnado con Cr se observó la aparición de una señal en el plano [1 1 0] ubicado en  $2\theta$  a 36° correspondiente al óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [A. P. Amrute, et al., 2012, Z. Hu, et al., 2015].

Por otra parte, los resultados de difracción de rayos X para los materiales SAPO-5 e impregnaciones, revelan también la formación de la fase AFI (ver Fig. 1b). A diferencia de los AlPO-5, en este caso no hay cambio de intensidad en el pico correspondiente al plano [0 0 2], y se observa además una señal adicional ubicada en  $2\theta$  a 10°, correspondiente a una fase cristalina de óxido de silicio, presumiéndose que se logró una incorporación parcial del silicio. También aparecen señales ubicadas en  $2\theta$  a 36° para los materiales impregnados Cr, y señales en  $2\theta$  a 43° para los materiales impregnados con Ni, atribuidas a la presencia de óxidos de níquel (NiO) y óxidos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (L. Blas *et al.*, 2015, Z. Hu., 2015).

Adicionalmente, mediante difracción de rayos X se pudo determinar la cristalinidad relativa y el tamaño del cristalito de los materiales sintetizados (ver **Tabla 2**). Se observó una disminución en la cristalinidad relativa de los materiales proporcional a la cantidad de metal incorporado, siendo más notoria dicha disminución en el caso de impregnaciones con cromo. Respecto a los valores encontrados para el tamaño de cristalito, calculados mediante la ecuación de Scherrer (Burton *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2015), se evidencian solo diferencias significativas en el grupo de materiales SAPO-5, donde el aumento en el tamaño del cristalito es proporcional a la carga de material impregnado. Este hecho sugiere una deposición de óxidos del metal en la superficie del material, que aumentan su tamaño.

**Figura 1.** Difracción de rayos X (XRD) a) AIPO-5 y b) SAPO-5.

Fuente: Autores

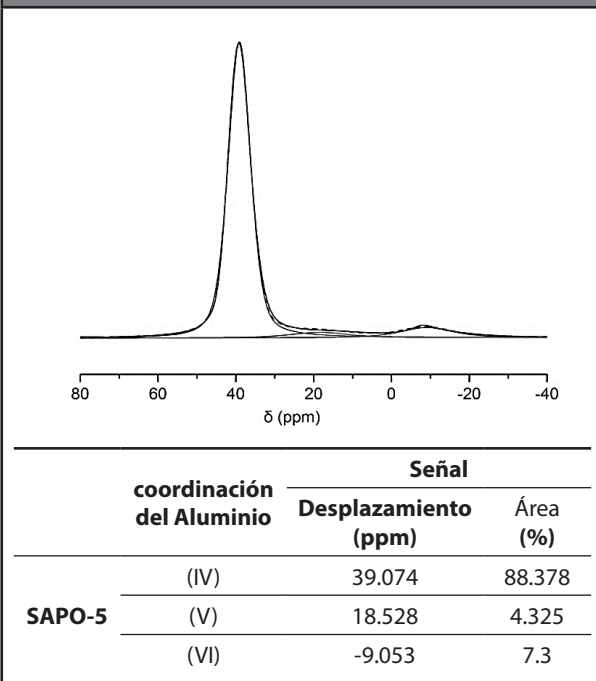


**TABLA 2. CRISTALINIDAD Y TAMAÑO CRISTALITO**

	Cristalinidad Relativa (%)	Tamaño Cristalito (nm)
AIPO-5	100	65
Cr 3% AIPO-5	67	62
Cr 5% AIPO-5	48	60
Ni 3% AIPO-5	96	61
Ni 5% AIPO-5	88	66
SAPO-5	100	36
Cr 3% AIPO-5	51	57
Cr 5% AIPO-5	23	56
Ni 3% AIPO-5	65	56
Ni 5% AIPO-5	52	61

Con el propósito de determinar la coordinación del Al en el material SAPO-5 luego de la modificación en el gel de síntesis del material AIPO-5, se realizaron mediciones de espectroscopía de resonancia magnética nuclear para analizar el isótopo de aluminio 27 (<sup>27</sup>Al). En la Fig. 2 se muestra el espectro experimental y la deconvolución (Gausiana) de las señales del <sup>27</sup>Al RMN MAS para los silico aluminofosfatos SAPO-5. Allí, la señal a 39.074 ppm es asignada a átomos de aluminio de coordinación tetraédrica en la estructura interna. Mientras que a 18.528 ppm aparece la señal correspondiente a pequeñas cantidades de átomos de aluminio extra red de coordinación pentaédrica formado por una coordinación adicional de una molécula de agua a una especie de aluminio. Por otro lado, a -9.053 ppm aparece la señal del aluminio octaédrico, debido a la coordinación adicional de dos moléculas de agua a una especie de aluminio de coordinación tetraédrica al interior de la red o por especies de aluminio extra red (Buchholz *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2015). El alto porcentaje de Al de coordinación tetraédrica en el material SAPO-5, y apoyados con los resultados de rayos X, evidencia que el silicio fue incorporado satisfactoriamente en la estructura del material.

**Figura 2.** Espectro de <sup>27</sup>Al RMN MAS para SAPO-5



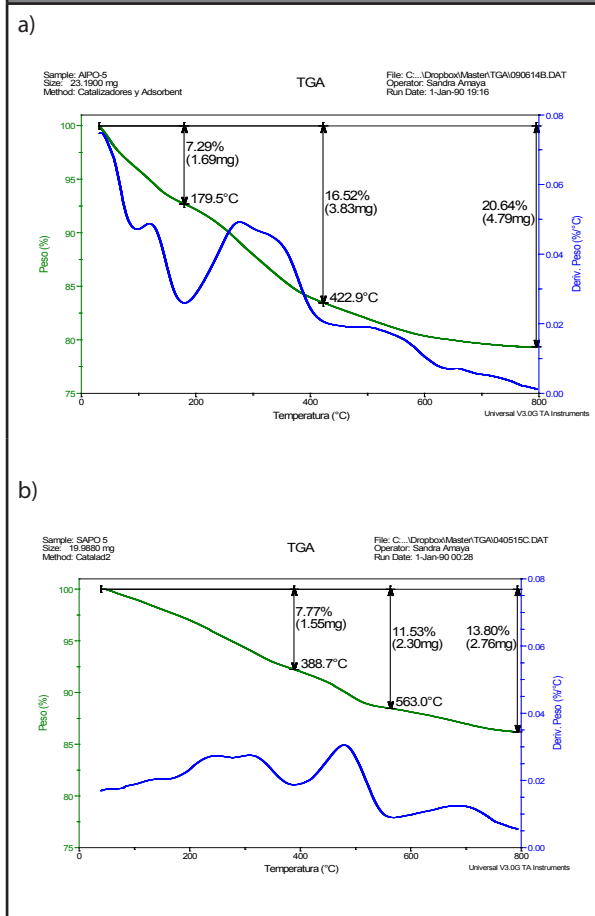
Los eventos térmicos de los catalizadores ALPOs evidencian una pérdida de peso en escalones múltiples, típica en la descomposición de los aluminofosfatos [D. Li., 2012, D. Zhou *et al.*, 2009], (ver Fig. 3). Para el AIPO-5 se observa una pérdida total alrededor del 20,6%, mientras que para el SAPO-5 la pérdida es del 13,8% aproximadamente. Los termogramas en ambos casos permiten elucidar una pérdida de agua físicamente adsorbida en los poros y los canales alrededor de 100°C [D. Li., 2012, R. J. Kalbasi and E. Izadi., 2011], siendo este evento más notorio en el AIPO-5. Un segundo evento de pérdida de peso ocurre a 200 °C correspondiente a la descomposición de agua químicamente adsorbida [A. Souza de Araujo., 1997, P. Mériaudeau,

1998]. Finalmente, un último evento entre 400 °C y 600 °C es apreciable en los dos materiales, causado posiblemente por la descomposición del agente estructurante (Young and Young, 1993; Mériaudeau *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2006; Kalbasi and Izadi, 2011; Cheng *et al.*, 2012; Van Der Borgh, Galvita and Marin, 2015).

En la **Tabla 3** se muestran los resultados de composición expresados en porcentaje para los materiales. Se puede evidenciar que para tanto para el grupo de materiales AIPO-5 como SAPO-5 la composición de Al, P y Si fue similar entre cada grupo de materiales. Más aun los porcentajes de Cr y Ni para cada grupo de materiales corresponde aproximadamente a los porcentajes teóricos (3% y 5%) con los cuales se impregnaron los materiales.

**Figura 3.** Análisis termogravimétrico (TGA) a) AIPO-5, b) SAPO-5.

Fuente: Autores



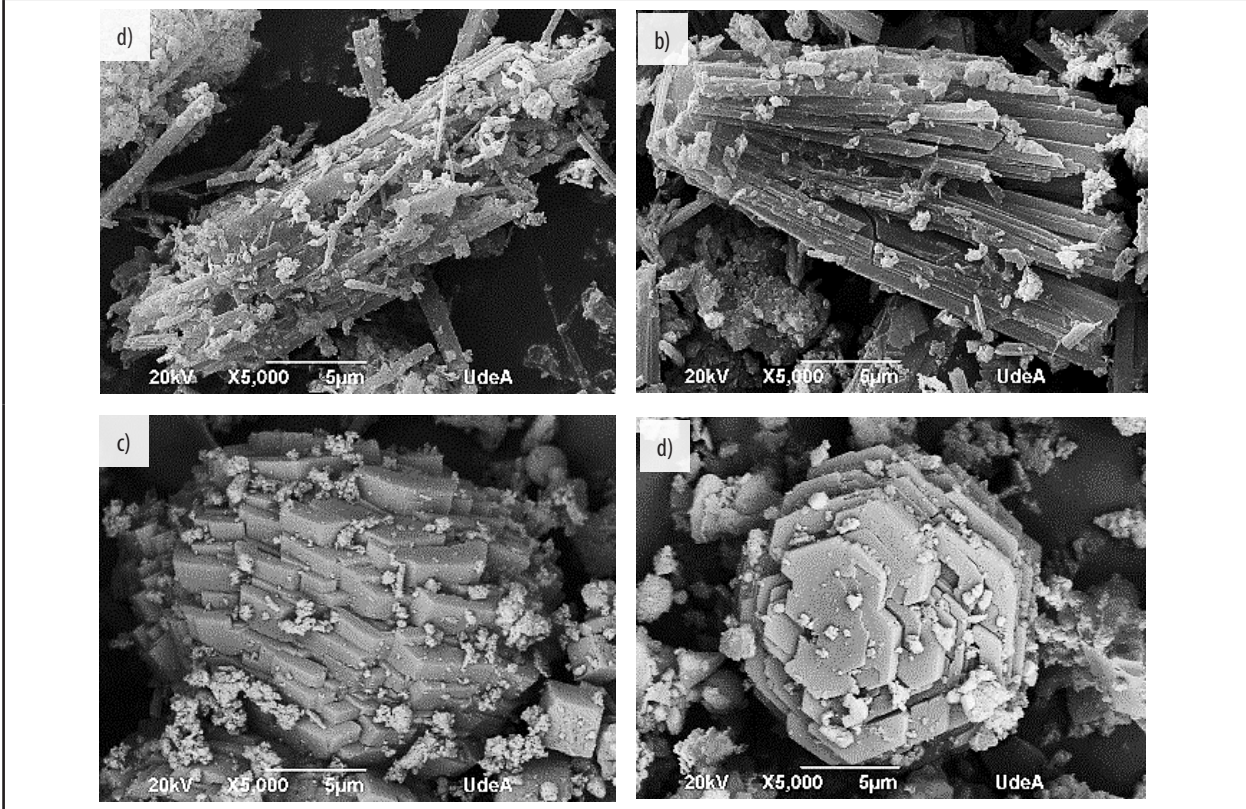
**TABLA 3.** COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES  
FUENTE: AUTORES

	Al	P	Si	Cr	Ni
AIPO-5	18.49±0.37	20.60±0.51	---	---	---
Cr 3% AIPO-5	17.83±0.36	19.86±0.49	---	3.7±0.2	---
Cr 5% AIPO-5	17.41±0.35	19.40±0.48	---	6.2±0.3	---
Ni 3% AIPO-5	18.00±0.36	20.06±0.50	---	---	2.7±0.1
Ni 5% AIPO-5	17.73±0.35	19.75±0.49	---	---	4.3±0.2
SAPO-5	15.28±0.31	14.87±0.46	11.65±0.28	---	---
Cr 3% AIPO-5	15.00±0.30	14.59±0.45	11.43±0.27	1.9±0.1	---
Cr 5% AIPO-5	14.76±0.30	14.37±0.44	11.26±0.27	3.5±0.2	---
Ni 3% AIPO-5	14.88±0.30	14.48±0.45	11.34±0.27	---	2.7±0.1
Ni 5% AIPO-5	14.54±0.29	14.15±0.44	11.08±0.27	---	5.1±0.2



**Figura 4.** Microscopia electrónica de barrido (SEM): a)-b) AIPO-5; c)-d) SAPO-5. F

uente: Autores



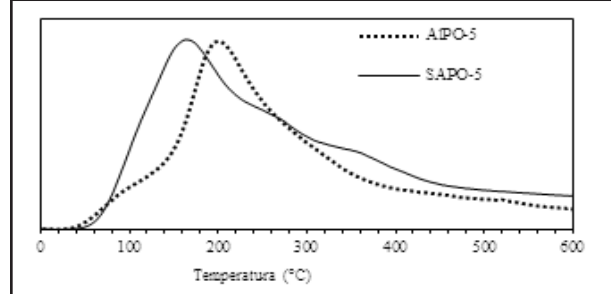
Por otra parte, luego de caracterizar las propiedades estructurales de los sólidos sintetizados, fue necesario la caracterización morfológica y textural con el fin de tener un mapa de caracterización más completo del sólido. En las micrografías de los materiales calcinados (ver Fig. 4), se observa la formación de cristales aglomerados que adoptan distintas morfologías.

Para el AIPO-5 (ver Fig. 4a-b), se evidencian policristales fibrosos de 20 micras de largo y menos de 1 micra de espesor, aproximadamente. A pesar de presentar diferente morfología y textura, su composición es muy similar presentando en todos los casos porcentajes de O, Al y P similares. Por su parte, el SAPO-5 presentó formas cúbicas de 3 micras de largo que se aglomeran en policristales de un tamaño entre 15 y 20 micras de espesor, (ver Fig. 4c), resultado que es coherente con otras investigaciones (Dang *et al.*, 2014). Mediante esta técnica se encontró además composiciones puntuales de Al: 23.24; P: 28.15 y Si: 5.90, (%p/p), similares a las encontradas por análisis de AA las composiciones encontradas fueron de

Al: 15.28; P: 20.03 y Si: 5.41, (%p/p). Al analizar el caso de impregnación con Cr 3% en SAPO-5, Fig. 4d, es notoria la formación de hexágonos de 4 micras que se superponen en ciertas capas formando policristales de 15 micras, en concordancia con los reportes de otros trabajos (Wei *et al.*, 2015). La composición porcentual encontrada aquí (Al: 17.13; P: 18.56; Si: 11.38 y Cr: 3.76) y la encontrada por AA (Al: 15.28; P: 20.03; Si: 5.41 y Cr: 1.9) muestran similitud en cuanto a Al y P.

**Figura 5.** Perfil de desorción de NH<sub>3</sub>

Fuente: Autores



Los perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  (ver Fig. 5) presentan diferentes tipos de sitios ácidos a diferentes temperaturas. Entre  $155^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  se encuentran picos de desorción correspondientes a sitios con acidez débil; entre  $250^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  picos de acidez media; y entre  $350$  y  $500^\circ\text{C}$  picos atribuidos a sitios de acidez fuerte. Particularmente se encontró que para el AIPO-5 se presenta solo un pico a  $200^\circ\text{C}$  correspondiente a una acidez débil, mientras que para el SAPO-5 es notoria la presencia de sitios con acidez media. La aparición de este tipo de acidez está atribuida a la incorporación de Si en la estructura del SAPO-5, lo cual genera una descompensación de cargas y la aparición de dominios de Si-Al. Estos perfiles de acidez concuerdan con los perfiles reportados por otros investigadores [Z. Liu *et al.*, 2015, A. W. Burton, *et al.*, 2009.]

### 3.2. Actividad Catalítica

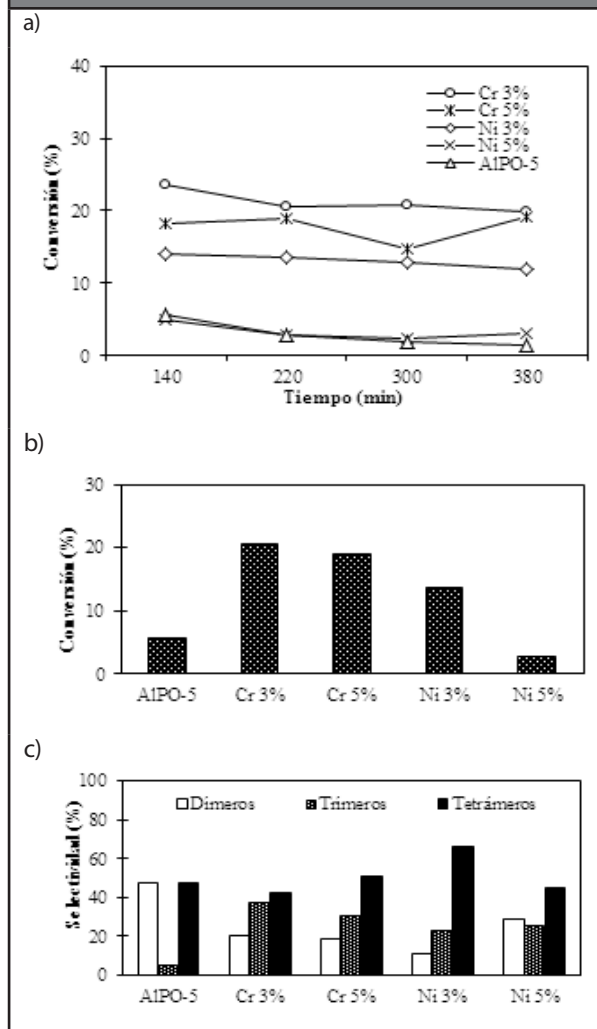
La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se reporta en término de conversión y selectividad a hidrocarburos livianos y pesados (ver **Figura 6** y **7**). La conversión se determinó mediante la relación entre la cantidad de propileno consumido y la cantidad de propileno alimentado (Wei *et al.*, 2015). Es evidente que la conversión de los catalizadores sintetizados muestra una estrecha relación con las características de acidez encontradas mediante  $\text{NH}_3$ -TPD. Para los catalizadores AIPO-5 y SAPO-5, con baja proporción de sitios ácidos intermedios y fuertes, la baja conversión de propileno menor al 10% (ver **Figura 5a**, **6a**) confirma que la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores influye significativamente en el su comportamiento catalítico. No obstante, el material SAPO-5, evidencia una mejor conversión en comparación con el AIPO-5 debido a una mayor proporción de sitios ácidos fuertes tal como lo evidenció los análisis de  $\text{NH}_3$ -TPD.

Luego de realizar las impregnaciones de Cr y Ni en los materiales AIPO-5 y SAPO-5, se presentaron diferencias sustanciales en la conversión del propileno. Por una parte, para los materiales Cr 3%, Cr 5%, y Ni 3% -AIPO-5 se evidenció un mejoramiento en la conversión del propileno en comparación con su contraparte AIPO-5 (ver **Figura 6b**). Este hecho puede ser atribuido a una modificación sustancial en la acidez del material proporcionado por la creación de nuevos sitios activos, teniendo en cuenta la baja proporción de sitios ácidos

presentados para el material AIPO-5. No obstante es notorio que en el material Ni 5% AIPO-5, dicha modificación en la conversión de propileno no es evidente, debido quizás a una oclusión del acceso a los sitios activos del catalizador por formación de óxidos en la superficie debido a la alta carga de metal impregnado.

**Figura 6.** Actividad Catalítica AIPO-5. a) y b) conversión, c) selectividad.

Fuentes: Autores



Por otra parte, la conversión de propileno no sufre una modificación significativa en el material SAPO-5 (ver **Figura 7b**) luego de las impregnaciones de Cr y Ni. A pesar de que tanto AIPO-5 como SAPO-5 presentan estructuras y topologías idénticas, las diferencias en selectividad luego de la incorporación de los metales son evidentes. Tales diferencias pueden ser atribuidas

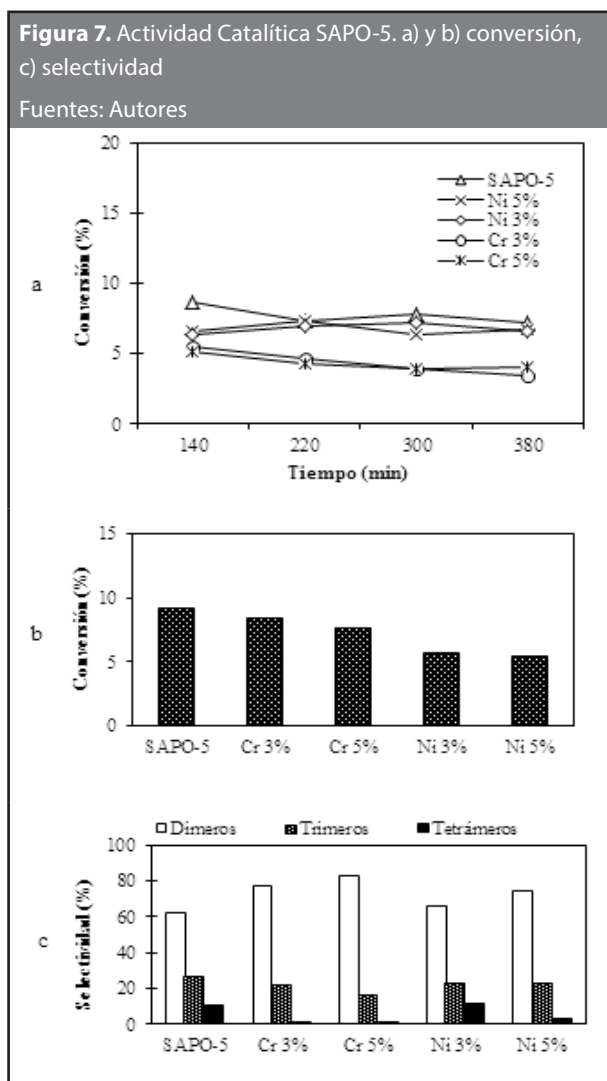


a dos hechos en particular: (i) oclusión de sitios activos por parte de los óxidos depositados en la superficie del SAPO-5, tal como lo evidencio los análisis de rayos X; (ii) la composición química del SAPO-5 presenta un menor contenido de P (14.87, %, respectivamente) con respecto al AlPO-5 (20.6 P, %), lo que sugiere que existe un efecto sinérgico (entre los metales incorporados y el fosforo. Es comúnmente aceptado que las especies de fosforo estabilizan los intermediarios carbocatiónicos en esta reacción, por lo cual es posible que la presencia de una mayor cantidad de fosforo suprima reacciones paralelas a la oligomerización como el craqueo catalítico y la transferencia de hidrogeno que en definitiva desactivan el catalizador.

Otro parámetro que nos permite evidenciar los efectos de los materiales y las modificaciones fisico-químicas realizadas sobre los mismos lo presentan los análisis de selectividad (ver **Figura 6c** y **7c**). Es evidente que tanto los materiales AlPO-5 y SAPO-5 presentan una alta proporción en la formación de dímeros con respecto a trímeros y tetrámeros, hecho que puede ser atribuido a la competencia entre las reacciones de dimerización y oligomerización comunes en la conversión de olefinas livianas a las condiciones de operación establecidas.

Nuevamente es evidente que luego de las impregnaciones de Cr y Ni sobre el material AlPO-5, la proporción de trímeros y tetrámeros aumenta significativamente en comparación con la formación de dímeros, siendo el material Ni 3% AlPO-5 el que obtuvo una mayor formación de tetrámeros en la reacción. En términos generales este grupo de catalizadores impregnados presento una tendencia hacia la formación de oligómeros de cadenas más largas, característica que puede estar asociada al tamaño de poro de AlPO-5 que permite una mayor difusión tanto de propileno como de intermedios carbocatiónicos hacia sitios activos del material.

En el caso de la selectividad de SAPO-5, (ver Fig. 7c), las modificaciones luego de las impregnaciones no mostraron un efecto positivo en la proporción de trímeros y tetrámeros con respecto a la formación de dímeros. Nuevamente, el bajo rendimiento en selectividad para las incorporaciones de metales en el SAPO-5, sigue estando relacionado a las características superficiales del sólido y efectos de la carga del fosforo dentro del material.



#### 4. Conclusiones

A partir de métodos hidro térmicos de síntesis se lograron sintetizar satisfactoriamente sílico-alumino-fosfatos tipo AlPO-5 y SAPO-5 de la fase AFI, obteniéndose en su mayoría fases puras, de características morfológicas y químicas adecuadas para procesos de catálisis. Por otra parte, los métodos de impregnación húmeda para la incorporación de metales transición (Cr y Ni) en los sólidos AlPO-5 y SAPO-5 fue adecuado, permitiendo alcanzar composiciones cercanas a los valores teóricos con una distribución heterogénea de los metales en la superficie.

La actividad catalítica de los sólidos AlPO-5 y SAPO-5 y sus diferentes impregnaciones mostraron

comportamientos diferentes en todo el rango de tiempo. Se evidenciaron conversiones de propileno no mayores al 10% para los catalizadores frescos. No obstante, luego de las modificaciones realizadas mediante las impregnaciones de los metales, las conversiones aumentaron significativamente para el grupo de materiales AlPO-5, siendo el Cr 3% AlPO-5 quien reveló un mejor resultado; casos que no fueron evidenciados en el grupo de materiales impregnados para el SAPO-5, en donde inclusive las conversiones disminuyeron luego de las modificaciones. En cuanto a la selectividad de los materiales sintetizados y modificados mediante impregnaciones de metales de transición, se evidenció un efecto positivo en la proporción de oligómeros de cadena larga en el grupo de materiales AlPO-5. Nuevamente las modificaciones realizadas al SAPO-5 no mejoraron el rendimiento en la selectividad del material. Estos hechos en particular pudieron atribuirse a un efecto sinérgico de los metales impregnados en la superficie del catalizador.

De esta manera, el desarrollo de materiales tipo sílico-aluminofosfatos de poro grande y las modificaciones mediante métodos químicos para la incorporación de metales, permitió corroborar el efecto catalítico de estos materiales como catalizadores en la reacción de oligomerización de olefinas livianas.

## Referencias

- Amrute, A. P., Mondelli, C. and Pérez-Ramírez, J. (2012) 'Kinetic aspects and deactivation behaviour of chromium-based catalysts in hydrogen chloride oxidation', *Catalysis Science & Technology*, 2(10), p. 2057. doi: 10.1039/c2cy20185b.
- Bellussi, G. et al. (2012) 'Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 164, pp. 127-134. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.07.020.
- Blas, L. et al. (2015) 'Study of the performances of an oxygen carrier: Experimental investigation of the binder's contribution and characterization of its structural modifications', *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), pp. 45-55. doi: 10.1016/j.crci.2014.07.005.
- Borade, R. B. and Clearfield, A. (1994) 'Comparative study of acidic properties of SAPO-5, -11, -34 and -37 molecular sieves', *Journal of molecular catalysis*, 88(2), pp. 249-266. doi: 10.1016/0304-5102(93)E0262-F.
- Van Der Borgh, K., Galvita, V. V. and Marin, G. B. (2015) 'Reprint of "ethanol to higher hydrocarbons over Ni, Ga, Fe-modified ZSM-5: Effect of metal content', *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., 504, pp. 621-630. doi: 10.1016/j.apcata.2015.06.034.
- Buchholz, A. et al. (2002) 'Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy', 56, pp. 267-278.
- Burton, A. W. et al. (2009) 'On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 117(1-2), pp. 75-90. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.06.010.
- Cheng, T. et al. (2012) 'Molecular engineering of microporous crystals: (IV) Crystallization process of microporous aluminophosphate AlPO 4-11', *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, pp. 190-207. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.11.034.
- Dang, T. T. H. et al. (2014) 'Impact of Conventional and Microwave Heating on SAPO-5 Formation and Brønsted Acidic Properties', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(8-9), pp. 1576-1584. doi: 10.1002/zaac.201400014.
- Hedge, S. G. et al. (1988) 'Acidity and catalytic activity of AlPO-5 and SAPO-5 molecular sieves', *Zeolites*, 8(2), pp. 137-141.
- Hu, Z. et al. (2015) 'A Nanostructured Chromium(III) Oxide/Tungsten(VI) Oxide p-n Junction Photoanode toward Enhanced Efficiency for Water Oxidation', *J. Mater. Chem. A*, 3(26), pp. 14046-14053. doi: 10.1039/C5TA02528A.
- Jiang, F. Y. et al. (2006) 'Synthesis of AlPO4-5 crystals using TBAOH as template', *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), pp. 129-133. doi: 10.1016/j.micromeso.2005.12.021.
- Kalbasi, R. J. and Izadi, E. (2011) 'Synthesis and characterization of polymer/microporous molecular sieve nanocomposite as a shape-selective basic catalyst', *Comptes Rendus Chimie. Academie des sciences*, 14(11), pp. 1002-1013. doi: 10.1016/j.crci.2011.05.001.
- Kaydouh, M.-N. et al. (2015) 'Effect of the order of Ni and Ce addition in SBA-15 on the activity in dry reforming of methane', *Comptes Rendus Chimie. Academie des sciences*, 18(3), pp. 293-301. doi: 10.1016/j.crci.2015.01.004.
- Li, D., Yao, J. and Wang, H. (2012) 'Hydrothermal synthesis of AlPO4-5: Effect of precursor gel preparation on the

- morphology of crystals', *Progress in Natural Science: Materials International*. Elsevier, 22(6), pp. 684–692. doi: 10.1016/j.pnsc.2012.11.003.
- Liu, Z. et al. (2015) 'Hierarchical SAPO-11 preparation in the presence of glucose', *Materials Letters*, 154(66), pp. 116–119. doi: 10.1016/j.matlet.2015.04.067.
- Mériaudeau, P. et al. (1998) 'Isomorphous substitution of silicon in the AlPO<sub>4</sub> framework with AEL structure: n-octane hydroconversion', *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(1–3), pp. 435–449. doi: 10.1016/S1387-1811(98)00095-X.
- Santa Arango, A. M. (2009) *Oligomerización De Olefinas Livianas Para La Producción De Diesel Usando Catalizadores Tipo Zeolita*. MSc. Thesis, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Shufang, W. et al. (2010) 'Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of p-Aminophenol', *Chinese Journal of Catalysis*. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 31(6), pp. 637–644. doi: 10.1016/S1872-2067(09)60079-6.
- Souza de Araujo, A. et al. (1997) 'Hydrothermal synthesis of cerium aluminophosphate', *Journal of Alloys and Compounds*, 250(1–2), pp. 532–535. doi: 10.1016/S0925-8388(96)02738-7.
- Wei, X.-L. et al. (2015) 'Synthesis and catalytic application of SAPO-5 by dry-gel conversion for the epoxidation of styrene with air', *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, pp. 80–87. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.04.037.
- Wu, Q. et al. (2015) 'Synthesis of hierarchical SAPO-11 via seeded crystallization', *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, pp. 24–32.
- Young, D. and Young, A. B. (1993) 'Rapid Analysis of Occluded Pr<sub>2</sub>NH in the AlPO<sub>4</sub>-11 and VPI-5 Molecular Sieves by Direct Mass Spectrometry', *Materials Chemistry*, 3(3), pp. 295–297.
- Zhou, D. et al. (2009) 'Synthesis and characterization of organic-functionalized molecular sieves Ph-SAPO-5 and Ph-SAPO-11', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 121(1–3), pp. 194–199. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.01.033.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /  
TO REFERENCE THIS ARTICLE /  
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Ruiz-Llano, J.; Arroyave Manco, C.; Arboleda-Echavarría, J.; Echavarría-Isaza, A. (2020). Síntesis y modificación post-síntesis de aluminofosfatos para su evaluación catalítica en la oligomerización de propileno. *Revista EIA*, 17(33) enero-junio, Reia33002, pág 1-11. Disponible en: <https://doi.org/10.24050/reia.v17i33.1260>