

# ENSAYOS DE SÍNTESIS DE MALLAS MOLECULARES DE ALUMINOFOSFATOS CON TRIPENTILAMINA Y DIFENILAMINA

Eduardo Antonio Cruz  
Jaime Olmedo Pérez  
Angel Granados\*

## RESUMEN

Se ensayan tripentilamina y difenilamina como agentes estructurantes potenciales en la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfatos. Para propiciar una mejor interacción de las aminas mencionadas con el gel, debido a la naturaleza de las mismas, de baja basicidad y solubilidad, se hace uso de: mezclas binarias con otras aminas, adición de ácido fluorhídrico, variación del medio de reacción (síntesis con etanol) y peptización de la dispersión acuosa de pseudobohemita con ácido fórmico.

Los productos obtenidos con las aminas ensayadas corroboran que el pH de la mezcla de reacción inicial, determinado por la basicidad y solubilidad de la amina, juega un papel preponderante en la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfatos.

**Palabras claves:** mallas moleculares, aluminofosfatos, zeolitas, materiales microporosos, agentes estructurantes.

## ABSTRACT

In this work assays with diphenylamine and tripenylamine as potential templates in the synthesis of aluminophosphates molecular sieves are carried out. Due to the nature of the amines in this system, low solubility and

basicity, a better interaction was achieved by combining them with other amines (binary system of amines), addition of hydrofluoric acid, use of ethanol, mainly as a solvent, and peptization of pseudobohemite with formic acid.

The products obtained with these amines corroborate that the initial pH mixture of the reaction, determined by the basicity and solubility of the amine, plays a critical role in the synthesis of aluminophosphates molecular sieves.

**Keywords:** molecular sieves, aluminophosphates, zeolites, micropores, templates.

## INTRODUCCIÓN

En la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfatos se hace uso de un gel de aluminofosfato al cual se le adiciona una amina como agente estructurante. En 1982 Wilson et al<sup>1,2</sup> sintetizaron  $AlPO_4-5$ , una malla molecular de aluminofosfato sin análogo dentro de las estructuras de las zeolitas. Esto motivó la investigación en esta área en la búsqueda de nuevas estructuras. En 1989 Davis et al<sup>3</sup> sintetizaron el VPI-5, una de las mallas moleculares de mayor tamaño de poro conocida, usando dipropilamina (DPA) e hidróxido de tetrabutilamonio como agentes estructurantes. En esta síntesis la

\* Departamento de Química Universidad de Antioquia

química del gel cobra especial interés, ya que puede cambiar la fase formada o dar lugar a la aparición de impurezas.

En 1991 Pérez et al<sup>4,5</sup> sintetizaron un tipo de VPI-5 utilizando dipentilamina (DPTA) como agente estructurante. Este VPI-5 es estable al calentamiento incluso a 650 ° C por 15 horas, a diferencia del obtenido con DPA, que fácilmente se convierte a  $\text{AlPO}_4$ -8, y el cual denominaron H1 para diferenciarlo del primero.

H1 es una fase sintetizada por primera vez por D'Yvoire<sup>6</sup> y reproducida por Szostak<sup>7</sup>, utilizando una mezcla de hidróxido de aluminio y ácido fosfórico, en presencia de ácido clorhídrico. Esta fase es inestable y tiene un patrón de difracción muy similar al VPI-5, salvo sutiles diferencias.

Prasad et al<sup>8,9</sup> estudiaron, por resonancia magnética nuclear de sólidos y de solución, la química del gel y especies precursoras y sugirieron la formación de complejos de aluminio y fósforo en el gel de aluminofosfato, que posteriormente reaccionan con la amina (dibutilamina o hidróxido de tetrabutilamonio) para dar lugar a la formación de especies precursoras tetraedrales,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  y cadenas poliméricas de aluminofosfato, producto de la reacción de esa especie con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que durante el tratamiento hidrotérmico se organizan en estructuras microporosas al interactuar con la amina.

En el desarrollo del presente trabajo se utilizan tripentilamina y difenilamina como posibles agentes estructurantes en la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfato. Se emplea tripentilamina por la similitud en tamaño con la dipentilamina y por la forma trípode igual a las aminas trietilamina, N,N-dimetiletanolamina y N,N-dietiletanolamina; la difenilamina, por la similitud en tamaño

con la dicitlohexilamina y por la presencia de núcleos aromáticos que pueden tener efectos análogos a los manifestados por la 2-metil piridina, la 3-metil piridina, la 4-metil piridina y la dimetilbencilamina. Se ha reportado que todas las aminas de referencia mencionadas, para los dos casos, dirigen a fases microporosas: VPI-5, H1, y/o  $\text{AlPO}_4$ -5<sup>2,4</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos Químicos

Acido fosfórico (85%, Fisher, grado reactivo); pseudoboheimita (Catapal B, Vista Chemical Co.); todas las aminas son de Aldrich grado reactivo: difenilamina (99%), tripentilamina (97%), hidróxido de tetrametilamonio (25%, solución acuosa), trietilamina (99%) y dipropilamina (99%); ácido fluorhídrico (40%, Ventron, ultrapuro); ácido fórmico (98-100%, Merck, grado reactivo); etanol (99%, Dadearber, grado reactivo) y agua destilada o desionizada.

### Método general de preparación

Las etapas generales de una preparación involucran:

1. Preparación del gel de aluminofosfato y envejecimiento. 3.45 g de pseudoboheimita se dispersan en 10.8 g de agua; se prepara una solución de ácido fosfórico al 38 % pesando 5.80 g de ácido fosfórico al 85 % en 7.2 g de agua. La solución de ácido fosfórico se adiciona a la dispersión de pseudoboheimita, con agitación magnética constante, a una velocidad de 0.2 mL/s durante cinco segundos con períodos de homogeneización de un minuto entre adiciones sucesivas. El gel de aluminofosfato obtenido se cubre y se deja en reposo a temperatura ambiente por dos horas (período de envejecimiento).

2. Rehomogenización del gel con 5 a 10 minutos de agitación y adición de amina(s) a una velocidad aproximada de 0.2 mL/s durante 5 segundos con periodos de homogenización de un minuto entre adiciones sucesivas.
3. Homogenización de la mezcla gel- amina por media hora.
4. Reacción hidrotérmica a temperaturas entre 100 y 200°C en un reactor de acero inoxidable con vaso de teflón a presión autogenerada de volumen total de 90 mL. El proceso de cristalización se termina por enfriamiento súbito del autoclave con agua hasta temperatura ambiente.
5. Lavado, filtrado y secado de los productos entre 60 y 80°C.

### **Variables de síntesis**

Las variables de síntesis fueron: temperatura y tiempo de reacción, uso de mezclas binarias de aminas, adición de ácido fluorhídrico, peptización de la dispersión acuosa de pseudobohemita y variación del medio de síntesis.

Cuando se hace uso de mezclas binarias primero se adiciona difenilamina o tripentilamina y luego la otra amina. La adición de ácido fluorhídrico se hace mezclándolo previamente con ácido fosfórico. La peptización de la dispersión acuosa de pseudobohemita se lleva a cabo con la cantidad mínima necesaria de ácido fórmico. El etanol se emplea tanto en la preparación de la mezcla de aluminofosfato como en la disolución de la amina.

### **Equipos**

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de polvo se obtuvieron en un equipo Miniflex,

Rigaku serie ME-200, usando la radiación  $K\alpha$  del Cu y con un barrido usualmente en el rango de 3 a 40° ( $2\theta$ ) a una velocidad de 2°/min (Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia).

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo bajo flujo de nitrógeno en un analizador termogravimétrico de TA Instruments Hi- Res TGA 2950 a una rata de 10°C/minuto (Laboratorio de Carboquímica y Catálisis de la Universidad de Antioquia).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **SISTEMA DE SÍNTESIS CON TRIPENTILAMINA**

#### **Interacción del gel de aluminofosfato con tripentilamina**

En la Tabla 1 se muestran los resultados de ensayos de envejecimiento prolongado a temperatura ambiente, con y sin agitación, de mezclas de aluminofosfatos y tripentilamina. Se aprecia en ella que no existen cambios significativos del pH, demostrándose que envejecimientos extendidos no implican una variación significativa en el pH y que, por lo tanto, la homogenización inicial de media hora es suficiente para este tipo de muestras.

La mezcla de reacción envejecida durante 47 horas y sometida a tratamiento hidrotérmico (150°C por 24 horas) produce una mezcla de las fases H1, H4 y H6, características de medios ácidos, y un pH resultante de 5.70, relativamente bajo comparado con sistemas similares con dipropilamina o trietilamina donde se alcanza un valor de pH de 6.8 y 10.0 respectivamente, con la formación de fases microporosas<sup>2, 4</sup>.

**Tabla 1** Variación del pH con el envejecimiento de mezclas del gel de aluminofosfato con tripentilamina

pH de la mezcla	Sin agitación	3.69	3.69	3.68	3.62	3.79
	Con agitación	3.68	3.68	3.48	3.68	
Envejecimiento (hr)		0	2	4	23	47 <sup>a</sup>

Composición de la mezcla:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  :  $40 \text{ H}_2\text{O}$  : 1.0 TPTA

<sup>a</sup> Mezcla de los geles envejecidos, con y sin agitación, durante 23 horas; y luego envejecido durante 24 horas más, sin agitación

### Síntesis con tripentilamina

En la Tabla 2 se observan los resultados de síntesis de geles de aluminofosfato con tripentilamina preparados en el rango de temperatura de 90 a 170°C. A bajas temperaturas se forman variscita y metavariscita; a medida que se incrementa la temperatura empieza a formarse la fase H3; el aumento del tiempo de reacción de 12.5 a 24 horas a 150°C produce tridimita, H3 y trazas de variscita; al aumentar aún más la temperatura se observa la formación de H4 y de berlinita. La secuencia de las fases metavariscita, variscita, tridimita y berlinita implican condiciones que dirigen a fases cada vez más densas.

En el difractograma mostrado en la Figura 1 se señala que la muestra CREA 8 está compuesta por variscita principalmente y por las fases metavariscita y H3 en baja proporción. Su calcinación produce tridimita y  $\text{AlPO}_4$ -D (Figura 2). D'yoire<sup>6</sup> reportó la transformación de H3 a  $\text{AlPO}_4$ -D con la calcinación, luego la formación de la tridimita se da a partir de la variscita y metavariscita, corroborando así el carácter metaestable de estas fases; además, permite plantear que la aparición de tridimita con el aumento del tiempo de reacción de 12.5 a 24 horas a 150°C proviene de la transformación de estas fases.

**Tabla 2** Muestras sintetizadas en el sistema con tripentilamina

Muestra	Medio de reacción <sup>a</sup>	Temp. reacción (°C)	Tiempo reacción (hr)		Fases <sup>b</sup> obtenidas
CREA 7	1.0TPTA	90	24		V + MV
CREA 5	1.0TPTA	120	24		V + MV + H3
CREA 6	1.0TPTA	120	96		V + MV + H3
CREA 3	1.0TPTA	140	72		V + MV + H3
CREA 8	1.0TPTA	150	12.5		V + MV + H3
CREA 1	1.0TPTA	150	24		T + H3 + V <sup>†</sup>
CREA 138 <sup>c</sup>	1.0TPTA	150	24		H3 + H4 + H6
CREA 2	1.0 TPTA	170	24		H4 + B
CREA 141 <sup>d</sup>	1.0 TPTA + 1.0 DPA	150	24		VPI-5 + $\text{AlPO}_4$ -11
CREA 15	0.10 TPTA + 0.90DPA	150	24		H3
CREA 16	0.50 TPTA + 0.50DPA	150	24		H3
CREA 17	0.70 TPTA + 0.30DPA	150	24		H3
CREA 113B	1.0 TPTA + 0.67TMAOH	150	48		V
CREA 88	0.20 TPTA + 0.80TEA	170	24		$\text{AlPO}_4$ -5
CREA 86	0.05 TPTA + 0.95TEA	170	24		$\text{AlPO}_4$ -5
CREA 18	1.0 TPTA + 0.30HF	150	48		MV
CREA 109	1.0TPTA + 4H <sub>2</sub> O + 20EtOH	150	48		T

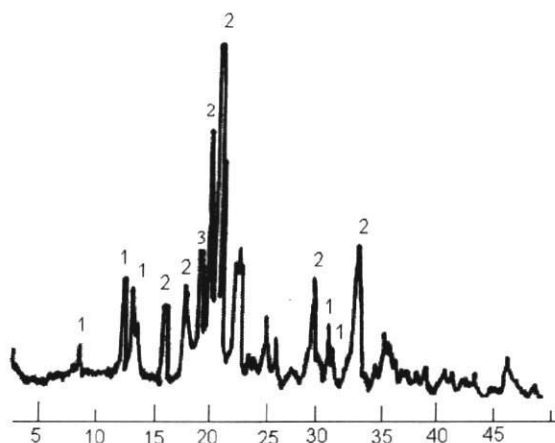
Composición del gel de aluminofosfato: 1.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1.0  $\text{P}_2\text{O}_5$  : 40H<sub>2</sub>O

<sup>a</sup> TMAOH = Hidróxido de tetrametilamonio, TEA = Trietilamina, EtOH= Etanol

<sup>b</sup> V = Variscita, MV = Metavariscita, T = Tridimita, B = Berlinita, † En trazas

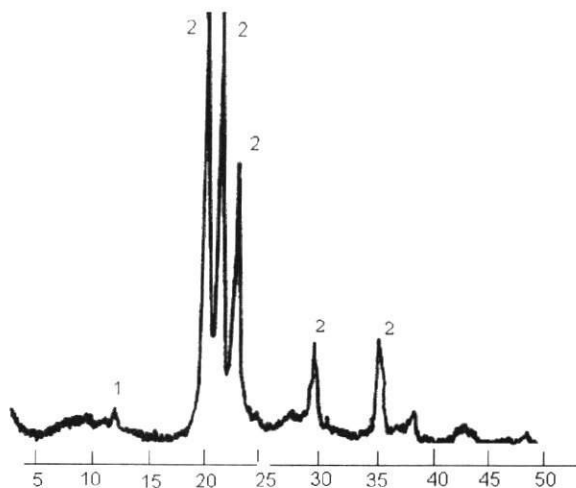
<sup>c</sup> Gel envejecido durante 47 horas luego de la adición de la amina, a diferencia de los demás que se envejecieron durante media hora

<sup>d</sup> Gel envejecido durante 13 horas luego de la adición de las aminas



2θ

**Figura 1** Patrón de difracción de rayos X de la muestra CREA 8. Picos principales de: (1) H3 y (2) variscita; (3) pico característico de metavariscita.



2θ

**Figura 2** Patrón de difracción de rayos X de la muestra CREA 8 calcinada (550°C/3h). (1) Pico característico de  $AlPO_4-D$  y (2) picos principales de tridimita.

La observación al microscopio óptico de la muestra CREA 8 presenta un material compuesto de esferas traslúcidas. La calcinación de esta muestra provoca un cambio de color a un café muy tenue, junto con la transformación estructural del aluminofosfato antes anotada. Este cambio de color se puede atribuir a descomposición de la tripentilamina, posiblemente ocluida o adsorbida superficialmente, la cual genera material carbonáceo.

En la Figura 3 se observa el TGA de la muestra CREA 8, la cual presenta dos pérdidas de masa, evidenciadas más claramente por la curva de la derivada del termograma: la primera de magnitud relativamente grande, con máximo en 117°C, debido a pérdida de agua estructural; la segunda, de magnitud pequeña y con máximo en 251°C (con una pérdida de peso de 1.98%), permite establecer la presencia de la tripentilamina en trazas. Teniendo en cuenta la pérdida de peso inicial se puede calcular la fórmula de la muestra como:  $AlPO_4 : 1.7 H_2O$ .

En el difractograma de la Figura 4 se señala que la muestra CREA 2 está compuesta por berlinita y H4. Es de notar que la fase H4 raras veces se reporta en la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfatos.

La muestra CREA 138, preparada envejeciendo la mezcla del gel de aluminofosfato con la amina durante 47 horas, produce una mezcla de H3, H4 y H6. Comparada con la síntesis de CREA 1, obtenida bajo las mismas condiciones pero envejecida media hora, parece mostrar que un mayor tiempo de envejecimiento, luego de la adición de la amina, favorece la formación de las fases H4 y H6 sobre las fases variscita y metavariscita, que, como ya se mencionó, se transforman a tridimita con el tiempo de reacción.



## SISTEMA DE SÍNTESIS CON DIFENILAMINA

### Observaciones generales

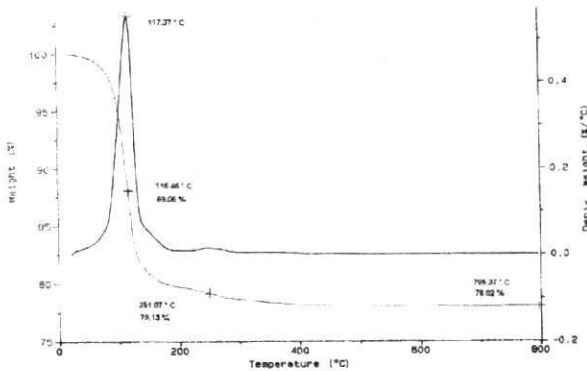
La mezcla de reacción del gel de aluminofosfato con difenilamina al inicio y al final del tratamiento hidrotérmico (160°C por 48 hr), presenta un pH de 2, evidenciando una constante de basicidad de la difenilamina demasiado baja para ser útil en la síntesis de mallas moleculares de aluminofosfato.

Para todos los casos con difenilamina luego de la reacción hidrotérmica se observa la formación de una solución azulosa y el precipitado blanco obtenido al lavarse y secarse al aire se torna también azuloso. Esta coloración demuestra la oxidación de la difenilamina a N, N' difenildifenoquinonadiimina<sup>13</sup>.

### Síntesis con difenilamina

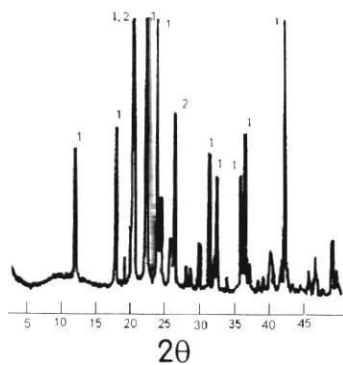
En la Tabla 3 se resumen los resultados de las síntesis con difenilamina. En la Figura 5 se observa que la muestra CREA 4, sintetizada haciendo uso de un cambio que mejora la interacción entre la amina y el gel (i.e., sometiendo la mezcla de reacción a un pretratamiento térmico a 65° C durante media hora), produce H4, berlinita y trazas de una fase desconocida con un pico en 9.2°C(2q). Su calcinación provoca la transformación de H4 a cristobalita, corroborando la naturaleza metaestable de esta fase (Figura 6). D'Yvoire sintetizó H4 y reportó su transformación a cristobalita a 250° C<sup>6</sup>.

La observación al microscopio óptico de la muestra en mención, presenta partículas esféricas con un material azuloso ubicado en su superficie, distribuido heterogéneamente. La calcinación de la misma provoca un cambio de color del material azuloso a gris junto con la transformación estructural del



**Figura 3** Análisis termogravimétrico de la muestra CREA 8

Wilson et al<sup>10</sup> y D'yoire<sup>6</sup> han reportado la formación de las fases antes mencionadas, las cuales se atribuyen a las características ácidas del sistema; esto, junto con la observación de la separación de la tripentilamina en una capa aceitosa sobrenadante durante la reacción hidrotérmica, demuestra que la basicidad de la tripentilamina no es lo suficientemente alta para permitir la formación de especies precursoras tetraedrales, lo cual impide la posibilidad de atrapar la tripentilamina dentro de la estructura durante el tratamiento hidrotérmico.



**Figura 4** Patrón de difracción de rayos X de la muestra CREA 2. Picos principales de: (1) H4 y (2) berlinita.

aluminofosfato. Este cambio de color se atribuye a compuestos de descomposición y generación de material carbonáceo de la difenilamina y/o sus compuestos de oxidación<sup>13, 14, 15</sup>.

En la Figura 7 se presenta el TGA de la muestra CREA 4 la cual manifiesta tres pérdidas de masa: la primera atribuible a pérdida de agua estructural con su máximo

en 165 °C; las otras dos, asignables a la descomposición de la difenilamina y/o sus compuestos de oxidación. Teniendo en cuenta la pérdida de peso inicial se puede calcular la fórmula de la muestra como:  $AlPO_4 \cdot 1.8 H_2O$ . Se observa que este hidrato tiene ligado el agua con mayor fuerza comparado con el de la variscita (CREA 8, Figura 1,2 y 3).

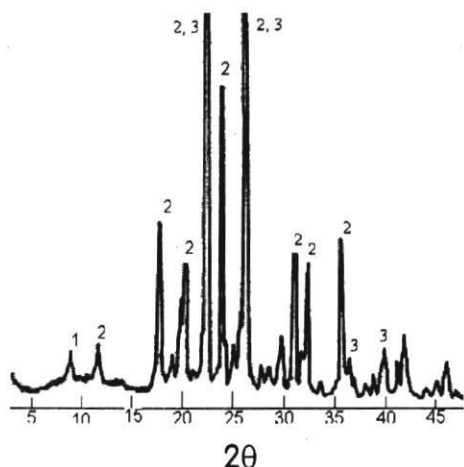
**Tabla 3** Muestras sintetizadas en el sistema con difenilamina

Muestra	Medio de síntesis	Temperatura reacción (°C)	Tiempo reacción (hr)	Fases observadas
CREA 4 a	1.0 DFA	160	48	H4 + B + F.D.†
CREA 12	0.10 DFA + 0.90 DPA	130	24	H3
CREA 11	0.30 DFA + 0.70 DPA	130	24	H3
CREA 14	0.90 DFA + 0.10 DPA	130	24	H3
CREA 113A	1.0 DFA + 1.0 TMAOH	150	48	AlPO4-20
CREA 116	1.0 DFA + 1.0 TEA	158	48	AlPO4-5 + F.D.†
CREA 10	1.0DFA+16EtOH+40H2O	120	24	V + MV
CREA 109A	1.0DFA+20EtOH+4H2O	150	48	B
CREA 80	1.0DFA+35EtOH+0.5HCOOH	170	72	B + H4
CREA 81	DFA+35EtOH+0.5HCOOH + 0.3HF	170	72	B

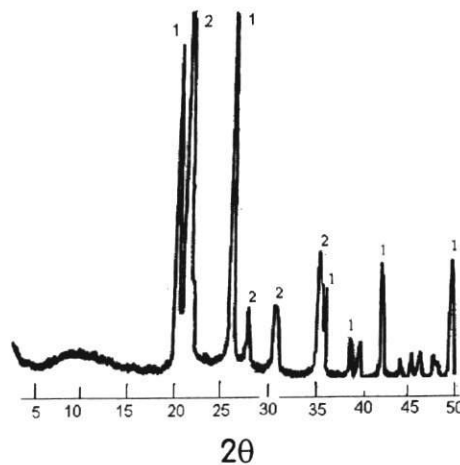
Composición de la mezcla de aluminofosfato: 1.0  $Al_2O_3$  : 1.0  $P_2O_5$

F.D.= Fase desconocida, V= Variscita, MV= Metavariscita, B= Berlinita, EtOH=Etanol, † En trazas

a La mezcla de reacción se sometió a un pretratamiento térmico a 65 °C durante media hora, antes de ser sometida a reacción



**Figura 5** Patrón de difracción de la muestra CREA 4. Picos de fases: (1) desconocida, (2) H4 y (3) berlinita



**Figura 6** Patrón de difracción de rayos X de la muestra CREA 4 calcinada (550°C, 3hr). Picos de fases: (1) berlinita y (2) cristobalita

## Síntesis de mezclas binarias de tripentilamina o difenilamina con otras aminas

En las Tablas 2 y 3 se observan los resultados de ensayos con mezclas binarias de tripentilamina o difenilamina con otras aminas. La presencia de la otra amina se hace con el objeto de aumentar el pH inicial de la mezcla de reacción. Los resultados muestran que las fases obtenidas son características de medios ácidos o de las aminas acompañantes<sup>2,6</sup>, como se deduce al analizar las síntesis CREA 15, 16, 17, 113B, 88 y 86, y CREA 12, 11, 14, 113A y 116, lo cual es indicativo de que la tripentilamina y la difenilamina no ejercen ningún efecto estructurante.

Schimidt et al.<sup>11</sup> y Anderson et al.<sup>12</sup> observaron en el sistema, con solo dipropilamina, que la formación de H3 se da con tiempos cortos de envejecimiento relacionados con valores bajos de pH de la mezcla de reacción inicial; y que la formación de mezclas de las fases VPI-5 y AlPO4-11 se relaciona con largos períodos de envejecimiento. Para las muestras CREA 15 y 141 (Tabla 2) se observa que las mezclas de reacción con tripentilamina y dipropilamina, con cantidades similares de dipropilamina, parecen manifestar un comportamiento semejante al anteriormente descrito, sin observarse ningún efecto atribuible a la tripentilamina.

La formación de la fase H3 para mezclas de tripentilamina o difenilamina con dipropilamina (Tabla 2 y 3) se puede atribuir al corto periodo de envejecimiento, de media hora luego de la adición de la dipropilamina, y/o a bajas cantidades de ella, que se relacionan con bajos valores de pH de la mezcla de reacción inicial.

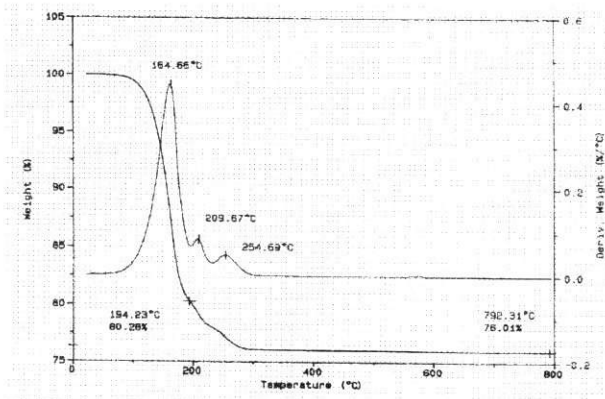


Figura 7 Análisis termogravimétrico de la muestra CREA 4

## Síntesis con tripentilamina o difenilamina y etanol

La mezcla del gel de aluminofosfato con tripentilamina o difenilamina en un medio esencialmente etanólico (síntesis CREA 109 y 109A, Tabla 2 y 3), con pequeñas cantidades de agua que proviene de los reactivos, no presenta características de formación de gel. Se utiliza etanol para aumentar la solubilidad de la tripentilamina y la difenilamina en el sistema, tratando de incrementar la actividad de las aminas que conduzca a la manifestación de posibles efectos estructurantes de ellas. Los productos obtenidos son tridimita y berlinita respectivamente y su formación se puede atribuir, a partir de la apariencia de la mezcla de reacción, a la falta de depolimerización de la pseudoboehmita con ácido fosfórico en etanol, lo que origina la ausencia de complejos de aluminio y fósforo en forma monomérica, imposibilitando la subsecuente formación de las especies precursoras de mallas moleculares de aluminofosfato luego de la adición de la amina.

La adición de difenilamina disuelta en etanol al gel de aluminofosfato (síntesis CREA 10, Tabla 3) produce variscita y metavariscita, lo



cual muestra que la inclusión de etanol en el medio no mejora la actividad de la difenilamina en el sistema.

### **Síntesis con tripentilamina y ácido fluorhídrico**

La adición del ácido fluorhídrico al gel de aluminofosfato con tripentilamina (síntesis CREA 18, Tabla 2) se hace tratando de observar su capacidad estructurante junto con la tripentilamina. El producto de la reacción es metavariscita, fase característica del pH ácido<sup>10</sup>, lo que evidencia que el ácido fluorhídrico agudiza el problema de pH iniciales bajos de la mezcla de reacción, favoreciendo la coordinación octaedral y no la tetraedral, sin manifestar ningún efecto estructurante.

### **Ensayo de síntesis con difenilamina en un gel peptizado con ácido fórmico**

La peptización de la dispersión acuosa de pseudobohemita con ácido fórmico con posterior adición de ácido fosfórico y finalmente con la adición de difenilamina disuelta en etanol (síntesis CREA 80, Tabla 3), se hace para tratar de observar un cambio benéfico de la depolimerización de la pseudobohemita que genere especies precursoras activas en la síntesis de mallas moleculares. Esta mezcla de reacción produce berlinita y H4, y parece favorecer la formación de la fase H4.

Una síntesis similar a la anterior pero con la adición de ácido fluorhídrico junto con el ácido fosfórico produce berlinita (síntesis CREA 81, Tabla 3). La presencia de ácido

fluorhídrico favorece la formación de berlinita sobre la fase H4.

## **CONCLUSIONES**

Por los productos obtenidos, hidratos de aluminofosfatos y fases densas, con las aminas ensayadas, se corrobora que, antes que las propiedades como el tamaño y la forma de las aminas, es el control del pH del gel determinado por la basicidad y la solubilidad de la amina el que juega un papel preponderante en la selección de una amina como agente director en síntesis de mallas moleculares de aluminofosfato. La tripentilamina y la difenilamina no dirigen a la formación de fases microporosas debido a su bajas constantes de basicidad y a sus insolubilidades.

Las mezclas binarias de tripentilamina o difenilamina con dipropilamina, hidróxido de tetrametilamonio o trietilamina, dan lugar a la formación de fases características de las aminas acompañantes o la formación de fases características de medios ácidos.

Los sistemas de síntesis con tripentilamina o difenilamina y variaciones del medio tales como adición de etanol, adición de ácido fluorhídrico, y/o peptización previa de la dispersión acuosa de pseudobohemita, conducen a la formación de fases densas y/o hidratos de aluminofosfatos o ambos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen muy especialmente el apoyo prestado por el Departamento de Química de la Universidad de Antioquia para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- 1 WILSON, S.T., LOK B. M., y FLANIGEN, E. M., U.S. Patent No. 4.310.440, 1982
- 2 WILSON, S.T., LOK, B.M., MESSINA, C.A., y FLANIGEN, E. M. En: Proc. of the 6th Int. Zeolite Conference, Reno, USA, July 10-15, 1983, D. Olson and A. Bisio (Eds.), Butterworth Guildford, Surrey, U.K, 1983, pp. 97-109.
- 3 DAVIS, M.E., SALDARRIAGA, C., MONTES, C., GARCES, J.M. y CROWDER, C. *Zeolites*, 1988, 8, 362.
- 4 PÉREZ, J. O., Ph.D. Dissertation: Synthesis of wide pore crystalline aluminophosphates, Texas A&M, Texas, August 1991.
- 5 PEREZ, J.O., Mc GUIERE, N.K. y CLEARFIELD, A., *Catalysis Letters*, 1991, 8, 145-154.
- 6 D'YVOIRE, F., *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 1762.
- 7 SZOSTAK, R. En: Molecular sieves. Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, p. 439.
- 8 PRASAD, S., SHANG, Bin Liu, *Microporous Materials*, 1995, 4, 391-394.
- 9 PRASAD, S., SHANG, Bin Liu, *Journal of the Chinese Chemical Society*, June 1995, 42, 3, 537-542.
- 10 WILSON, S.T. En: Introduction to Zeolites Science and Practice. Synthesis of aluminophosphates based molecular sieves, H. Vanbekkun, E.M. Flanigen, J.C. Jans (Eds), Elsevier, Amsterdam, Vol 58, 1991, pp. 137-151.
- 11 SCHIMIDT, W., SCHUTH, F., REICHERT, H. , UNGER, K., y ZIBROWIUS, B. *Zeolites*, 1992, 12, 2.
- 12 ANDERSON, Jhon R., ROY, Jacson, W., HAY, David, YANG, Zhengping y CAMPI, Eva M., *Zeolites*, 1996, 16, 15-21.
- 13 BUGAI, P.M., et al., *Zn. Fiz. Khim*, 1963, 37 (10), 2339-43.
- 14 LIN, Tien-Shung y RETKSY, Joel,, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2687-2689.
- 15 LEWIS, G.N.; LIPKIN, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2801.