

60A



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE LAS PROPIEDADES ADSORVENTES Y CATALITICAS DE LAS ZEOLITAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N I
CARMEN MONTAÑEZ RENTERIA
FRANCISCO JAVIER GUTIERREZ NOYA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO	I	INTRODUCCION	1
CAPITULO	II	¿QUE SON LAS ZEOLITAS?	3
CAPITULO	III	CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS	5
CAPITULO	IV	PROPIEDADES FISICAS DE LAS ZEOLITAS NATURALES Y SINTETICAS MAS IMPORTANTES	9
CAPITULO	V	SINTESIS Y PREPARACION DE LAS ZEOLITAS	44
CAPITULO	VI	ACIDEZ Y BASICIDAD DE LAS ZEOLITAS	52
CAPITULO	VII	ADSORCION CON ZEOLITAS	74
CAPITULO	VIII	DIFUSION EN ZEOLITAS	124
CAPITULO	IX	CATALISIS CON ZEOLITAS	150
CAPITULO	X	LAS ZEOLITAS EN MEXICO	258
CAPITULO	XI	USOS ADICIONALES DE LAS ZEOLITAS	260
		CONCLUSIONES	271
		BIBLIOGRAFIA	272

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

Las zeolitas son minerales inorgánicos ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, la uniformidad de su estructura y su tipo de cristalización han hecho posible que estén presentes en forma indirecta en nuestra vida diaria, un ejemplo ilustrativo de lo anterior es que más del 90% de las unidades de desintegración catalítica en el mundo (47, 48, 234) utilizan a las zeolitas como componentes activos del catalizador.

La preparación de las zeolitas es relativamente simple y a la vez reproducible la cual depende de los sustratos empleados, temperatura y tiempo de cristalización, su acidez esta determinada por la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis teniendo éstos profundo efecto en las propiedades catalíticas y de adsorción.

La uniformidad de su estructura como ya se ha mencionado, les ha valido el calificativo de tamices moleculares, su abertura porosa (2 a 9 Å) resulta muy específica para la separación de mezclas gaseosas y permite el paso selectivo de moléculas a los centros activos.

La neutralidad eléctrica de la estructura zeolítica es mantenida por cationes monovalentes (Na^+ , K^+) y divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) los cuales están localizados en los canales y huecos del enrejado, normalmente rodeados por moléculas de agua, al removerse esta a temperaturas cercanas a los 100°C la estructura permanece sin alteración y los cationes quedan coordinados con átomos de oxígeno presentes en la superficie

zeolítica, el agua y los cationes que se encuentran en libertad de movimiento dentro de la estructura cristalina pueden difundirse fácilmente a través de los canales y poros siendo factible el intercambio reversible de iones en solución por iones de la estructura.

C A P I T U L O II

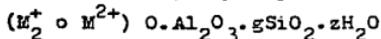
¿QUE SON LAS ZEOLITAS?

3

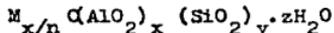
Las zeolitas son minerales que poseen un esqueleto de átomos de aluminio, silicio y oxígeno que se agrupan en tetraedros, la unión de éstos tetraedros de origen a una estructura porosa de fórmula: $[(Al, Si) O_2]_n$, formando cavidades interconectadas en las que se localizan cationes metálicos y moléculas de agua, con la característica de que al deshidratarse disminuyen su volumen y al rehidratarse lo aumentan. Los cationes y las moléculas de agua tienen considerable libertad de movimiento, dando a las zeolitas las propiedades por las cuales destacan, a saber: El intercambio catiónico y la deshidratación reversibles.

En 1756 el geólogo suizo Freiherr Axel Frederick Cronsted trabajando con ciertos minerales que en aquella época eran vistos con curiosidad dada su coloración y cristalinidad descubrió que deshidratados y agregados a el agua producían efervescencia, en alusión a esta propiedad los denominó "zeolitas", cuyas raíces provienen del griego: ζειν (zein), hervir y λιθος (lithos), piedras, es decir, piedras hirvientes. Durante casi 200 años fueron conservados como especímenes de museo debido a su forma cristalina admirada por los coleccionistas de minerales y fue hasta 1925 que vino su "redescubrimiento" por los químicos, quienes se interesaron por éstos cristales que deshidratados podían adsorber pequeñas moléculas orgánicas, los trabajos se enfocaron principalmente a la chabazita y mordenita, de las cuales se publicaron en años subsecuentes docenas de artículos haciendo referencia a sus propiedades de adsorción e intercambio iónico. Actualmente hay más de 30 zeolitas conocidas pero sólo 7 (mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabazita, erionita, phillipsita y analcita) se localizan en suficiente cantidad y pureza para ser consideradas como material viable para su explotación y uso comercial.

Los trabajos se iniciaron con cristales encontrados en lugares volcánicos de Islandia, Alemania, Francia, Italia, y Nueva Escocia. Algunas de la gran mayoría de las zeolitas naturales se han sintetizado, la composición es siempre del tipo:



Otra forma en que suele representarse es:



Donde n es la carga del catión M el cual suele ser Na, K, Mg, y Ca, y z es el número de moles de agua el cual es muy variable, la cantidad de cationes M está condicionada por la relación Al/Si. (bibliografía 1, 2, 3, 6)

Nota: Las zeolitas están clasificadas como aluminosilicatos si se aplican las reglas de nomenclatura de la IUPAC para nombrar a los heteropoli-iones deberíamos denominarles como silico-aluminatos debido a que la carga aniónica en la estructura de la zeolita está localizada en los aniones AlO_4^- (4), es frecuente que la costumbre errónea prevalezca sobre la correcta, pero en nuestro caso nos ajustaremos a la nomenclatura de la IUPAC.

C A P I T U L O I I I

CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS

La unidad fundamental de las zeolitas es un tetraedro constituido por un átomo central de silicio o aluminio que posee en cada uno de sus vértices un átomo de oxígeno, el esqueleto de las zeolitas es una secuencia de tetraedros SiO_4 y AlO_4 repartidos de tal manera que cada oxígeno está compartido por dos tetraedros; esta es la razón por lo que su relación $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si})$ es igual a dos. A causa de que el aluminio tiene carga positiva provoca que el esqueleto posea carga neta de menos una la cual es neutralizada (o balanceada) por cationes intercambiables. La presencia de sodio o potasio puede balancear un aluminio y el calcio con 2 posibles valencias lo hace con dos aluminios.

En la literatura se encuentran dos clasificaciones, la primera las describe de acuerdo al tipo de cristalización:

Zeolitas Fibrosas: Natrolita, scolecita, mesolita, thomsonita, edingtonita, etc.

Zeolitas Escamosas: Heulandita, brewsterita, wellsita, harmotona, stilbita, mordenita, etc.

Zeolitas de Esqueleto Tridimensional: Chabazita, gmelinita, faujasita, analcita, etc.

La segunda y más reciente esta integrada por 7 grupos cada grupo tiene un subunidad estructural común que consiste de un arreglo específico del tetraedro $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$, las subunidades más sencillas son los anillos de 4 y 6 tetraedros (4 y 6 anillos respectivamente), éstas subunidades han sido llamadas "unidades estructurales secundarias" siendo las subunidades primarias los tetraedros SiO_4 y AlO_4 .

En muchos casos se considera que la estructura esta formada de grandes unidades poliédricas tales como el octaedro truncado y el cubo octaedro truncado. En especial el octaedro truncado es comúnmente denominado jaula, unidades o enrejados o sodalita, la unión de varias unidades sodalita por medio de puentes de oxígeno da origen a las estructuras conocidas como superjaulas y el espacio que existe entre cada unidad sodalita posee abertura de poro de 8-9Å. (bibliografía 1, 2, 5, 9). Para esta clasificación se recopilaron las fórmulas químicas de las zeolitas y se listan a continuación.

GRUPO ANALCIMA O ANALCITA

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
Analcima o Analcita	$\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Wairakita	$\text{Ca}_8 [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.
Pollucita	$\text{Cs} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
Paulingita	$\text{K}_{68}\text{Na}_{13}\text{Ca}_{3.6}\text{Ba}_{1.5} [(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}] \cdot 700 \text{H}_2\text{O}$.
Yugawaralita	$\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
Viseita	$\text{Na}_2\text{Ca}_{10} [(\text{Al}_{20}\text{Si}_6\text{P}_{10}\text{H}_{36}\text{O}_{96})] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Leucita	$\text{K}_{16} [(\text{AlO})_2(\text{SiO})_{16}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO NATROLITA

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
Natrolita	$\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Scolecita	$\text{Ca}_{18} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Mesolita	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16} [(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}] \cdot 64 \text{H}_2\text{O}$.
Gornardita	$\text{Na}_4\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_3 [(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.
Edingtonita	$\text{Ba}_2 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
Laubanita	$\text{K}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Mountainita	$(\text{CaNa}_2\text{K})\text{Si}_{32-30} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.
Rhodesita	$(\text{CaNa}_2\text{K})_3\text{Si}_{16}^{\text{O}}_{40} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO CHABAZITA

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
Chabazita	$\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
Gmelinita	$\text{Na}_3 [(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_{4.5} [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_{2.7} [(\text{AlO}_2)_{5.4}(\text{SiO}_2)_{12.6}] \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.
Levynita	$\text{Ca} [(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO HARMOTOMA

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
Harmotoma	$\text{Ba}_2 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.
Phillipsita	$(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{10} [(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.
Gismondina	$\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_3] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.
Brewsterita	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2 [(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO HEULANDITANOMBREFORMULA

Heulandita	$\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.
Stilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{26}] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$.
Clinoptilolita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO MORDENITANOMBREFORMULA

Mordenita	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.
D'achiardita	$\text{Na}_5 [(\text{AlO}_2)_5 (\text{SiO}_2)_{19}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.
Epistilbita	$\text{Ca}_3 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{18}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
Ferrierita	$\text{Na}_2\text{Mg}_2 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
Ptilolita	$\text{Al}_2(\text{CaK}_2)_4 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.
Bikitaite	$\text{Li}_2 [(\text{AlO}_2)_2 (\text{SiO}_2)_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

GRUPO FAUJASITANOMBREFORMULA

Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29.5} [(\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235 \text{H}_2\text{O}$.
Linde X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$.
Linde Y	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{32} [(\text{AlO}_2)_{64} (\text{SiO}_2)_{128}] \cdot 216 \text{H}_2\text{O}$.
Linde A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.
Sodalita	$\text{Na}_4 [(\text{AlO}_2)_3 (\text{SiO}_2)_3] \text{Cl}$.
ZK-5	$\text{Na}_{24} [(\text{AlO}_2)_{24} (\text{SiO}_2)_{72}] \cdot 90 \text{H}_2\text{O}$.

C A P I T U L O I V
 PROPIEDADES FISICAS DE LAS ZEOLITAS NATURALES
 Y SINTETICAS MAS IMPORTANTES

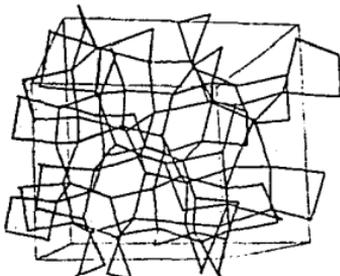
En este capítulo se da una descripción de las zeolitas naturales y sintéticas más importantes que tienen aplicación industrial y científica.

A continuación se listan las zeolitas que se describen en el presente capítulo.

NOMBRE DE LA ZEOLITA	GRUPO QUE REPRESENTA (N)
Analcima	Analcima
Chabazita	Chabazita
Erionita	
Phillipsita	Harmotoma
Clinoptilolita	Heulandita
Heulandita	
Mordenita	Mordenita
Ferrierita	
Faujasita	Faujasita
Linde A	
Linde X	
Linde Y y	
ZSM-5	

ANALCIMA

Estructura

Figura IV.1. Analcima, $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

La estructura de esta zeolita (figura IV.1) es muy densa con respecto a otras zeolitas y por esta razón es a menudo clasificada como un feldespatoide. Se localiza como material primario en muchas rocas ígneas, es un mineral autigénico en rocas sedimentarias y normalmente los basaltos poseen grandes cristales de ella. Es la primera estructura zeolita totalmente evaluada la cual consiste de 4, 6 y 8 anillos eslabonados que forman canales que no se interceptan y una segunda serie de 24 cavidades individuales más pequeñas, 16 de las jaulas pequeñas están ocupadas por cationes de sodio y las jaulas grandes están ocupadas por moléculas de agua. La fórmula de la celda unitaria se resume a: $16(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O})$, aunque varía su relación Si/Al. Naturalmente existen los análogos de la analcima: Con potasio, leucita; con cesio, pollucita y con calcio, wairakita, las dos primeras son generalmente anhídras y los cationes K^+ y Cs^+ ocupan los sitios del agua.

La wairakita y la leucita a alta temperatura son anhídras y su localización catiónica es similar al de la analcima.

ADSORCION.

La estructura de la analcima no es accesible a moléculas más grandes de 3\AA de diámetro, tiene capacidad de adsorción de agua (aproximadamente 9%), y los errores que resultan del uso de sorbatos incompletamente deshidratados es la explicación más lógica o la adsorción de hidrocarburos, no obstante su apertura de poros, existen datos de absorción-desorción de amoníaco, helio, hidrógeno y argón.

INTERCAMBIO CATIONICO.

La analcima no es fácil de intercambiar a temperatura ambiente pero a temperaturas elevadas el sodio puede ser completamente reemplazado por cationes de K^+ , Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+ y Rb^+ , realmente es muy bajo el intercambio con cationes Li^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , y Ba^{2+} , los fenómenos de histéresis son muy comunes. Durante la preparación con cationes Cs^+ se ha descubierto que se intercambia muy lentamente.

El intercambio catiónico del sodio por potasio, talio y potasio-talio muestra isotermas discontinuas causadas por la solubilidad mutua del sólido de la fase pura del catión, el par catiónico K^+-Rb^+ confirmó este fenómeno de exsolución. El límite de solubilidad mutua sólida depende de la relación Si/Al y la exsolución de la fase de intercambio puede controlarse mediante niveles relativos de alúmina. La analcima parcialmente intercambiada con Ag^+ exsuelve plata metálica vía reacción redox con agua estructural, por otro lado se ha demostrado que no es posible formar analcimas-Sr estables.

La analcima-Ag puede usarse para purificar soluciones de CsCl mezcladas con NaCl, KCl o RbCl. (5, 6, 7)

CHABAZITA

Estructura.

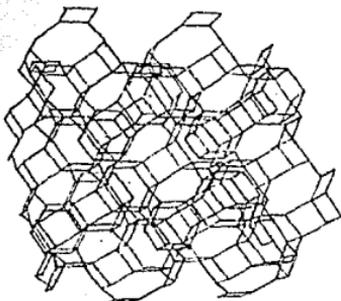


Figura IV.2. Chabazita, $\text{Ca}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72} \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$

Su estructura (figura IV.2) consiste de arreglos alternados dobles de anillos de ocho miembros interconectados por medio de anillos de cuatro miembros formando un prisma. La repetición de los prismas produce cavidades cilíndricas de $11 \times 6.6 \text{ \AA}$ unidas a las cavidades adyacentes mediante seis anillos de cuatro miembros que poseen diámetros libres de $4.1 \times 3.7 \text{ \AA}$. Las cavidades pueden ser vistas como la intersección de tres canales de un anillo de 8 miembros que atraviesa la estructura. Esta zeolita es una de las más importantes y frecuentemente tienen áreas entre $500\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$.

INTERCAMBIO CATIONICO.

La chabazita natural existe en bajas cantidades con alta proporción en potasio o potasio-sodio, en el laboratorio el

intercambio de estos cationes es muy rápido, la presencia de grandes cationes aumenta su estabilidad, el orden de ésta es: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Las chabazitas deficientes en silicio muestran que su estabilidad térmica es muy baja, independientemente del catión que posean.

ADSORCION.

En esta zeolita las velocidades de adsorción-desorción disminuyen a medida que el tamaño del catión intercambiado aumenta. Desde 1938 se empezaron una serie de experimentos con respecto a las propiedades de adsorción-desorción y difusión en muchas formas catiónicas de la chabazita, lo cual condujo a la creación de el concepto de "tamiz molecular".

La alta capacidad acuosa de la chabazita combinada con una alta relación silicio-aluminio hace a esta zeolita interesante como adsorbente para secado de gases, especialmente de corrientes ácidas. La estabilidad de la chabazita aumenta con el tamaño de catión alcalino, pero la retención de agua es en orden inverso.

La tendencia es similar con los cationes bivalentes, $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+$. Trabajos adicionales han establecido que la capacidad acuosa aumenta con la disminución de la relación Si/Al.

En experimentos de adsorción y difusión con la chabazita $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ se ha establecido que el material adsorbe 27% en peso de agua (base anhidra) y las velocidades de difusión fueron altas. La adsorción de agua en función del contenido catiónico varía de 12 a 6 moléculas de agua por celda unitaria, en el

caso de 12 (27% en peso) para las formas Na^+ y Ca^{2+} y 6 para la forma Cs^+ . La forma amonio adsorbe aproximadamente 12 moléculas de H_2O /celda unitaria, el cual es el resultado del proceso de deshidroxilación, la forma preparada a partir de la forma amonio sólo tiene capacidad de adsorción de 9.3 moléculas / celda unitaria, la disminución en la capacidad de la chabazita hidrógeno es el resultado del colapso de la estructura cristalina durante la formación de pastillas.

El uso industrial de la chabazita se ha visto limitado, sus aplicaciones se reducen a adsorción de agua, CO_2 y H_2O del gas natural, también adsorbe gases nobles aunque el kriptón y xenón requieren altas temperaturas y presiones, posee además alta afinidad por el oxígeno y nitrógeno de tal manera que el H_2 , He y Ar se pueden separar de mezclas que contienen O_2 y N_2 , se ha demostrado que la adsorción preferencial ocurre en la secuencia $\text{CO}_2 \succ \text{CO} \succ \text{N}_2 \succ \text{Ar} \succ \text{H}_2$.

Mediante el adecuado manejo de la energía del campo electrostático en la zeolita (por medio de intercambio catiónico) las diferencias entre las afinidades moleculares se puede optimizar, tal modificación catiónica ha conducido a el desarrollo de chabazitas útiles para la separación de oxígeno del nitrógeno.

El óxido nitroso, una molécula con propiedades físicas similares a las del dióxido de carbono es fuertemente adsorbida sin descomponerse por la chabazita, por otro lado el óxido nítrico es fuertemente adsorbido pero presenta dismutación de acuerdo a la reacción: $4\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$.

La velocidad de adsorción de hidrocarburos en la chabazita es inversamente proporcional a la longitud de cadena de hidrocarburo y el grado de desgasificado y preadsorción (de hidrocarburos) afecta profundamente a la misma. La chabazita-hidrógeno o protonada posee aproximadamente la misma capacidad de adsorción para las n-parafinas sus calores de adsorción y energía de difusión-activación son bajos, no obstante sus altas velocidades de difusión, su principal inconveniente es su baja capacidad y velocidad de desorción comparadas con las zeolitas sintéticas alternativas (A y X).

La chabazita también adsorbe iodo elemental a elevadas temperaturas (200°C) y su capacidad es comparable a las de las zeolitas sintéticas A y X. La chabazita-Ag es utilizada para recuperar y almacenar iodo radioactivo, ésta forma no adsorbe azufre, fósforo, el mercurio lo adsorbe en poca cantidad, en cambio las zeolitas A y X tienen afinidad por éstos elementos.

Un dato interesante es el que la chabazita puede ser inter cambiada fácilmente con cationes monovalentes que con divalentes. Barrer y sus colaboradores proponen la siguiente secuencia de afinidad M^{+} , $Cs^{+} > K^{+} > Ag^{+} > Rb^{+} > NH_4^{+} > Pb^{2+} > Na^{+} = Ba^{2+} > Si^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+}$, la muestra que utilizaron tuvo una relación Si / Al = 2.5, al ser menor ésta proporción existen cambios notables en las propiedades de intercambio. Los cationes de dimensiones mayores que los ya mencionados no se pueden intercambiar en el tamiz, la existencia de un complejo Na-H₂O en sitios críticos, la selectividad específica de los sitios, la presencia de Na y la relación Si / Al son los factores que afectan el intercambio y las propiedades de transporte. (bibliografía 5, 6, 7)

ERIONITA

Estructura.

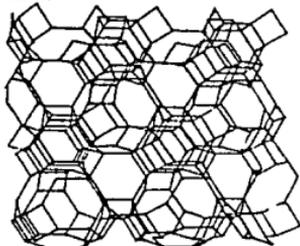


Figura IV.3. Erionita

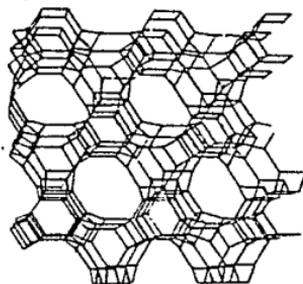


Figura IV.4. Ofretita

Son muy notables las semejanzas de las estructuras y de los patrones de difracción de rayos X de la erionita (figura IV.3) y la ofretita (figura IV.4). La estructura de la erionita consiste de jaulas alargadas apiladas paralelamente las cuales están conectadas con sus cavidades adyacentes a través de ventanas alargadas de anillos de 8 miembros de dimensiones aproximadas de $5.2 \times 3.6 \text{ \AA}$.

En las erionitas naturales el rango de la relación Si / Al es de 3 a 4 y los iones sodio y potasio son los que están en mayor proporción, la forma ácida de la erionita es recomendada por su capacidad de adsorción y velocidad de difusión, no obstante posee moderada estabilidad ácida, los tratamientos ácidos se deben efectuar a bajas concentraciones, un tratamiento prolongado causa desaluminación y progresivamente la degradación estructural, intercambiada con amonio se logra la mejor aproximación a la forma H^+ la cual comienza su colapso a 800°C aproximadamente.

ADSORCION.

La erionita adsorbe más de 20% en peso de agua, pero su capacidad está en función de su contenido catiónico, puede adsorber CO_2 , O_2 y N_2 (ha sido empleada como adsorbente selectivo en la separación de O_2 y N_2), adsorbe SO_2 y extrae selectivamente al CS_2 en hidrocarburos y al NO_2 en mezclas con Cl_2 .

La erionita-Ca adsorbe n-parafinas y excluye las isoparafinas, tiene alta relación Si / Al como la zeolita A y es por tanto una de las zeolitas más estables, esto es importante cuando se usa en un proceso de separación de alguna n-parafina con vapor, las erionitas ácidas y amonio son buenas sustitutas de las formas de la zeolita A las cuales son inestables.

INTERCAMBIO.

Existe poca información acerca de la secuencia de selectividad del intercambio catiónico, esta secuencia se suele encontrar como: $\text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ lo cual indica que la erionita es mejor que la clinoptilolita para remover el Cs^+ de soluciones que contengan Na^+ y K^+ , aunque el intercambio con Cs^+ no es completo.

La erionita con metales nobles y de transición ha sido estudiada como catalizador en el hidrocracking de n-parafinas para producir productos C_1 a C_3 , la erionita protonada y níquel son muy activas en el cracking y oxidación, siendo altamente selectivas para las n-parafinas, debido a su tamaño de poro es muy selectiva en el cracking de n-parafinas con menos de 9 y con más de 12 átomos de carbón, pero no entre 10 y 12. Las for-

mas calcio y sodio de la erionita son catalizadores inactivos. La erionita sintética es tan activa como la zeolita natural pero tiende a ser menos estable posiblemente a causa de su baja relación Si/Al. La erionita natural es usada en procesos Mobil de selectoformado donde la zeolita es impregnada con metales nobles con lo cual se produce hidrocracking selectivo, las n-parafinas C_5 a C_9 las transforma en componentes de C_1 a C_3 y no afecta las isoparafinas y aromáticos de la alimentación, de esta manera de los procesos LPG se obtiene alta proporción de octanos como producto principal. La adición de erionita a la faujasita promueve el cracking catalítico aumentando la formación de carbón y mayor producción de productos gaseosos ligeros.

En una reacción catalizada con erionita a medida que la cadena molecular varía la velocidad de reacción observada es paralela a la velocidad de difusión, la estructura zeolita fuerza interacciones entre las moléculas modificando la longitud de la cadena dentro de su estructura cristalina (6).

Esta zeolita demuestra la selectividad de forma en el cracking de n-docosano ($C_{22}H_{46}$) a $250-400^\circ C$, la distribución de productos en el cracking es un patrón trimodal con picos a C_{11} , C_6 y C_{3-4} y los productos de otros números de átomos de carbono ($C_1 - C_2$, $C_7 - C_9$ y C_{12}) los produce en mezclas. La selectividad para los productos $C_{10} - C_{12}$ no es exclusivamente el resultado de que es un centro de cracking, sino es debido a que la erionita contiene cavidades cilíndricas de casi 15.1 \AA de largo, éstas rejillas son adyacentes a las ventanas de anillos de 3 miembros en las paredes de los cilindros, proporcionando el paso a los hidrocarburos. La trayectoria calculada entre las ventanas es de aproximadamente 15.4 \AA y la longitud de las n-parafinas C_{10} y C_{12} es de 15.3 a 17.9 \AA . Se piensa que los frag-

mentos de C_{10} y C_{12} preferencialmente pasan a través del cristal y los de $C_7 - C_9$ y C_{12} sufren reacciones secundarias y no aparecen en los productos (5, 7).

PHILLIPSITA

Estructura

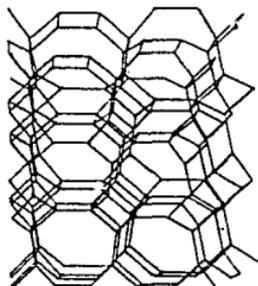


Figura IV.5. Phillipsita, $(K, Na)_{10} Al_{10} Si_{22} O_{64} \cdot 20 H_2O$

Su estructura (figura IV.5) consiste de dos canales de anillos de 3 miembros paralelos, sus dimensiones respectivas son $4.2 \text{ \AA} \times 4.4 \text{ \AA}$ y $2.3 \text{ \AA} \times 4.3 \text{ \AA}$. Posee dos posiciones catiónicas diferentes (un gran sitio ocupado por K^+ o Ba^{++} y un sitio pequeño ocupado por Na^+ y Ca^{2+}) las cuales bloquean los canales en la estructura. La relación Si/Al de esta zeolita varía de 1.35 a 2.3.

Las phillipsitas contienen entre 8 y 22% en peso de agua dependiendo de su contenido catiónico, entre más pequeño es el catión mayor es su capacidad ocuosa.

ADSORCION.

A temperatura y presión normales la adsorción se limita a moléculas que poseen dimensiones similares a las ventanas de más

pequeño diámetro de la estructura (3 \AA), por tanto quedan excluidas las n-parafinas. La phillipsita natural rica en sodio adsorbe nitrógeno a -78°C , pero su capacidad disminuye según se aumente la cantidad de potasio, la phillipsita-Ca no adsorbe nitrógeno pero en cambio la phillipsita natural adsorbe rápidamente al CO_2 hasta su saturación ($120 \text{ cm}^3/\text{g}$), el Ar y el Kr son adsorbidos en cantidades significantes por la phillipsita intercambiada con potasio y rubidio a presiones altas y a 0°C el Arón presenta moderada velocidad de difusión. Algunas phillipsitas naturales adsorben $1\frac{1}{2}$ en peso de metano a 25°C y 1000 psi ; esto indica que las principales trayectorias de difusión están distorsionadas y no son los cationes de grandes dimensiones los que bloquean las ventanas de los canales.

La secuencia de selectividad con la que los cationes Na^+ - K^+ - Cs^+ y Na^+ - Ca^{2+} - Sr^{2+} son intercambiados en la phillipsita es: $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, la zeolita sodio posee alta selectividad para el cesio.

La phillipsita es particularmente selectiva de cationes grandes: Ba^{2+} , Cs^+ , Rb^+ y K^+ , para éstos la isoterma es reversible excepto para el bario, la selectividad del bario es muy rran de lo que la hace especialmente útil a esta zeolita en la remoción de bario de mezclas de cationes. La existencia de una fracción de cationes de más de 0.2 se ha reportado la siguiente secuencia de afinidad: $\text{Ba}^{2+} > \text{Rb}^+ \sim \text{K}^+ \sim \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$ y cuando es entre 0.2 y 1 $\text{Ba}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$. La existencia de phillipsitas con alto contenido de potasio no es sorprendente en vista de su selectividad hacia él. En soluciones amoniacaes, la phillipsita amonio muestra alta selectividad con los iones de cupramina y zincamina a bajas concentraciones pero el comportamiento de intercambio iónico es complicado debido a la existencia de reac-

ciones de precipitación a altas concentraciones de metales de transición, (5, 7).

CLINOPTILOLITA Y HEULANDITA

La relación Si/Al y el contenido catiónico determinan las propiedades de la mayor parte de zeolitas. La relación Si/Al es el factor principal que da la composición de su estructura, en la clinoptilolita es de 5.3 y en la heulandita 2.7. Los cationes que están presentes en mayor cantidad son calcio, sodio y potasio, cuando el calcio prevalece y existe una relación Si/Al baja, heulandita, y el potasio y la relación Si/Al es alta, clinoptilolita. No obstante que la heulandita (figura IV.6) y la clinoptilolita son iso-estructurales la más importante es la clinoptilolita desde el punto de vista de estabilidad y utilidad.

Estructura.

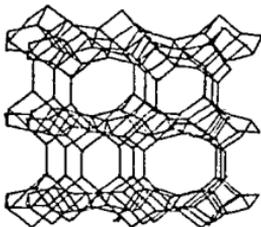


Figura IV.6 Heulandita $C_4Al_3Si_{23}O_{72} \cdot 24 H_2O$

La estructura de la clinoptilolita se asemeja a una malla compacta de anillos de 4 y 5 miembros interconectados, entre estas capas se localizan los canales que forman los anillos de 10 y 8 miembros que son paralelos de dimensiones libres aproximadas de $7.9 \times 3.5 \text{ \AA}$ y $4.4 \times 3 \text{ \AA}$, respectivamente.

Los cationes calcio en la heulandita se localizan en los anillos de 8 y 10 miembros que forman los canales, especialmente en la región donde la sustitución de Al^{3+} es alta. Para una heulandita dada los sitios que se emplean en el intercambio se localizan en la entraña del canal, ésto significa que el volumen libre de la zeolita se tiene que referir al volumen del catión intercambiado, lo cual hace que sea predominante la forma que posee al catión monovalente (serie de Li^+ a Cs^+), teniendo además mucho mayor capacidad de agua que la forma con cationes divalentes.

Al aumentar la relación Si/Al en un grupo de zeolitas, su estabilidad al ataque ácido también aumenta, el efecto de bloqueo de los cationes en las clinoptilolitas puede ser minimizado mediante tratamiento ácido el cual reduce la capacidad de intercambio catiónico debido a la lixiviación de Al^{3+} de las posiciones estructurales y los iones H^+ ocupan las pocas posiciones que dejaron los cationes Al^{3+} . Los cationes intercambiados son primero reemplazados por hidrógeno, seguido por la formación de oxhidrilos de los enlaces Al-O en la estructura y el removimiento del aluminio de la estructura a la solución, esto deja un "ruido de grupos OH" en el tetraedro donde se encontraba el Al^{3+} .

El tratamiento ácido de algunas zeolitas naturales con alto contenido de silicio (clinoptilolita, ferrierita, mordenita) produce adsorbentes modificados vía el mecanismo de descatiónado y desaluminación y a la disolución de cualquier partícula de sílice que bloques los canales en la estructura.

La heulandita-calcio con baja relación Si/Al tiende a degradarse entre $500-550^{\circ}C$, la forma potasio de ésta zeolita, así como las clinoptilolitas potasio e hidrógeno son estables hasta

los 800°C.

ADSORCION.

La extracción ácida del aluminio en las clinoptilolitas produce un material potencial como tamiz molecular y adsorbente, dependiendo de la concentración de ácido usado, el área superficial de BET puede aumentarse de 30 a 380 m²/g y el diámetro de poro efectivo se puede aumentar para permitir la adsorción de benceno, n-hexano e isopentano, por ejemplo un tratamiento con una solución 2N de HCl transforma a una zeolita en un material capaz de separar acetona de tetracloruro de carbono, el aumento en la descationización y desaluminación ayuda a la adsorción de Kr y CO₂.

La heulanlita no puede adsorber O₂, CO₂, C₂H₂ ó SO₂ pero puede adsorber grandes cantidades de NH₃ y significantes volúmenes de gases.

INTERCAMBIO CATIONICO.

El estudio del intercambio iónico de la clinoptilolita ha recibido especial atención porque extrae cationes Cs¹³⁷, Sr⁹⁰, Co⁶⁰ de soluciones de desechos radiactivos y amoniaco de aguas residuales. Se reporta la siguiente secuencia de selectividad de intercambio iónico: Cs⁺>Rb⁺>K⁺>Na⁺>Sr²⁺>Li⁺ y Pb²⁺>Cd²⁺~Zn²⁺>Cu²⁺>Na⁺.

La presencia de cantidades apreciables de Ca⁺⁺ y Mg⁺⁺ tienen efectos negativos en la capacidad de intercambio de esta zeolita.

La clinoptilolita puede ser útil en el intercambio iónico de Pb^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} presentes en aguas residuales industriales. Los estudios de intercambio de la clinoptilolita-Na con varios cationes alquil-amonio han demostrado propiedades estéricas y de ión-tamiz, si los iones son bastante pequeños para entrar en los canales reemplazan completamente a los cationes Na^+ (NH_4^+ , $CH_3-NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$ y $n-C_3H_7NH_3^+$), los demasiado grandes para entrar a los canales de anillos de 8 miembros pero lo suficientemente pequeños para penetrar a los anillos de 10 miembros efectúan parcialmente el intercambio (cationes del tipo: $(CH_3)_3NH^+$ e $iso-C_3H_7NH_3^+$), los cationes aún más grandes son excluidos totalmente (por ejemplo: $(CH_3)_4N^+$ y $tert-C_4H_9NH_3^+$). El ión $n-C_4H_9NH_3^+$ que puede penetrar en los canales de 8 y 10 miembros y es parcialmente intercambiado, en este caso (y posiblemente en el caso del $(CH_3)_3NH^+$ e $iso-C_3H_7NH_3^+$) el volumen libre del catión alquil-amonio excede el volumen libre total de los canales y el intercambio es limitado por la estereo-química del sistema sorbente sorbato, lo cual hace útil a esta zeolita para separar complejos de amonio.

El tratamiento ácido o caústico de la clinoptilolita produce una zeolita muy activa en la hidrogenación, deshidrogenación y desalquilación, también cataliza otro tipo de reacciones incluyendo el cracking de parafinas, eliminación de ceras en crudos, dismutación de tolueno a benceno y xileno e isomerización de butenos.

Cuando la clinoptilolita se utiliza como un co-catalizador (mezclada con las zeolitas del tipo A, erionita y ofretita) produce efectos sinérgicos en la reacción catalítica total, esto tiene significado práctico en el selectoformado. La cli-

noptilolita natural se utiliza como soporte de metales de transición para utilizarse como catalizador en procesos de isomerización, alquilación, hidrogenación y deshidrosulfuración.

(5, 6, 7)

MORDENITA

Hasta 1961 esta zeolita era conocida como ptilolita.

Estructura.

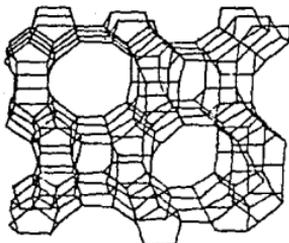


Figura IV.7. Mordenita, $\text{Na}_3 \text{Al}_3 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

La estructura de la mordenita (figura IV.7) consiste de anillos de 5 miembros conectados por anillos dobles de 3 miembros, éstos se unen para dar canales de anillos de 12 miembros con dobles prismas de anillos de 3 miembros alineados. De tal manera que los prismas adyacentes están distantes 3.7 \AA , la trayectoria entre los canales de anillos de 12 miembros está muy distorsionada y causa que los anillos de 3 miembros tengan un diámetro libre de 2.3 \AA aproximadamente, lo que ocasiona que la difusión se vea limitada a pequeñas moléculas gaseosas o cationes, no obstante que casi la mitad de cationes se localizan en éstas secciones, esto provoca que en la mordenita la difusión se limite a moléculas de diámetro $< 4.2 \text{ \AA}$. Las mordenitas sintéticas que no presentan las fallas que se encuentran

en los canales de la zeolita natural se conocen bajo el nombre comercial de zeolon, si la mordenita natural se somete a tratamiento ácido con solución 3N de HCl presenta propiedades de adsorción y propiedades catalíticas de acuerdo a una mordenita con canales de anillos de 12 miembros, es posible que los canales de la mordenita natural estén bloqueados por impurezas tales como SiO_2 y Fe_2O_3 , u otro tipo de material que pudo quedar ocluido en la cristalización.

La relación Si/Al de las mordenitas esta entre 4.4 y 5.5, los cationes que están presentes en mayor cantidad son Ca^{++} y Na^+ , aunque pueden tener potasio y magnesio, su relación Si/Al la hace ser una de las zeolitas más estables a los tratamientos térmico y ácido, de la misma manera que la clinoptilolita, la mordenita puede ser rápidamente descationada y desaluminada con soluciones ácidas, tales tratamientos producen mordenitas altamente cristalinas con relaciones Si/Al mayores de 50 las cuales son de particular interés como catalizadores y promotores catalíticos, el tratamiento caústico rompe y a la vez disminuye la longitud de los cristales de la mordenita, no obstante esto, el tratamiento mejora las velocidades de difusión y las propiedades catalíticas de las zeolitas.

Para diferenciar los 2 tipos de mordenitas (la que posee sus canales obstruidos y las que no los tienen) se han establecido dos definiciones: Las mordenitas de abertura pequeña y las de abertura grande, las primeras adsorben ligeras cantidades de benceno o ciclohexano y la segunda adsorbe estas moléculas entre 6 y 7% en peso, todas las mordenitas naturales son de abertura pequeña, las mordenitas sintéticas pueden poseer los dos tipos de aberturas dependiendo de las condiciones de síntesis y de los procedimientos de lavado, gran parte de

Las mordenitas con abertura pequeña puede transformarse a la forma de poro grande mediante tratamiento ácido o intercambio con amonio.

ADSORCION.

La mordenita adsorbe rápidamente NH_3 , CO_2 , O_2 , N_2 y Ar, en cambio la adsorción de CH_4 y C_2H_6 es muy lenta. Las moléculas polares pequeñas se ocluyen rápidamente (NH_3 , Cl_2 , HCl , CS_2 , CH_3CN , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ y $\text{CH}_3\text{-OH}$) que moléculas menos polares y más grandes (I_2 , Br_2 , n-parafinas, i-parafinas e hidrocarburos aromáticos). Las mordenitas intercambiadas con Ca^{2+} y Ba^{2+} poseen mayor capacidad de adsorción que las mordenitas naturales- Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Trabajos recientes demuestran que la mordenita-Na sintética puede separar los componentes de varias mezclas ($\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{N}_2 + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$), pequeñas cantidades de agua preadsorbida modifica en forma significativa las velocidades de difusión gaseosas. La adsorción parcial de adsorbatos polares (H_2O , NH_3 , CH_3NH_2) disminuyen linealmente la capacidad y velocidad de adsorción en la mordenita según sea la cantidad de modificador presente, los estudios de difusión gaseosa en la mordenita en varias formas intercambiadas iónicamente mostraron que los coeficientes de difusión aumentan en la secuencia $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Los estudios de adsorción de gases en mordenitas de poro grande indican que la capacidad de adsorción se aumenta considerablemente pasando de la forma Na^+ a H^+ y los pequeños espacios que en la forma Na^+ son ocupados parcialmente, en la forma H^+ son completamente llenados por N_2 y Ar, la adsorción de CO_2 en la forma H^+ es sólo 12% mayor que en la zeolita Na^+ . La adsorción de Kr, CO_2 y H_2O en la mordenita-H progresivamente

desaluminada muestra que su capacidad de adsorción permanece constante, pero los calores de adsorción disminuyen a medida que avanza la eliminación de aluminio.

La alta relación Si/Al de las mordenitas las hace ser adsorbentes de gases ácidos, en su forma -Na y -H son excelentes para la adsorción de HCl y NH₃ respectivamente a temperaturas entre 190° y 320°C, efectuándose la adsorción en fase vapor vía intercambio catiónico: Mordenita-Na + HCl → mordenita-H + NaCl y H⁺ + NH₃ → NH₄⁺. Las mordenitas poseen la suficiente estabilidad ácida, selectividad y capacidad para ser adsorbentes prácticos de SO₂ y SO₃, la mordenita es un adsorbente viable de NO_x, la mordenita junto la chabazita se han usado con éxito para adsorber NO_x y poseen la ventaja de catalizar la oxidación de NO y NO₂.

La utilidad comercial de la mordenita sintética de poro grande es en la adsorción de hidrocarburos, en ocasiones es posible alcanzar el 78% de la adsorción teórica, tal es el caso de la mordenita-Na cuando adsorbe n-hexano, ciclohexano y benceno (entre 160° y 260°C), por otro lado la mordenita-H adsorbe al n-hexano lenta e irreversiblemente o lo descompone en productos, a bajas temperaturas las diferencias catalíticas de las mordenitas-Na y -H son significativas. A temperaturas <25° la mordenita-Na adsorbe fácilmente gases de aproximadamente 4Å de diámetro (Kr) pero la adsorción de n-parafinas es baja e incompleta, la mordenita-H adsorbe benceno y neo-pentano y las fallas en los canales sólo permite el paso a moléculas más pequeñas que el n-butano.

La difusión de hidrocarburos C₁-C₄ en la mordenita-Na-H

entre 25° y 140°C es muy variable y está en función de la síntesis y de las condiciones de preparación.

La desaluminación de la mordenita reduce las barreras de difusión para las parafinas y aromáticos, las mordenitas-Na y -Ca naturales así como la mordenita-Ca son variedades de poro pequeño, cuando la mordenita-Na natural se intercambia con más de 40% de iones $^+NH_4$, la zeolita exhibe propiedades que poseen las zeolitas de poro grande por ejemplo la mordenita-amonio natural adsorbe hidrocarburos casi en idéntica cantidad que la mordenita amonio sintética.

La secuencia de intercambio de cationes alcalinos y alcalinotérreos en las mordenitas-Na y $-NH_4$ naturales y sintéticas con una relación Si/Al de 5.26 es: $Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ba^{2+} > Li^+$, el Ca^{2+} y Sr^{2+} sólo se intercambian al 60%, por otro lado las mordenitas- Na^+ y $-NH_4^+$ en solución acuosa con metales de transición a un pH entre 4 y 7 permiten señalar la secuencia de selectividad en el siguiente orden $NH_4^+ > Na^+ > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} \sim Zn^{2+} > Ni^{2+}$, ningún metal de transición se intercambia a un nivel inferior de 50% y solo lo son los cationes localizados en los canales principales de la mordenita. Los cationes de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Co^{3+} que forman complejos de amonio son fuertemente adsorbidos por la mordenita- NH_4 en soluciones amoniacaes, sus selectividades son aumentadas en un factor de 100, pero el intercambio se ve limitado a un nivel de 50%, es por esto que los tamices moleculares con grandes complejos de metales de transición-amonio son útiles para recuperar componentes valiosos de catalizadores gastados. La mordenita posee alta selectividad hacia los complejos lineales (A_3NH_2) y plano cuadrado (tetraminas de Pt y Pd) en soluciones amoniacaes que contienen metales de transición con coordinación octaédrica (Fe, Ni, Co) hacen posi-

ble la recuperación casi por completo de Ag^+ , Pt^+ y Pd^+ .

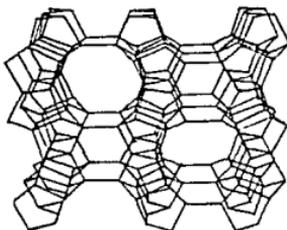
La mordenita ha sido empleada en cracking, hidrocracking, isomerización, hidroisomerización, alquilación, hidrogenación, deshidrogenación, reformado, dismutación, hidrotratamiento, hidropolimerización, deshidratación, polimerización y transalquilación.

Las principales formas catalíticas de la mordenita son las variedades hidrógeno y desaluminada con o sin metal noble reducido o de transición. Para lograr una extracción significativa de aluminio del enrejado algunos tratamientos con ácidos minerales son necesarios, los ácidos débiles no remueven el aluminio estructural o lo hacen muy lentamente. La utilización de mordenitas intercambiadas con cationes multivalentes en la hidroisomerización e hidrocracking del n-pentano muestra el siguiente orden de actividad: $\text{Be}^{2+} > \text{La}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, la presencia de cobre invierte la actividad ($\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{La}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$) y la distribución de producto cambia en función del catión.

Si la cristalización de la mordenita es defectuosa los reactantes se destruyen o se polimerizan provocando la formación de material que bloquea los canales, con lo que se impide la difusión y las reacciones disminuyen rápidamente, (5, 6, 7).

FERRIERITA

Estructura.

Figura IV.8. Ferrierita, $\text{Na}_2 \text{Mg}_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$

Esta zeolita se caracteriza porque su estructura (figura IV.8) posee canales elípticos de anillos 10 miembros de $5.4 \times 4.2 \text{ \AA}$ y canales de anillos de 8 miembros de $4.7 \times 3.4 \text{ \AA}$ paralelos también a los anteriores la relación Si/Al de ésta zeolita varía de 3.2 a 6.2 mostrando tendencia a ser selectiva al potasio y magnesio.

INTERCAMBIO CATIONICO Y ADSORCION.

No existen datos de las propiedades de intercambio de la ferrierita natural, pero con respecto a la ferrierita sintética se ha investigado el intercambio con H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Sr^{2+} , el tratamiento ácido mejora su capacidad de intercambio y rápidamente adsorbe pirrol y tiofeno, los xilenos son adsorbidos lentamente y sólo en pequeñas cantidades, la ferrierita-K no adsorbe moléculas mayores que el oxígeno, la adsorción de n-parafinas (C_5 a C_{10}) es casi cero, las isoparafinas debido a su tamaño molecular no pueden penetrar en los canales de la ferrierita, el área que posee esta zeolita es superior a $250 \text{ m}^2/\text{g}$, adsorbe 11.5% en peso de N_2 a -198.5°C , 15.0% en peso de CO_2 a

-78°C y 6.0% en peso de Ar a -78°C en estos casos bajo presión de 500mm Hg y 7.5% en peso de benceno a 100 mmHg y 25°C.

La ferrierita natural es particularmente selectiva para intercambiarse con potasio y magnesio, existe información de que esta zeolita ha sido intercambiada con estroncio, litio y calcio, en la que se muestra que el estroncio es más selectivo que el calcio.

La ferrierita se ha utilizado bien poco en catálisis, entre sus usos destaca su mezcla con la faujasita. El tratamiento ácido de la ferrierita antes de usarse en catálisis ayuda a la formación de olefinas y mejora la producción de carbón en los procesos de cracking catalítico. Por otra parte la presencia de níquel y paladio en una ferrierita sintética sometida a tratamiento ácido constituye un excelente catalizador de hidrocracking, en el hidrocracking la ferrierita no muestra particular selectividad para el cracking de n-parafinas a menos que sea pretratada para envenenar las superficies externas o bloquear parcialmente los canales, el tratamiento ácido aumenta considerablemente el cracking selectivo de n-parafinas con respecto a las iso-parafinas. (5) Muy recientemente se ha reportado que la ferrierita protonada es una excelente catalizador en la hidratación del etileno (179).

FAUJASITA

El grupo de las faujasitas es uno de los más estudiados, por lo que la descripción que damos a continuación está referida a la faujasita y a las faujasitas Linde A, Linde X y Linde Y.

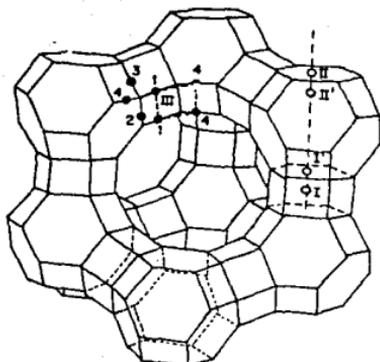


Figura IV.9 Faujasita.
Los números romanos indican las
posiciones de los cationes

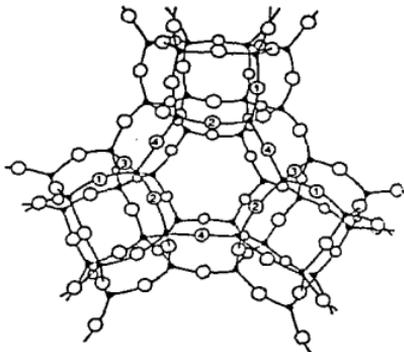


Figura IV.10 Zeolita tipo Y

Los catalizadores faujasita (figura IV.9) tienen anillos de 4, 6, 8 y 10 miembros, la abertura de los anillos de 4 miembros es mínima. Hay 6 anillos de 4 miembros formando un cubo; 6 en el prisma hexagonal; 6 en el octaedro truncado, jaula o enrejado sodalita; 12 en el octaedro, gran enrejado secundario de la zeolita Linde A y 18 en la gran cavidad de las zeolitas Linde X y Y. La distribución de los átomos de aluminio y silicio en el centro de los oxígenos tetraédricos es de gran importancia porque el aluminio acarrea la carga negativa extra y el catión o hidrógeno está localizado cerca de él. La difracción de rayos X da coordenadas exactas de 0.13 \AA las que ayudan a definir si el centro de los oxígenos tetraédricos está ocupado por aluminio o silicio. El efecto que se observa es el número limitado de relaciones Si/Al lo que indica que hay un ordenamiento en los anillos de aluminio y silicio. De tal forma que en las zeolitas Linde A y X hay dos átomos de aluminio y dos de silicio colocados alternadamente en los anillos de 4 miembros, mientras que en la Linde Y hay tres átomos de silicio y uno de alu-

minio en cada uno de los anillos de 4 miembros.

Los anillos de 6 miembros tienen una abertura de poro de 2.2 Å de diámetro y existen dos en un prisma hexagonal, 8 en un octaedro truncado (enrejado sodalita), 8 en el octadecaedro (gran enrejado secundario tipo I de la zeolita Linde A), y 4 en la gran cavidad tipo II de los tamices Linde X y Linde Y. La distribución del silicio y aluminio es importante, en el estado ordenado de las zeolitas Linde A y Linde X donde la relación Si/Al es de 1, los átomos de aluminio y silicio están alternados, el estado desordenado se presenta en las zeolitas Linde Y y en composiciones intermedias de las zeolitas Linde X y Y.

Los anillos de 8 miembros producen poros de 4.3 Å de diámetro, los cuales tienen un papel importante en la estructura de la zeolita Linde A cuando en su enrejado mayor existen 6 de estos anillos dispuestos en los lados de un cubo.

Los anillos de 12 miembros forman poros de 8 - 9 Å, presentes en las grandes cavidades de las zeolitas Linde X y Linde Y, donde 4 de ellos están situados en los lados de un tetraedro truncado.

Las unidades cúbicas contienen 8 tetraedros de silicio (o aluminio) y poseen 6 caras de anillos de 4 miembros, se presentan en la zeolita Linde A (figura 11) y unen a los octaedros truncados (unidades sodalita).

Los prismas hexagonales de 12 tetraedros de silicio (o aluminio) formados por 2 caras paralelas de anillos de 6 miembros y 6 lados de anillos de 4 miembros, se presentan en el mine-

ral faujasita, Linde X y Linde Y.

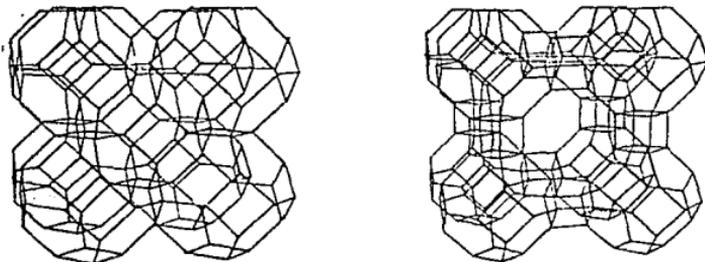


Figura IV.12 Enrejado Sodalita. Figura IV.11 Linde A o Tipo A

Los octaedros truncados, conocidos como enrejado sodalita, enrejado β o cubo-octaedro, (ver figura IV.12), contiene 24 tetraedros de silicio (aluminio), compuestos por 6 anillos de 4 miembros y 8 anillos de 6 miembros, el diámetro libre de la cavidad es de 6.6 Å. La unidad sodalita se presenta en la faujasita, Linde A, Linde X, Linde Y y en el mineral sodalita. En la zeolita Linde A y Linde X el número de átomos de silicio es igual al número de átomos de aluminio, los átomos de silicio y aluminio deben estar ordenados ocupando las posiciones diagonales en las caras cuadradas.

En el tamiz ideal "Y" la fórmula para el enrejado sodalita puede ser $\text{Na}_6 (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{18}$, en esta estructura hay un átomo de aluminio por cara cuadrada del enrejado sodalita, otra estructura idealizada para una unidad sodalita sería $\text{Na}_3 (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{16}$ donde hay dos átomos de aluminio en cada una de las 4 caras hexagonales arregladas alrededor del enrejado sodalita, en análisis reportados para la Linde Y se da una fórmula $\text{Na} - (\text{AlO}_2)_7 (\text{SiO}_2)_{17}$ para el enrejado sodalita. En la zeolita Linde A el enrejado sodalita está unido a las caras cuadradas en un arreglo tipo cloruro de sodio, en la zeolita Linde X y Linde Y están unidos por medio de caras hexagonales alternadas en un

arreglo típico del diamante.

El enrejado cubo-octaedro truncado tipo I, consiste de 48 átomos de silicio (aluminio), 96 átomos de oxígeno y un número de átomos de sodio igual a número de átomos de aluminio, tiene 13 caras cuadradas, 8 hexágonos y 6 octágonos, los octágonos están arreglados como caras de un cubo, la abertura de poro de estos anillos de 8 miembros es de 4.3 \AA . El diámetro de poro en el enrejado es de 11.4 \AA . La capacidad de adsorción de este enrejado es de 25 moléculas de agua, casi 20 moléculas de amoníaco; 16 moléculas de oxígeno, nitrógeno o argón; 15 moléculas de sulfuro de hidrógeno; 12 moléculas de alcohol metílico; 10 moléculas de dióxido de azufre; 9 moléculas de dióxido de carbono; $5\frac{1}{2}$ moléculas de iodo; 4 moléculas de butano.

El enrejado cubo-octaedro tipo I se presenta en las zeolitas Linde A y ZK-5. El enrejado cubo-octaedro tipo II, o enrejado faujasita existe como cavidad principal en las zeolitas Linde X, Linde Y y en la faujasita, se compone de 48 átomos de silicio (aluminio) y 96 átomos de oxígeno, el número de átomos de sodio es igual al número de átomos de aluminio, el enrejado tiene 18 caras cuadradas, 4 anillos de 6 miembros y 4 anillos de 12 miembros, éstos últimos son los más importantes porque son las entradas a las cavidades. Los enrejados cubo-octaedros tipo II están conectados entre sí por el enrejado sodalita mediante 4 anillos de 6 miembros, el tamaño de la abertura de poro es de 8 a 9 \AA y permite la entrada de hidrocarburos ramificados y compuestos aromáticos. La capacidad del enrejado faujasita es de 28 moléculas de agua; 19 moléculas de oxígeno, nitrógeno o argón; 7 moléculas de iodo; 6 moléculas de SF_6 ; 5.8 moléculas de fluoroetano; 5.6 moléculas de ciclopentano; 3.4 moléculas de benceno; 4.6 moléculas de tolueno; 4.5 moléculas de pentano normal; 0.1 moléculas de diclorofluoro etano; 3.4 moléculas de fluo-

ropentano; 2.1 moléculas de perfluoro dimetil ciclohexano. La zeolita Linde A en su forma soio tiene una estructura cúbica con una constante de celda de $a=12.32\text{\AA}$, su fórmula es $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ y un grupo especial $\text{O}_h = \text{Pm}\bar{3}14$. Su estructura consiste de enrejados sodalita $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{12}$ unidos entre sí por cubos y arreglados en la misma forma (en la que los vértices están ocupados por el enrejado sodalita).

Hay tres tipos de enrejados en la zeolita Linde A, de acuerdo a su orden decreciente en tamaño: Los enrejados α , β , y γ . El enrejado α se localiza en el centro de la unidad molecular, se define por aberturas de seis anillos de 8 miembros arreglados en la forma cúbica con respecto a cada uno, localizados paralelos a los lados de la unidad molecular y tienen un diámetro de poro de 4.2\AA . Las puntas y esquinas así formadas son truncadas. Los enrejados α están unidos a otros 6 enrejados α idénticos de unidades moleculares adyacentes mediante los anillos de oxígeno de 8 miembros. El diámetro promedio de el enrejado α es de 11.4\AA y su volumen es de 760\AA^3 . Existen ocho unidades sodalita (enrejados β) a lo largo de las cuatro direcciones a los alrededores de la unidad molecular de los enrejados α , estas unidades sodalita tienen la forma de un octaedro truncado, la abertura en el enrejado sodalita es de 2.3\AA , el diámetro del enrejado es de 6.6\AA y el volumen es de 160\AA^3 . Hay 12 enrejados γ rodeando el enrejado α , los cuales conectan las caras cuadradas del enrejado sodalita para formar el enrejado α . Ocho de los iones sodio están localizados en cada uno de los anillos de 6 miembros de la unidad sodalita en las esquinas del enrejado α . Los otros 4 átomos de soio están localizados en el centro de 4 de los 6 anillos de 8 miembros definidos por los enrejados α , ellos pueden ser reempla-

zados del centro de los anillos de 8 miembros en la dirección 100.

La zeolita A en su forma sodio adsorbe 833 \AA^3 de agua lo que indica que las moléculas de agua penetran en los enrejados α y β , la adsorción de oxígeno es de 610 \AA^3 mostrando que el oxígeno sólo puede penetrar al enrejado α .

Los iones de sodio pueden ser reemplazados por Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , una zeolita descationada se prepara intercambiando los iones sodio por amonio y calentando el producto, las zeolitas Linde A que contienen más de 30-35% de NH_4^+ pierden su estructura zeolita durante el tratamiento.

Dependiendo de el catión presente la zeolita sintética A puede tener diámetros de poro efectivos de aproximadamente 3, 4 ó 5 Å , la zeolita 3A es la variedad potasio, la 4A es la variedad sodio y la 5A es la variedad calcio, el número en cada caso se refiere al diámetro de poro efectivo. En la zeolita X todas las moléculas con diámetro de 8 Å se adsorben en la forma sodio pero el tamaño de poro se puede reducir abruptamente un angstrom con el intercambio del sodio por el calcio, por conversión éstas zeolitas se denominan tipo 13X a la forma sodio y 10X para la forma calcio.

Hay tres tipos de enrejados presentes en las zeolitas tipo X, el enrejado faujasita, el enrejado sodalita y los prismas hexagonales. El enrejado faujasita esta circundado por enrejados sodalita unidos por caras de prismas hexagonales. Las seis unidades sodalita están unidas para formar anillos de 6

miembros y cuatro de estos delimitan la cavidad faujasita. Los anillos sodalita de 6 miembros tienen 6 átomos de oxígeno, y la abertura de éstos anillos tiene un diámetro de 8-9 Å. El diámetro interno de la cavidad faujasita es de 12.5 Å y su volumen es de 850 Å³. Cada cavidad de la faujasita está rodeada por otras cuatro cavidades faujasita resultando cuatro anillos de 12 oxígenos centrados en las caras de un tetraedro. Hay 8 unidades sodalita que definen la cavidad faujasita, que empiezan por 6 caras cuadradas y 4 caras hexagonales de 2.0-2.5 Å de diámetro.

La forma solio de la zeolita X puede ser intercambiada por Li⁺, K⁺, Rb⁺, Ce⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺. Los cationes pueden ocupar tres posiciones diferentes en la zeolita, el primer tipo son los S_I, los cuales son 16 por unidad molecular, se localizan en las caras de los prismas hexagonales entre las unidades sodalita. El segundo tipo S_{II}, son 32 por unidad molecular localizándose en la abertura de las caras hexagonales, y el tercer tipo S_{III}, son 48 por celda unitaria localizándose en las paredes de la gran cavidad.

Los iones sodio en los tamices Linde X ocupan los tres sitios; en el tipo S_I 16, 32 en el sitio S_{II} y 8 en los S_{III}. Algunos de los iones de sodio tienen movilidad libre cuando la zeolita esta hidratada.

La mayor aplicación que presentan las faujasitas es en catálisis, intervienen en la conversión de orto-para hidrógeno; en la hidrogenación (hidrogenación de 1-butano, 2-metil-propeno, octeno, benceno, alquil-benceno, etc.) en la deshidrogenación (de n-hexano, en especial la zeolita A-Ca deshidrógena n-olefi-

nas sin provocar ciclizaciones); en el cracking (desalquilación de isopropilbenceno, conversión de α -pineno a canfeno, cracking de 1-deceno, cumeno, n-dodecano, n-hexano, metil-pentano, 3-metil-pentano, n-decano, etc.); en la deshidratación de alcoholes (de isobutanol a 1-butanol e isobutileno, etanol a etileno, alcohol n-propílico a propileno, alcohol isopropílico, etc.); oxidación (de H_2S a SO_2 y SO_3); alquilación (de benceno con propileno, etileno, mezcla de propileno-propano; en general alquilación de aromáticos con olefinas y haluros de alquilo); isomerización (de n-parafinas C_4 a C_7 , de ciclopropano y ciclohexano, etc.). (5, 6, 7, 3)

ZEOLITA ZSM-5

En 1962 T. Kerr y colaboradores en los laboratorios de investigación y desarrollo de Mobil empezaron un estudio extensivo de la síntesis de las zeolitas a partir de mezclas que contenían cationes orgánicos nitrogenados. Una de las nuevas zeolitas obtenidas fue la zeolita beta, de interés a causa de su relación SiO_2/Al_2O_3 de casi tres veces el de la mordenita, más adelante obtuvieron otro material con alto contenido de silicio: El ZSM-5. La estructura cristalina de esta zeolita fue descrita a mediados de 1978, esta se prepara incluyendo moléculas orgánicas nitrogenadas tales como bromuro de tetra-propil-amonio, para obtener altas relaciones de Si/Al no es necesario ningún origen adicional de aluminio, las moléculas orgánicas son incorporadas a la estructura durante la formación de la zeolita, a menudo son conocidas como zeolitas nitrogenadas y en raras ocasiones como organo-silicatos. Las moléculas orgánicas presentes en la ZSM-5 se pueden eliminar mediante un tratamiento a alta temperatura sin alterar la estructura zeolita.

La ZSM-5 no posee en su estructura una parte natural, pero posee características cristalinas de la mayoría de las zeolitas más comunes, su estructura se ha sintetizado con proporciones molares desde casi 20 a más de 8000. De tal modo que esta zeolita en su forma siliciosa tiene aproximadamente el doble de la relación mol de Si/Al de las zeolitas más comunes (mordenita, ferrierita y clinoptilolita sintéticas, relación Si/Al de 10 a 1).

Una de las ventajas de esta zeolita es que el contenido de aluminio se puede modificar a varios niveles alcanzándose casi la concentración de la sílica (pura). Muchas propiedades de la ZSM-5 varían con la relación Si/Al según sea su aplicación será su composición. Por ejemplo, las propiedades que dependen del contenido de aluminio son: capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica e hidrofobicidad. Otras propiedades de la ZSM-5 no varían con la composición, es decir, son poco o no del todo afectadas por la relación Si/Al, pero dependen principalmente de su estructura, estas incluyen los patrones de difracción de rayos X, el tamaño y el volumen de poro, la densidad estructural e índice de refracción.

La estructura de la zeolita ZSM-5 contiene una nueva configuración de tetraedros unidos que consiste de 3 anillos de 5 miembros, su sistema de canales es tridimensional y se define como anillos elípticos de 10 miembros, que consiste de canales rectos y sinusoidales que se interceptan.

Durante el intercambio iónico con Cs^+ de la HZSM-5 con relaciones Si/Al desde 59 a 8660 (88,205), se observa una corrección estequiométrica muy buena lo que indica que la relación de

aluminio estructural a capacidad de intercambio iónico es igual que en las zeolitas clásicas, aún a bajos niveles de aluminio (cabe recordar que en las zeolitas clásicas la capacidad de intercambio iónico es equivalente a el contenido de aluminio tetraédrico de la estructura zeolítica).

Como ya se mencionó el comportamiento de la zeolita HZSM-5 es equivalente al de las zeolitas naturales, por ejemplo en el cracking a 100°F, la actividad catalítica es una función lineal del contenido de aluminio (205).

Esta zeolita es útil para demostrar la hidrofobisidad de las zeolitas altamente siliciosas. Chen (11) demostró con la zeolita altamente des-aluminizada que la cantidad de agua adsorbida disminuye linealmente con la disminución del contenido de aluminio lo cual lo atribuye a el incremento en el número de enlaces casi homopolares (hidrofóbicos), $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, su formación se provoca disminuyendo el número de aluminios tetraédricos hidrofílicos y por tanto el centro catiónico asociado.

Por último la estructura de la ZSM-5 puede existir en un gran rango de composiciones con el contenido de silicio aproximándose al 100%, su contenido mínimo silicioso tiene una relación Si/Al mayor que las zeolitas naturales, muchas de sus propiedades físicas dependen principalmente de su estructura, son esencialmente invariantes en el rango composicional completo. No obstante, con respecto a las zeolitas tradicionales, su capacidad de intercambio es siempre pequeña y cuando se intenta el intercambio con valores de Si/Al cercanos a 3000 no existe. En comparación a las zeolitas clásicas la ZSM-5 es hidrofóbica y este grado aumenta a medida que el contenido de aluminio disminuye.

En vista de esto la ZSM-5 se clasifica como una zeolita de alta silice ó como un tectosilicato poroso sintético que puede tener cantidades variantes de Al en su enrejado. Cabe recalcar que las propiedades de las zeolitas ZSM-5 varían entre las zeolitas sintéticas convencionales y las naturales, frecuentemente estas zeolitas son denominadas organosilicatos, y zeolitas nitrógenadas, por otro lado Flanigan (10) ha publicado un trabajo haciendo referencia a una nueva zeolita sintética denominada Silicalita, pero no es otra que la zeolita HZSM-5 con una relación Si/Al de 1500.

CAPITULO V

SINTESIS Y PREPARACION DE LAS ZEOLITAS

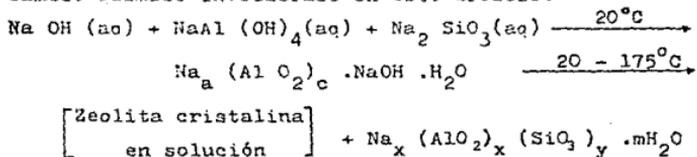
Se tienen noticias de que R. M. Barrer y colaboradores son los pioneros en el tema que nos ocupa. A partir de 1950 la división Linde de la Union Carbide Corporation empezó el estudio sistemático de la síntesis de las zeolitas a partir de reactivos inorgánicos, estas investigaciones permitieron llegar a sintetizar nuevas zeolitas entre las que se encuentran la zeolita A ($\text{Si/Al} \approx 1$) por Ereck. (12).

En 1961 G. T. Kerr (13) reportó la síntesis de la zeolita que designó como ZK-4 la cuál es una isoestructura de la zeolita A con relación Si/Al de 3.4. El mismo Kerr en 1967 describe una nueva zeolita designada como zeolita beta, esta zeolita tiene una relación Si/Al entre 10 y 200 conteniendo iones sodio y tetraetil amonio, esta fué la primera zeolita en tener su relación Si/Al mayor de 10.

En 1972 Argauer y Landolt (4) del centro de investigación y desarrollo de Novil Corporation reportaron la zeolita ZSM-5 la cual fué preparada a partir de mezclas de reacción con alta relación Si/Al que contenía iones sodio y tetrapropil amonio a temperaturas cercanas a 100°C . En la actualidad la zeolita ZSM-5 es básicamente SiO_2 con una estructura tipo zeolita.

La manufactura de las zeolitas involucra la cristalización de una mezcla en solución acuosa de aluminosilicatos metálicos (gel) a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta 200°C , la presión de operación del sistema es la normal. La gel se prepara a partir de soluciones acuosas de aluminato de sodio, silicato de sodio, e hidróxido de sodio u otro hidró-

xido alcalino tal como hidróxido de potasio (4, 47, 48). La polimerización del aluminato y del silicato conduce a la formación del gel, su naturaleza depende de la composición, tamaño y estructura de las especies iniciales. Durante el proceso de cristalización en la gel se efectúa un rearrreglo de las especies iónicas formando el enrejado del cristal zeolítico, el proceso de polimerización de la gel es inducido por los iones oxhidrilo presentes en la mezcla de reacción los cuáles permiten que el núcleo de los cristales zeolíticos crezcan y se obtenga un solvo finamente dividido de varias micras. Mediante el manejo cuidadoso de tipo de reactivo, temperatura y tiempo, se pueden producir diferentes composiciones de gel y alcanzar mayores diferencias en la zeolita resultante. La siguiente reacción muestra el cambio químico involucrado en este proceso:



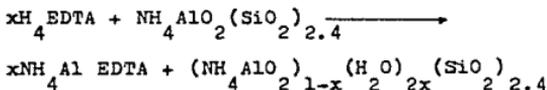
El proceso comercial de manufactura actualmente incluye el uso de minerales entre ellos el caolín, meta caolín o caolín calcinado, un ejemplo es la preparación de la zeolita 4A. Es posible el uso de arcillas minerales además del caolín, es frecuente encontrar que una zeolita es preparada a partir de otra ya sea natural o sintética cuya composición esta perfectamente bien definida, caso reportado en la preparación de la zeolita Al-R-Y (20) y Na-R-A (21), por citar algunos. No es suficiente con sintetizar la zeolita deseada, es necesario que esté en la forma que facilite su aplicación, como adsorbente o catalizador, el solvo de zeolita tiene que estar formando un aglomerado de razonable resistencia física, hay tres maneras para lograr esto:

- 1o. Mediante el uso de un soporte inorgánico.
- 2o. Por peletizado del polvo zeolita con calor y presión.
- 3o. Por el manejo de las condiciones de la mezcla de reacción para obtener el producto en la forma deseada.

No importando el camino a seguir se debe cuidar no perjudicar las propiedades inherentes de la zeolita. Para lograr la forma con comportamiento óptimo en su función como catalizadores y adsorventes se someten a alguno de los tres siguientes procesos:

- A) Estabilización Térmica
- B) Intercambio iónico
- C) Empleo como soportes

A) Estabilización térmica: es práctica común encontrar que son sometidas al proceso de desaluminación (proceso mediante el cual la zeolita tipo Y puede resistir más de 1000°C), la extracción del aluminio se efectúa con ácido etilen-diamino-tetra-acético (ac. EDTA), este proceso se representa por la siguiente ecuación estequiométrica (42):



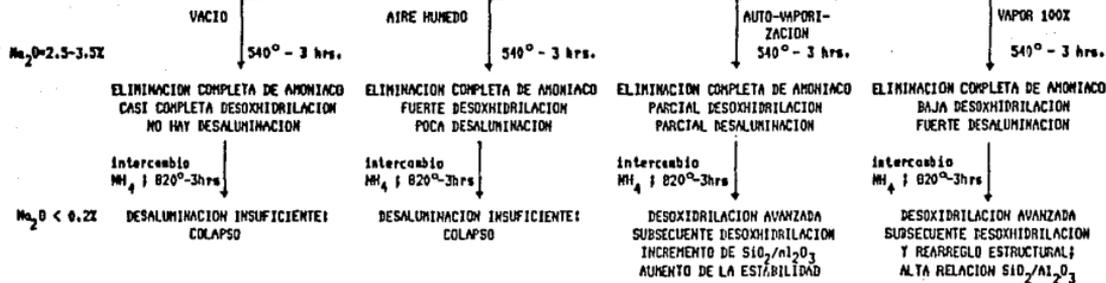
La extracción de aluminio con EDTA como se describe anteriormente no destruye en esencia la estructura y se logran relaciones Si/Al de 4.8 a 10.29, un tratamiento severo produce es-

pecies amorfas además contraerse el enrejado. El uso de un ácido mineral como al HCl destruye la estructura. En la zeolita faujasita la mayor actividad se logra cuando la mitad de los átomos de aluminio han sido extraídos, el aumento en actividad de las zeolitas es consecuencia del cambio de sus propiedades ácidas superficiales, durante la desaluminación el número total de sitios ácidos disminuye y los sitios fuertemente ácidos aumentan (44 y 43), el contenido de aluminio en la zeolita Y puede reducirse de 57 a 5 átomos por celda unitaria (Basacek, 45 y Shyu, 90) sin destruir la estructura faujasita mediante una combinación del método de preparación utilizado por Basacek y el propuesto por McDaniel y Maher (36).

Gallezot, Beaumont y Barthomeuf (46) y Basacek (45) coinciden en que durante la desaluminación ya sea con vapor de agua o con tratamiento de ácido etilen-diamino-tetra-acético, (es decir la desaluminación en medio acuoso) involucra la recristalización local de la estructura, nuevos tetraedros SiO_4 se forman en lugar de los AlO_4 removidos, el silicio necesario para este proceso proviene de la superficie destruida de cada cristal vía difusión a lo largo de los poros, esta es la causa por lo que al eliminarse el aluminio de la zeolita el producto resultante no es un material amorfo.

La extracción del aluminio lleva a la disminución de su intercambio iónico pero las zeolitas preparadas en esta forma son útiles en cracking, en la tabla V-1 (37) se ejemplifican los pasos y alternativas durante un proceso de desaluminación. Un método nuevo reportado por Liu y colaboradores (91) permite variar la relación Si/Al mediante la inserción hidrotérmica isomorfa de aluminio en la zeolita Y.

(A) NH_4 , $\text{Na-Y}(4,2)$



(B) NH_4 , $\text{Na-Y}(4,2)$

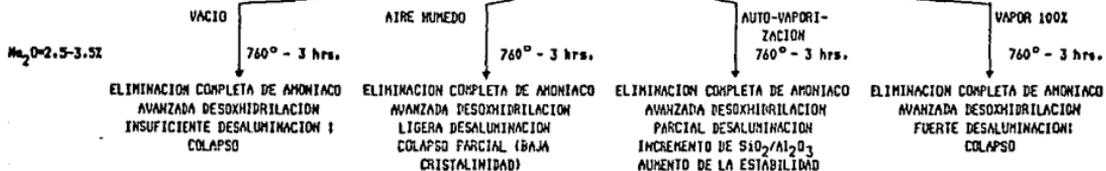


TABLA V.1. Secuencia de preparación y representación esquemática del proceso de eliminación de amoníaco y aluminio de la zeolita NH_4NaY , a diferentes condiciones de calcinación. (A) y (B) son dos secuencias de preparación de una zeolita ultra-estable.

Los estudios estructurales de rayos X de la zeolita Na-Y deshidratada han mostrado que los iones Na^+ ocupan tres posiciones en el enrejado cristalino: sitio I, en el centro de los prismas hexagonales, sitio I' desplazado en un prisma hexagonal dividido en la reja sodalita y los sitios II ligeramente desplazados de una cara hexagonal sin dividir en la gran cavidad, aproximadamente 58 iones sodio por celda unitaria se requieren para balancer los átomos de aluminio, la distribución de estos cationes es: En los sitios I 7.5 ± 0.5 , en los sitios I' 19.5 ± 0.5 , y los sitios II, 30.0 ± 0.5 , el intercambio de iones amonio en la zeolita Y a temperatura ambiente (20°C) solo desplazan el 70% de los cationes sodio, atribuyéndose esta restricción a la inaccesibilidad de los iones amonio a los cubo octaedro, la reacción de intercambio es exclusiva de las grandes cavidades, cuando el intercambio se efectúa a mayores temperaturas los iones amonio pueden penetrar en la cavidad sodalita, con intercambio repetido a 80°C se reemplaza el 90% de los iones sodio siendo factible alcanzar grados de intercambio superiores al 95% de los iones (39).

C) Finalmente las zeolitas son utilizadas como soportes de algún metal en su estado de valencia cero. Para esto en la tabla V-3 se muestran algunas características y pasos que están involucrados durante su preparación.

ZEOLITA FINAL	ZEOLITA INICIAL	PASOS DE PREPARACION	REFERENCIAS
Te ^o -X	Na-X	El Te ^o finamente dividido en contacto con Na-X durante 116 hrs. a 540°C y tratamiento con hidrógeno a 475°C La muestra obtenida posee 11% en peso de Te ^o por celda unitaria.	156
Pt ^o -Y	13Y(SK40)	Desgasificación de la muestra. Intercambio con Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ . Filtrado, secado. Calcinación en aire. Reducción con hidrógeno a 500°C. La utilización de esta técnica de preparación produce partículas de Pt con diámetros inferiores a los 20 Å.	31,33,49, 171,212
Ni ^o -Y	13Y(SK40)	Lavado de la muestra con NaCl. Intercambio con NiCl ₂ . Secado, tamizado y reducción en atmósfera de hidrógeno a 500°C. El empleo de trazas de platino durante el intercambio favorece la reducción y ayuda a la formación de partículas de níquel de aproximadamente 20 Å.	32,33,49, 63
Ru ^o -Y	Na-Y	Lavado de la muestra, intercambio con soluciones de Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , Cu(NO ₃) ₂ o CaCl ₂ según el tipo de catión deseado, lavado, secado y finalmente reducción en atmósfera de hidrógeno a 400 C.	170,212
Ru ^o -Ca-Y			
Ru ^o -Ni ^o -Y			
Ni ^o -Y			
Ru ^o -Cu-Y		Las muestras obtenidas poseen 0.5 y 2.0% de Ru en la zeolita Ru-Y; 0.5% de Ru en la Ru-Ca-Y; 2.0% de Ni en la Ni-Y; 0.5% de Ru y 0.07-2.0% de Ni en la Ru-Ni-Y; 0.5% de Ru y 0.06-2.0% de Cu en la Ru-Cu-Y. (Los porcentajes son en peso).	

En general la reducción de metales de transición con hidrógeno siguen la reacción estequiométrica que se muestra a continuación:			
$Me(ZO^-) + 1/2 H_2 \longrightarrow Me^0 + xZOH$			
<p>Me = cation del metal de transición (ZO⁻) = enrejado zeolítico ZOH = grupo oxhidrido del enrejado</p>			

TABLA V.3. Ejemplos de los pasos de preparación de algunas zeolitas con partículas metálicas.			

C A P I T U L O VI

ACIDEZ Y BASICIDAD DE LAS ZEOLITAS

INTRODUCCION.

En la actualidad las zeolitas como catalizadores tienen gran importancia. En su forma ácida están presentes en la tradicional refinación de petróleo, en el mejoramiento del procesamiento de combustibles y en las industrias química y petroquímica secundaria.

Las investigaciones más recientes de la química de las zeolitas han demostrado varios hechos característicos que parecen ser comunes a las zeolitas alcalinas y ácidas. Esta evidencia recién descubierta aumenta la posibilidad de que las características físico-químicas fundamentales de ambos tipos de zeolitas (ácidas y básicas) juegan un papel importante en catálisis.

El sistema poroso interno en las zeolitas, frecuentemente llamado superficie zeolítica, está fuertemente influenciado por el campo cristalino del enrejado. El campo cristalino se extiende a través del sistema intercristalino de la cavidad porosa, constituyendo electrolitos sólidos. Dependiendo del carácter iónico del cristal (el cuál es controlado principalmente por el contenido de aluminio) hace que las zeolitas muestren propiedades de electrolitos débiles a muy fuertes. La característica más importante de su acción como electrolitos sólidos es que admiten varios adsorbatos o reactantes con solo cambiar su composición química, la determinación del efecto de la zeolita con ciertas moléculas ocluidas permite determinar su fuerza de electrolito, el cual depende principalmente de las propiedades ter-

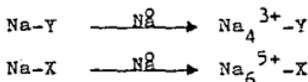
modinámicas, en particular de la energía libre del material que entra en el cristal de la zeolita. Desafortunadamente la energía del enrejado del cristal zeolita no se conoce, su cálculo con cualquier grado de confiabilidad es imposible sin conocer el carácter covalente y iónico de las ligaduras de los átomos que lo forman. Varias observaciones, especialmente la preferencia de los cationes zeolíticos por moléculas de agua sobre sus oxígenos estructurales, indica que el enlace entre los cationes estructurales y el oxígeno es fuertemente covalente. Sin embargo, cierto grado de carácter iónico debe existir y un campo que corresponde al carácter iónico se extiende por todo el cristal. Las moléculas ocluidas especialmente las polares o las fuertemente polarizables serán polarizadas por la zeolita y por sí mismas también ejercerán un efecto similar en el cristal zeolítico. La interacción global entre la zeolita y el adsorbato debe tender a minimizar la energía del sistema zeolita-adsorbato. Por lo tanto la forma más simple para pronosticar las reacciones favorecidas termodinámicamente en las zeolitas es la de evaluar su efecto en la estabilidad del cristal zeolítico.

El análisis de la ecuación de la energía reticular muestra que con cristales iónicos ordinarios la energía se reduce al colocar más pares de iones o iones de mayor número de valencia dentro del mismo volumen de cristal. De acuerdo a esta simple operación la oclusión de material iónico en el enrejado poroso de la zeolita baja la energía reticular y consecuentemente aumenta la estabilidad termodinámica del sistema global. La oclusión del material iónico adicional puede afectar la estructura y simetría de las zeolitas y por lo tanto la constante de Madelung del cristal, dando origen a una interacción entre las zeolitas y las especies iónicas ocluidas lo que es complicado y difícil de analizar. No obstante estas limitaciones el

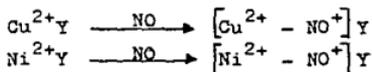
estudio de las interacciones es un método conveniente para determinar su papel de electrolito zeolítico en sus propiedades químicas y como consecuencia en su acción como catalizador.

Para evaluar la influencia de las zeolitas como electrolitos en el fenómeno catalítico es necesario estudiar la información de la oclusión de sales y la química redox de las zeolitas. Para eliminar una sal ocluida no es suficiente tratar de extraerla con vapor a 700°C. La afinidad de las zeolitas por especies iónicas se demuestra en la ionización de átomos y moléculas ocluidas. La ionización más conocida en las zeolitas es la ionización de agua mediante hidrólisis cationica, esta es una reacción particularmente importante porque genera grupos OH ácidos enlazados a cationes estructurales los cuales son directamente responsables de su comportamiento ácido.

Otros efectos de ionización en el enrejado de la zeolita se han observado en la oclusión de metales alcalinos y ciertas moléculas gaseosas, los metales alcalinos fácilmente reducen a las zeolitas X y Y. Los cationes sodio del cristal zeolita capturan el electrón de los átomos alcalinos ocluidos formando cationes Na_4^{3+} simétricos o centros Na_6^{5+} en las grandes cavidades.



Ciertos metales de transición en la zeolita fácilmente ionizan radicales NO adsorbidos (como nos reporta Hennebertt, 52) formando complejos:



Se ha demostrado que el enrejado poroso de zeolita tiene fuerte afinidad por la oclusión, esta oclusión puede consistir de compuestos iónicos tales como sales o átomos o moléculas las cuales no son iónicas fuera de la zeolita pero son ionizadas cuando se ocluyen en el cristal zeolítico.

La evidencia experimental de la oclusión de sales en las zeolitas A y Y muestra que los compuestos iónicos (sales) penetran rápidamente en el cristal, llenando el espacio disponible en las grandes cavidades intercristalinas. Especialmente las sales de aniones univalentes pueden penetrar aún en el enrejado sodalita de la zeolita Y, lo cual es hasta cierto punto desconcertante a causa del tamaño del espacio central del anillo de 6 miembros de oxígeno (anillo O_6) del enrejado sodalita que es de $\sim 2.4\text{\AA}$ mucho más pequeño que un anión. La oclusión de las sales en la sodalita requiere alta temperatura para proporcionar la energía de activación necesaria y lograr que el anillo O_6 se ensanche y permita el paso de los aniones a través de la apertura temporal de los enlaces O-Al y O-Si, las sales de haluro así como las sales de grandes aniones complejos tales como ClO_3^- y NO_3^- pueden ocluirse en el enrejado sodalítico, el resultado de la oclusión es el incremento de la estabilidad del compuesto sal-zeolita, esta estabilidad por supuesto térmica, muestra que la temperatura de descomposición de ambas especies juntas es superior que la temperatura de descomposición de las especies separadas.

Otro fenómeno de ionización interesante es la interacción de los radicales NO y NO_2 con las zeolitas, formando sales complejas:



La fuerza electrolítica de las zeolitas X y Y en éstas reacciones redox se basa en el hecho de que son fuertemente endotérmicas, por ejemplo, la formación de los iones NO^+ y NO_2^- a partir de NO y NO_2 requiere de 126 Kcal/mol, por lo que esta reacción ocurre fácilmente sobre NaY a temperaturas moderadas.

Análogamente en la interacción del sodio metálico (potencial de ionización = 118 Kcal/mol) y la zeolita NaY , se provoca la ionización metálica fácilmente y se termina a 300°C al formarse los centros Na_4^{3+} en cada gran cavidad.

Los ejemplos demuestran bien la alta afinidad de las zeolitas por especies iónicas, también proporcionan información de la contribución de las zeolitas a la ionización de especies ocultas mostrando las características de un electrolito muy fuerte. Las zeolitas como electrolitos fuertes ejercen gran influencia en las reacciones via iones carbonio favoreciendo la formación de carboniones y a la vez los estabiliza.

Los grupos oxhidrilo con hidrógenos ácidos han sido identificados como origen de la actividad catalítica ácida en las zeolitas, éstos se localizan unidos al aluminio o a los sitios silicio-aluminio. En los catalizadores tipo gel sílica-alumina, todos los cationes metálicos presentes funcionan como veneno para los sitios ácidos, estos cationes reemplazan los hidrógenos de los oxhidrilos ácidos y remueven completamente la actividad ácida, por otro lado a finales de los 50's se descubrió que las zeolitas NaX y NaY cuando son intercambiadas con cationes metálicos bi o multivalentes muestran aumento en la actividad catalítica ácida, como consecuencia de esto la zeolita NaY cuando se intercambia con NH_4^+ y se activa a alta temperatura para re-

mover el amonio, retiene por completo su estructura cristalina y aumenta su actividad catalítica ácida excediendo la fuerza ácida de todos los catalizadores ácidos tipo óxido conocidos. Contrariamente la zeolita NaX intercambiada con NH_4^+ y sometida a pretratamiento térmico pierde completamente su estructura cristalina y no muestra actividad catalítica ácida.

La razón de la gran diferencia en la aplicación de los cationes bi o multivalentes en las zeolitas tipo X y Y y la gel de sílice-alumina se atribuye a la fuerte tendencia que tienen las zeolitas a hidrolizar sus cationes, este efecto tiene origen en el incremento de la distancia de sus sitios aniónicos $(\text{AlO}_2)^-$ a mayor relación de Si/Al. El incremento de la distancia entre los aniones proporciona una carga negativa global al enrejado. Existe la idea de que la zeolita Y es un electrolito muy fuerte y consecuentemente favorece las reacciones que resultan de la formación de iones en el cristal zeolítico.

En la hidrólisis de los cationes en la zeolita Y se forman dos grupos oxhidrilo diferentes, uno está unido al catión de la zeolita mientras que el otro está unido a los cationes estructurales. Aparentemente en la zeolita Y se presenta inicialmente la hidrólisis de los cationes de baja coordinación (sitios II) a continuación los cationes oxhidrilados se trasladan de los sitios de baja coordinación al enrejado sodalita. Dos cationes se difunden hacia el enrejado sodalita formando una agrupación catión-oxígeno/oxhidril de gran estabilidad, aumentando la estabilidad térmica de todo el cristal zeolítico. En la actualidad los sitios ácidos catalíticamente efectivos en las zeolitas Y intercambiadas con cationes di y multivalentes han sido identificados. Por ejemplo, la ausencia de actividad de fuerza ácida con cationes alcalinotérreos-Y a más de 45% de intercambio

se atribuye a que los cationes divalentes que corresponden a este nivel de intercambio ocupan los sitios del octaedro en el anillo hexagonal y no sufren hidrólisis. Estudios infrarrojos de los enlaces O-H en la zeolita Y con cationes divalentes revelan la influencia del tamaño de los cationes y de la relación Si/Al de la estructura zeolítica con el número de onda de la banda del grupo O-H ($\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$) la cual representa los oxhidrilos ácidos. La estabilidad de la estructura NH_4Y con respecto a NH_4X tiene su origen en el gran número de uniones Si-O-Si, la acidez de igual forma que las zeolitas intercambiadas con cationes di y multivalentes es el resultado de los oxhidrilos unidos a los cationes estructurales. Estudios de espectroscopía infrarroja han demostrado varios tipos de oxhidrilos una de estas categorías esta representada por especies en la gran cavidad, las cuales aumentan el carácter ácido en los catalizadores, mientras otros están oculdos en la cavidad sodalita o en los anillos hexagonales.

Los tratamientos térmicos y con vapor dan como resultado cambios químicos en la zeolita NH_4Y . En la parte intermedia del tratamiento térmico la coordinación tetrahédrica de los átomos de Si y Al puede mantenerse asociada con los sitios ácidos (84). En presencia de humedad o de vapor se favorece la hidrólisis de toda la estructura, en la hidrólisis el aluminio se une a grupos oxhidrilo, sale de la estructura y se localiza en los sitios cationicos. Los aluminios oxhidrilados forman óxidos estables o agrupaciones de oxhidrilos en el enrejado sodalita. Los sitios estructurales vacantes dejados por el aluminio son ocupados por el silicio el cual da más movilidad a el removimiento de los aluminios adyacentes. Finalmente se presenta un reacondo de la estructura del cristal con los átomos de silicio que ocupan los sitios estructurales dejados vacantes por el aluminio, la reducción de el número de sitios inestables (o vacantes) se efectúa a

fin de restablecer la falta de continuidad cristalina. Como resultado de estos procesos, en todo el cristal de la zeolita se forman cavidades vacías. La parte recristalizada de la estructura de la zeolita tipo-Y se enriquece con silicio y el cristal es además estabilizado por grupos óxido de aluminio o grupos oxhidrilo en el enrejado sodalita. Al eliminar el aluminio de la estructura esta se compacta porque el enlace Si-O es más corto, su estabilización durante el tratamiento con vapor depende del balance adecuado de las velocidades de hidrólisis del aluminio, migración de silicio y reacciones de resubstitución del silicio. Las condiciones de reacción que causan la hidrólisis rápida del aluminio sin la adecuada sustitución ocasionan destrucción repentina de la estructura cristalina. Consecuentemente, la temperatura, presión del vapor y el tiempo son variables importantes.

Caracterización de los sitios ácidos. Esta caracterización no es fácil porque la gran cantidad de experimentos reportados describen diferentes comportamientos. Los estudios cristalográficos, en particular el estudio de las longitudes de enlace Si-O Al-O sugieren que probablemente tres de los cuatro átomos de oxígeno de los tetraedros Si y Al participan en la formación de los grupos oxhidrilo ácidos. La complejidad de la química y estructura de la zeolita estabilizada del tipo Y se refleja en el espectro infrarrojo de los enlaces O-H, dependiendo del grado de hidrólisis del aluminio estructural se detectan varias bandas infrarrojas, las cuales representan oxhidrilos accesibles y no accesibles. Se han asignado bandas O-H para considerar los oxhidrilos estructurales y se usan normalmente para detectar su estabilización y acidez. Se ha publicado que los oxhidrilos formados en la zeolita NH_4 -Y activada, representan varias especies que difieren en enlace, coordinación y accesibilidad, la

determinación de la fuerza ácida de la zeolita es difícil de medir mediante cualquier método simple, a menudo se utilizan colorantes con otros tipos de sólidos ácidos pero con las zeolitas no es posible por el gran tamaño de los colorantes. La titulación con bases como el NH_3 es útil, pero se debe considerar que el NH_3 se une fuertemente a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Una de las medidas más confiables de los sitios ácidos descansa en la inspección del espectro infrarrojo de la piridina adsorbida, en el cual las bandas producidas representan diferentes especies de piridina: protonadas o polarizadas, dando datos cuantitativos de la acidez de Brönsted y Lewis, el impedimento estérico introducido con la piridina y sus sustituciones metil etil en posiciones adecuadas da información adicional de la accesibilidad de los OH en la estructura zeolítica. Una de las desventajas de la titulación con bases nitrogenadas es la exotermicidad de la interacción entre las bases fuertes y los sitios ácidos de la zeolita con lo que se produce cierta irreversibilidad del proceso a bajas temperaturas impidiendo el equilibrio en los sitios de diferente fuerza ácida. Una técnica más adecuada usa la titulación termométrica con aminas en un solvente aromático para acelerar la desorción y el equilibrio de la amina aplicada, esto ayuda al equilibrio neutralizando los sitios más fuertes y gradualmente los sitios más débiles. Desafortunadamente aún esta técnica tiene limitaciones estéricas o de difusión y sólo se obtienen datos confiables con sistemas porosos como los de la zeolita-Y.

Para determinar el número de sitios responsables de la actividad formadora de iones carbonio en catalizadores de cracking, se han usado experimentos de envenenamiento con moléculas básicas como piridina, quinolina, amoníaco y aminas alifáticas, como requisito que debe cumplir un buen veneno en las reacciones catalizadas

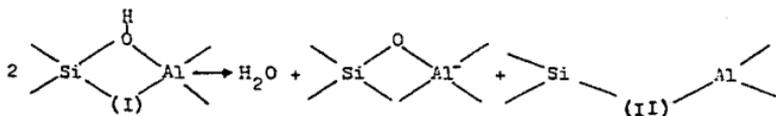
con catalizadores ácidos, es que las moléculas básicas neutralizan los sitios con actividad catalítica bajo las condiciones de reacción en forma cuantitativa y selectiva.

Turkevich (53) ha señalado que en la reacción de desalquilación de cumeno sobre zeolitas, la cantidad de quinolina necesaria para envenenar la actividad se aproxima a el número de grupos oxhidrilo y a 325°C la quinolina no reacciona con los sitios de Lewis, solamente con los sitios de Brønsted. Boreškova describió experimentos de envenenamiento similar y encontró que la cantidad de quinolina excede varias veces el número de átomos de aluminio y por lo tanto la concentración de grupos oxhidrilo. Por otro lado, Goldstein reportó que la quinolina no necesariamente envenena la actividad de los tamices moleculares tipo Y en el cracking de cumeno, la concentración de quinolina requerida para envenenar la actividad de la zeolita es igual a la densidad de la gran cavidad y una molécula simple de quinolina por gran cavidad es capaz de bloquear los sitios activos. Jacobs (54) adsorbió piridina a 150°C para medir la concentración de sitios de Brønsted y Lewis con el fin de utilizar a la piridina como veneno para bloquear la actividad del cracking de cumeno, encontró que la cantidad de veneno se aproxima a la concentración de grupos oxhidrilo si ningún sitio de Lewis esta presente. Si ambos tipos de sitios están presentes, la piridina no los titula en forma selectiva. Aunque sobre las zeolitas H-Y la cantidad de veneno y grupos oxhidrilo es casi la misma, los resultados de infrarrojo indican que sólo una fracción de grupos oxhidrilo actúan como centros activos y la piridina no reacciona como un veneno selectivo.

Benesi (55) demostró con medidas de adsorción química que el impedimento estérico tiene utilidad potencial como un índice

de actividad catalítica sobre sólidos ácidos. Jacobs (53) estudió la adsorción de la 2, 6 dimetil piridina y de piridina sobre zeolitas Ca-Y, H-Y y Na-Y. La mayor basicidad corresponde a la 2, 6 dimetil piridina la cual forma iones más fuertes debido a efectos de los grupos CH_3 en las posiciones 2 y 6, los enlaces más débiles se forman en los sitios de Lewis, los sitios de Lewis típicos están coordinados trigonalmente a átomos de aluminio y compensados con cationes Na^+ y Ca^{2+} adsorbidos parcialmente en la zeolita. La 2, 6 - dimetil piridina muestra alta selectividad hacia los sitios de Brönsted en la presencia de sitios de Lewis. Después de la adsorción de la base a temperaturas desde 25 a 400°C los grupos OH son titulados primero y sólo los sitios de Lewis lo serán si interactúan con ella. De sus resultados concluye que la piridina muestra menor selectividad hacia los sitios de Brönsted y Lewis.

Jacobs y colaboradores (54) demostraron en sus estudios de espectroscopia infrarroja que la zeolita H-Y contiene sitios Brönsted y Lewis. La formación de estos sitios se origina cuando la zeolita H-Y deshidratada y parcialmente hidrolizada es pretratada a temperaturas entre los 500 y 800°C . Su producción se representa por la siguiente ecuación:



I - sitios de Brönsted

II = sitios de Lewis

Una de las pruebas tipo para la caracterización de los catalizadores de cracking (como lo son las zeolitas X y Y) es la reacción de desalquilación del cumeno, la reacción es del tipo Friedels-Crafts y es posible que se efectúe por el ataque protó-

nico a un carbón aromático produciendo el desplazamiento de la cadena lateral en forma de un ión carbonio. Jacobs encontró que los sitios de Lewis no son los sitios activos principales en la zeolita H-Y y la variación de la actividad catalítica está de acuerdo con la variación de los oxhidrilos ácidos.

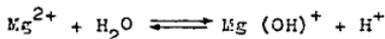
Para las zeolitas H-Y parcialmente hidrolizadas la conversión inicial de cumeno y el número de grupos OH ácidos disminuye casi linealmente con la temperatura de deshidratación. La actividad inicial después de diferentes pretratamientos disminuye en forma mucho más lenta que la concentración de oxhidrilos ácidos y por lo tanto solamente una fracción de oxhidrilos tiene interacción en la reacción.

Ward (56) estudió la relación entre la actividad catalítica (en la isomerización de orto-xileno) y la acidez superficial de tamices moleculares. En sus estudios de infrarrojo reporta que la densidad de grupos oxhidrilo alcanza un máximo después de la calcinación de la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$ a 350°C permaneciendo constante hasta 550°C y disminuye produciéndose desoxhidrilación. La concentración de sitios ácidos de Brønsted medida por adsorción de piridina muestra una tendencia similar y por otro lado la concentración de sitios ácidos de Lewis aumenta a alrededor de $650\text{--}700^\circ\text{C}$ y existen aproximadamente igual número de sitios de ambos tipos. Los sitios ácidos de Brønsted son necesarios para la actividad catalítica, estos sitios generalmente decrecen con la disminución de la acidez de Brønsted.

La presencia de un catión, por ejemplo el magnesio en la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$, ($\text{Mg-NH}_3\text{-Y}$) imparte estabilidad térmica a los oxhidrilos estructurales, los cuales poseen una concentración máxima y a la vez constante entre $425\text{--}600^\circ\text{C}$ después de esta temperatura

la acidez de Lewis aumenta rápidamente en muestras calcinadas cerca de los 600°C, los resultados de esta zeolita obtenidos a 600°C son semejantes a los de la zeolita NH₄-Y a 500°C siendo importante notar que existe una diferencia de 100°C entre ambas. La acidez total (Lewis-Brønsted) es constante para la zeolita con magnesio, mientras que para la zeolita NH₄-Y se abate rápidamente a los 500°C, la actividad catalítica de las zeolitas Mg-NH₃-Y y NH₄-Y tiene como base la acidez de Brønsted, principalmente para la zeolita Mg-NH₃-Y, debido a que la zeolita Y-NH₄ sufre destrucción de su estructura durante el pretratamiento térmico.

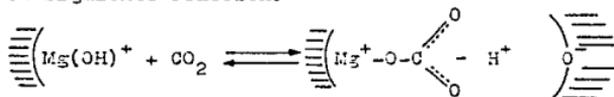
Miradatos y colaboradores (57) discuten la influencia de los cationes Mg²⁺ en la acidez y actividad catalítica desde el punto de vista de la localización del catión y del campo polarizante. En el reemplazo del NH₄⁺ por Mg²⁺ en las zeolitas Y existe la pérdida de dos protones por cada catión Mg²⁺ introducido, esto indica que existe un intercambio completo pudiendo reducir la actividad protónica a cero, para explicar esta observación se sugiere un efecto polarizante de los cationes Mg²⁺ sobre moléculas de agua adsorbidas de acuerdo con la siguiente reacción:



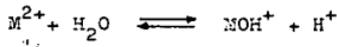
Consecuentemente el número de sitios protónicos no puede tender a cero, al aumentar los cationes Mg²⁺ aumenta la estabilidad térmica de los grupos OH⁻ zeolíticos, este efecto no necesariamente aumenta la actividad catalítica, una disminución en el número de sitios ácidos ocasionaría una disminución pro-resiva de la actividad catalítica. Este último argumento no es válido cuando la zeolita es intercambiada con otros cationes polivalentes y existe una reacción viz iones carbonio, esto indica que existen

efectos específicos del Mg^{2+} que se deben considerar. El alto poder polarizante del Mg^{2+} ya se ha utilizado para explicar la gran actividad catalítica de la zeolita MgY en la isomerización del orto-xileno. Miradatos encontró la formación de sitios de Brønsted de gran fuerza ácida a altos niveles de intercambio de Mg^{2+} y el incremento del poder aceptor de electrones de los grupos $(AlO_4)^-$ (acidez de Lewis), e infiere que estas propiedades son causadas por el efecto polarizante de los cationes Mg^{2+} , además sugiere que el campo del catión Mg^{2+} puede polarizar moléculas de hidrocarburos de tal forma que se favorece la activación de los enlaces C-C, por lo tanto el campo electrostático de estos cationes participa en un paso del mecanismo de cracking. Este punto de vista toma en cuenta la gran actividad catalítica de las zeolitas $Mg-Y$ aún para contenidos bajos en cationes divalentes.

Cuando se pone en contacto CO_2 con la zeolita $NaMgY$ reacciona con las especies $MgOH^+$, estas especies son inhibidas en catálisis y reemplazadas de tal forma que simultáneamente nuevos grupos OH^- ácidos participan en la formación de iones carbonilo de acuerdo a la siguiente reacción.



Ward (58) estudió la naturaleza de los sitios activos de las zeolitas sintéticas tipo faujasita conteniendo cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}) y encontró que a niveles comparables de intercambio la acidez de Brønsted aumenta linealmente al disminuir el contenido de aluminio debido a que el campo electrostático aumenta de acuerdo a la siguiente reacción



La ecuación anterior muestra la formación de protones y de grupos oxhidrilo ácidos. Por otro lado a medida que se aumenta el contenido de aluminio se ve favorecido el intercambio iónico, el número de grupos oxhidrilo-ácidos pueden dar como resultado el incremento en el número de sitios ácidos. La influencia del campo electrostático del equilibrio es un factor dominante y la formación de especies MOH^+ tiene más preferencia con el incremento en la distancia de los átomos de aluminio.

Ward no detectó en su trabajo acidez de Lewis, no obstante que a mayor temperatura de calcinación se produce desoxhidrilación extensiva con la consecuente formación de sitios ácidos de Lewis. Los resultados indican que existe una relación lineal entre la concentración de sitios ácidos de Brønsted y la actividad catalítica.

Ward en su estudio de la acidez de las zeolitas reporta que entre la forma Ca^{2+} y Mg^{2+} de la zeolita X y Y la mayor acidez corresponde a la forma Mg^{2+} , debido probablemente a el campo electrostático asociado el cual es consecuencia de la formación de un mayor porcentaje de grupos MOH^+ y de protones ácidos. También es posible que los sitios ácidos en la forma magnesio son de una fuerza diferente a los de las zeolitas con Ca^{2+} porque los sitios ácidos de Brønsted formados por la disociación de moléculas de agua sobre los cationes divalentes de las zeolitas son centros activos importantes para las reacciones catalizadas con protones ácidos como lo son en la isomerización de orto-xileno. La concentración de estos sitios tiene influencia en la actividad, pero la fuerza ácida puede ser también un factor importante.

En la zeolita Y el incremento en la relación Si/Al da como resultado un aumento en la estabilidad cristalina y en la acti-

vidad ácida, la curva de titulación de la forma NaHY utilizando varias aminos es lineal con el incremento del intercambio catiónico, la pendiente cambia si la relación Si/Al cambia y refleja el grado de eficiencia del promedio de sitios $(\text{AlO}_2)^-$, un alto contenido de aluminio produce interferencia entre los sitios alúmina del tal forma que no es lineal el incremento de la fuerza ácida titulable, en forma contraria la disminución en la concentración de aluminio en la estructura da como resultado inicial el apotamiento de los sitios ácidos más débiles sin afectar los sitios ácidos fuertes (cuya acidez es mayor que la del H_2SO_4 al 30%). La hidrólisis extensiva de la estructura afecta por lo menos a 16 átomos de aluminio por celda unitaria, dando como resultado decaimiento de los sitios ácidos fuertes.

La relación directa entre la fuerza ácida y la relación Si/Al parece aplicarse en algunos casos aún a zeolitas de diferente estructura. Se ha reportado que los sitios ácidos presentes en la H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=19.2$) son más fuertes que los presentes en el zeolon-H ($\text{Si}/\text{Al}=5$), el cálculo de la carga residual de los átomos de hidrógeno en las zeolitas a partir de resultados catalíticos muestra que la fuerza ácida disminuye con el aumento del contenido de aluminio.

Hammett y Deyrup (59) calculan la acidez de las zeolitas con la siguiente expresión:

$$\text{H}_0 = -\log a_A (f_B/f_{AB})$$

Donde a_A es la actividad ácida de Lewis, f_B y f_{AB} son los coeficientes de actividad del indicador y del complejo formado con el ácido Lewis, los indicadores (indicadores Hammett) para la determinación de acidez son compuestos nitrogenados, que mediante la titulación se adsorben y cambian de color, este cambio

depende del material empleado, el tiempo de adsorción es función del tipo de indicador usado, del catión y del grado de intercambio en la zeolita, en las zeolitas fuertemente ácidas el tiempo de adsorción necesario para alcanzar el equilibrio es de más de tres días.

La acidez de la zeolita sintética tipo Y (SK-40) se ve aumentada cuando es intercambiada con Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Na^+ y K^+ en la cual los cationes ocupan las posiciones S_{II} y S_{III} , esto se debe a la menor cobertura electrostática en estas posiciones y a las distribuciones de carga asimétrica causadas por cationes altamente cargados, los cationes migran a las posiciones S_{I} durante el proceso de calcinación. La acidez de Hammett para la zeolita Y estuvo en el rango de +6.8 a -8.2 en solución con benceno. La zeolita Y intercambiada completamente con K^+ no tiene acidez observable, las especies con La^{3+} y Ca^{2+} tienen fuerte acidez aún a bajos niveles de intercambio. Las zeolitas que contienen cationes alcalinotérreos poseen la misma acidez que la NaY en el rango de intercambio de 0-55% indicando que los cationes alcalinotérreos se localizan en sitios inaccesibles, en las formas lentano su acidez aumenta a altos niveles de intercambio a causa de la migración parcial de los iones La^{3+} a los sitios S_{I} .

Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos muestran un máximo de acidez de Brønsted a temperaturas de calcinación entre 450-500°C, sin inusual acidez de Lewis, en comparación con las zeolitas intercambiadas con tierras raras que presentan acidez de Lewis a temperaturas de pretratamiento de 480°C, la acidez superficial en las zeolitas intercambiadas con tierras raras es aproximadamente dos veces la acidez de las zeolitas con cationes alcalinotérreos, el esquema de formación

de los centros ácidos propuesto por Hall considera la disociación del catión metálico sobre agua adsorbida químicamente como: $Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)^+ + H^+$, para la producción de centros de Brønsted, la relación total de fuerte acidez en las zeolitas Me^{3+} Y Me^{2+} -Y es de casi 3:1, de tal forma que el 30% de todos los grupos ácidos son de gran fuerza ácida, correspondiendo a una acidez mayor que la del H_2SO_4 al 70% en peso.

Moscow (60) estudió la distribución ácida de las zeolitas REX y REY y la correlacionó con la distribución de acidez y actividad/selectividad en el cracking de gas oil mediante el tratamiento hidrotérmico de las zeolitas. La acidez de mayor importancia para la actividad catalítica debe ser mayor a $H_0 = +3.3$, los sitios con acidez $H_0 < -3.2$ son denominados sitios ácido fuerte. $-3.2 < H_0 < -3.0$ es la acidez intermedia de los sitios ácidos y los sitios débilmente ácidos tienen una acidez de: $-3.0 < H_0 < +3.3$.

La comparación de los resultados de las zeolitas REY calcinadas y tratadas con vapor muestran que en la activación con vapor existe una disminución pronunciada del número de sitios de gran fuerza ácida, mientras que la distribución de sitios ácidos intermedios y débiles muestran sólo un pequeño cambio. Las zeolitas REX tienen un comportamiento similar, debido a que son menos estables que las REY, su comportamiento se determina a menor temperatura.

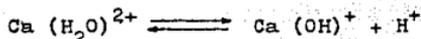
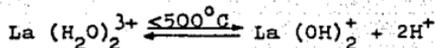
Atkinson y Curthoys (61) determinaron la acidez de la zeolita X intercambiada con Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} e H^+ en solución acuosa de n-butil-amina mediante titulación, el punto final fue determinado visualmente con una serie de indicadores Hammett, de esta forma obtuvieron la acidez combinada de Brønsted y Lewis y utilizaron una serie de indicadores de arilmetanol para distinguir la acidez de Brønsted. La comparación de los resultados de estos dos tipos de indicadores muestra que los indi-

color azulmetanol no son adecuados debido a que no son confiables porque su color cambia durante la adsorción física en la superficie zeolítica. Las distribuciones de sitios ácidos encontrados a partir de los indicadores de Hammett son confiables y muestran mayor heterogeneidad de sitios ácidos fuertes.

El número y fuerza de sitios ácidos se incrementa con un alto intercambio de iones sodio por cationes multivalentes, especialmente para el catión La^{3+} por ser el más polarizable. La zeolita NaX presenta acidez baja y muy débil ($3.3 < \text{H}_0 < 7$) lo cual indica que no tiene importancia catalítica, esto es consecuencia del pobre efecto polarizante del catión en la formación de grupos oxhidrilo ácidos o por su acción como ácido de Lewis, especialmente por el bajo campo electrostático de la zeolita X con baja relación Si/Al.

El incremento en el número y la fuerza de los sitios ácidos se presenta después de que se ha hecho un intercambio con alto porcentaje de cationes multivalentes altamente polarizantes, los cuales están expuestos en los sitios S_{II} del superenrejado sin estar completamente coordinados, y por lo tanto son efectivos para producir centros ácidos.

En el caso del Ca^{2+} y La^{3+} la mayor fuerza ácida corresponde al La^{3+} ($\text{H}_0 < -4$) debido a la propiedad que tiene de generar durante el pretratamiento los grupos oxhidrilos ácidos en comparación con un sitio ácido que forma el ión Ca^{2+} , esto se representa por las siguientes ecuaciones:



El catión La^{3+} deshidratado puede también participar en la acidez de Lewis aún a temperaturas altas de pretratamiento (600°C). Temperaturas de pretratamiento mayores de 500°C de la zeolita HX causa su descomposición perdiendo acidez. La titulación con n-butyl amina como indicador de Hammett de las zeolitas X, (de la misma forma como la zeolita Y) indica que los sitios ácidos aumentan con el poder polarizante del catión por ejemplo $\text{Na-Y} < \text{Ca-Y} < \text{La-Y}$, lo anterior sirve como ayuda para demostrar que la zeolita Y posee mayor número de sitios ácidos que la zeolita X, siendo un reflejo de que es más eficiente una relación Si/Al baja de la zeolita Y en la producción de centros ácidos.

Beaumont (52) durante sus estudios sistemáticos de las propiedades ácidas en función del contenido de cationes de las zeolitas X, Y y deficientes en aluminio llegó a establecer un parámetro de acidez estructural α_0 , (no se debe confundir con la acidez propia de la zeolita) el cual lo define como la eficiencia ácida del sitio en la gran cavidad, es necesario aclarar también que no se refiere a la capacidad de intercambio iónico, pero si depende del contenido de aluminio en la zeolita, el límite inferior es cero, el cual caracteriza una zeolita tipo faujasita con un contenido de 96 átomos de aluminio por celda unitaria, su límite superior es uno y está representado por la forma ultraestable de la zeolita faujasita que contiene aproximadamente 28 átomos de aluminio por celda unitaria, con menor contenido de aluminio la estructura cristalina se destruye y la medida de acidez no es posible.

El valor α_0 es una propiedad general de una zeolita dada, para las zeolitas tipos X y Y es de 0.16 y 0.6 respectivamente. El valor $\alpha_0 = 0.6$ de la zeolita tipo Y significa que para el intercambio de un ión Na^+ por un protón aumenta la acidez en sólo 0.6 eq. por celda unitaria, el valor α_0 de la zeolita tipo X es bajo lo cual indica que los campos electrostáticos para el mismo catión a una distancia dada de un sitio catiónico son más pequeños en las zeolita X que en la Y.

Desde otro punto de vista α_0 se define en forma más general para las zeolitas tipo faujasita como una medida en el super enrejado de la eficiencia hacia reactivos básicos, de la acidez asociada a los tetraedros $(\text{AlO}_4)^-$, los valores α_0 muestran una tendencia regular con respecto al contenido de aluminio, esto indica que todas las propiedades de las zeolitas tipo faujasita cambian regularmente con la composición química, el origen del material no afecta los resultados y existe una ecuación matemática simple que relaciona la eficiencia de los sitios ácidos y el contenido de aluminio. La introducción adicional de un átomo de aluminio en la celda unitaria de la zeolita produce pérdida de reactividad de aproximadamente 1.45% en la eficiencia de cada átomo de aluminio presente en un sitio. Esto químicamente se interpreta como un efecto de auto neutralización o auto-inhibición de los sitios de aluminio, este efecto en especial explica algunas diferencias en las propiedades de las zeolitas X y Y.

Beaumont y colaboradores (44) describen que normalmente la eliminación de átomos de aluminio de la estructura tipo faujasita se relaciona con los cambios en la acidez del catalizador; mediante la desaluminación. la acidez puede ser predeterminada seleccionando el contenido de aluminio, algunos catalizadores

solamente tienen centros fuertemente ácidos; los resultados de Beaumont muestran heterogeneidad causada por las necesidades estructurales en las propiedades químicas de los átomos de aluminio de las zeolitas X y Y normales, las diferencias en la reactividad del aluminio se refleja en el cambio paralelo de la reactividad de los sitios ácidos mediante el intercambio catiónico y en la existencia de varias fuerzas ácidas, además como resultado inmediato de la desaluminación la estabilidad de la zeolita se incrementa.

En las zeolitas X y Y la acidez total disminuye al iniciar la eliminación de aluminio mientras la fuerte acidez es constante. Cuando se llega al nivel de desaluminación de 35 átomos por celda unitaria las zeolitas se caracterizan por una simple y a la vez fuerte acidez, una desaluminación más pronunciada conserva esta proporción aún cuando la estructura comienza a destruirse ($Al < 28$ átomos/c. u.) cuando la extracción de aluminio se hace selectivamente salen los átomos de aluminio que poseen menos acidez (casi el 35% del contenido total de aluminio), los átomos de aluminio asociados con la fuerte acidez (65%) son extraídos solamente cuando ya no existen átomos de aluminio de menor acidez, con lo cual se demuestra que las propiedades químicas del aluminio del enrejado faujasita no son homogéneas y caracterizan dos tipos de sitios ácidos ocupados por aluminio.

Lo anterior se refleja en el intercambio de iones H^+ por Na^+ , en este intercambio primero se eliminan los cationes asociados con los sitios débiles, los sitios fuertes son intercambiados solamente cuando no hay más iones sodio unidos a los centros ácidos débiles, es decir, cuando el 30% de el total de iones sodio se ha eliminado.

C A P I T U L O V I I

ADSORCION CON ZEOLITAS

INTRODUCCION:

Actualmente la mayor aplicación que presentan las zeolitas es en procesos de adsorción, no son los adsorbentes más importantes pero sobresalen porque poseen las siguientes propiedades:

- a) Adsorción selectiva de moléculas según sea su volumen molecular.
- b) Adsorción preferencial de moléculas polares.
- c) Superficie altamente hidrofílica.
- d) Variación de sus propiedades mediante intercambio iónico.

Las zeolitas como adsorbentes se usan en procesos de lecho fijo; se colocan en columnas empacadas en procesos de operación continua y para desorber las moléculas de la superficie se aumenta la temperatura, o se disminuye la presión, o se desplaza el adsorbato con otro adsorbato, o se combinan los métodos anteriores.

En la práctica las zeolitas se deben de utilizar de tamaño razonable para evitar excesiva caída de presión, para ésto comercialmente se han desarrollado conglomerados esféricos o pastillas generalmente conformadas con un aglutinador inerte, éstas variedades poseen aproximadamente 95% en peso de la zeolita.

Las propiedades que se consideran importantes para que las zeolitas sean aplicadas a operaciones de lecho fijo son:

- a) Capacidad de adsorción y selectividad.
- b) Velocidad de adsorción-desorción.
- c) Resistencias físicas y de trituración.
- d) Baja actividad catalítica.
- e) Estabilidad térmica e hidrotérmica.
- f) Estabilidad química.
- g) Tamaño y forma de partícula.

Factores energéticos y efectos estructurales presentes en la adsorción sobre zeolitas.

Barrer ha definido las variables energéticas que contribuyen al enlace físico en los sistemas zeolíticos y las interacciones que junto con la geometría de poro determinan la selectividad en la adsorción.

Las variables energéticas son:

- (1) Energía de dispersión (ϕ_D)
- (2) Energía de repulsión (ϕ_R)
- (3) Energía de polarización (ϕ_P)
- (4) Energía campo-dipolo (ϕ_{Fu})
- (5) Energía del gradiente de campo-cuadrípolo (ϕ_{FQ})
- (6) Energía de dipolo-dipolo (ϕ_{UU})
- (7) Energía del dipolo-cuadrípolo (ϕ_{UQ})
- (8) Energía del cuadrípolo-cuadrípolo (ϕ_{QQ})

Las variables 1 y 2 se encuentran universalmente en los sistemas de adsorción y la suma aproximada de las energías de dispersión para todas las interacciones atómicas aseguran la adsorción a bajas temperaturas de grandes moléculas aún de n-parafinas. Cuando un adsorbente está formado por iones positivos y negativos (como una zeolita) existen campos electrostáticos locales F , que polarizan el adsorbato, de polarizabilidad α , de tal manera que $\chi_p = -1/2 \alpha F^2$, el signo negativo implica un proceso exotérmico, estos efectos están en función de las distorsiones de las nubes electrónicas en algunos sistemas electrónicos ψ . Los factores electrostáticos 4 y 5 son por lo menos tan importantes como la suma de las fuerzas de dispersión, repulsión y polarización en las zeolitas, entonces el campo local F interactúa con moléculas que poseen momentos dipolos permanentes tales como NH_3 o H_2O , esto es: $\chi_{Fu} = -\frac{F \cdot \mu \cos \theta}{r^3}$, donde μ es un punto dipolar con su eje orientado un ángulo θ a la dirección del campo local. Análogamente los gradientes de campo F (asociados con la estructura aniónica y a los cationes) interactúan fuertemente con moléculas que poseen momentos cuadrupolares permanentes, es decir con N_2 , CO y CO_2 . Los factores 7 y 8 son normalmente pequeños.

En un sistema zeolita-adsorbato existe un sin número de colisiones cinéticas sobre la superficie externa del adsorbente la variedad y proporciones de adsorbato que penetran en los poros están controladas por las dimensiones de las ventanas de las cavidades. Con el nombre de "efectos de tamiz molecular" son conocidos los factores físicos que impiden la adsorción en las zeolitas, a saber:

- Efectos estructurales: (i) dimensiones de los anillos
 - (ii) forma de los anillos
 - (iii) efecto del catión
 - (iv) relación Si/Al
 - (v) efecto de solvatación
- Efectos de la estructura del adsorbato:
 - (i) efectos de las dimensiones moleculares
 - (ii) polaridad del adsorbato
- Efecto de la temperatura.

A continuación se describen todos y cada uno de estos efectos:

- Efectos estructurales:

(i) Dimensiones de los anillos. Se conocen zeolitas que poseen anillos de oxígeno con 4, 5, 6, 8, 10 y 12 miembros en su enrejado. No obstante algunas moléculas pequeñas no logran atravesar los anillos, por ejemplo el H_2O y el NH_3 no lo logran hacer en los anillos de 6 miembros de la sodalita-Na para lo cual es necesaria una cantidad apreciable de energía de activación. La penetración aumenta con el aumento del tamaño de los anillos de oxígeno.

(ii) Forma del anillo. La complejidad de los anillos, hace que algunos que contienen el mismo número de átomos no sean equivalentes en tamaño, por ejemplo las zeolitas Linde A, ZK-5, chabasita, erionita y algunos miembros más del grupo chabasita tienen ventanas de anillos de 3 oxígenos, pero las dimensiones libres de sus orificios varían con el grado de no planaridad. Los aluminosilicatos sintéticos puros como lo pueden ser las zeolitas Linde A y ZK-5 poseen ventanas de anillos planos de 3

oxígenos las cuales admiten libremente n-parafinas. La distorsión del anillo reduce considerablemente la velocidad de difusión, en la erionita y en algunas otras más. Las estructuras con anillos de 8 pueden ejercer un amplio rango de tamizado molecular basado en la distorsión por sí sola.

(iii) Efecto del catión. Efectos importantes en el tamaño y forma de la entrada de los poros son causados por el número, tamaño, valencia y localización de los cationes en el enrejado de la zeolita. Este efecto se observa en la zeolita A cuando sus cationes Na^+ son intercambiados del 30 al 40% por cationes Ca^{2+} , el resultado que se obtiene es el aumento al diámetro efectivo de casi 4.0\AA a aproximadamente 5.0\AA . La presencia de ciertos cationes en las zeolitas alteran los coeficientes de difusión, por ejemplo con hidrocarburos ligeros son 50% más bajos en la mordenita-H que en la mordenita-Na.

Barrer ha sugerido que las velocidades de adsorción pueden esperarse que disminuyan con el aumento de la densidad del catión.

(iv) Relación Si/Al. Los enlaces Si-O son más cortos que los Al-O y por tanto el tamaño de un anillo dado puede disminuir ligeramente con el alto contenido de silicio. También cada unidad AlO_4^- del enrejado esta asociada como una unidad de carga negativa y la parte positiva al catión asociado, el aumento de la densidad de carga es el resultado de la disminución de la relación Si/Al, esto repercute en la disminución de la velocidad de adsorción de moléculas orgánicas polares como lo son los ácidos carboxílicos.

(v) Efecto de solvatación. Es bien conocido el hecho de que la estructura de los aluminosilicatos no es totalmente rígida, las distorsiones del enrejado y los cambios de las posiciones en los cationes están acompañados por los procesos de hidratación-deshidratación, de esta manera el tiempo y la temperatura de activación son variables que influyen en las velocidades de adsorción de ciertos sustratos. La adición controlada de modificadores polares que son fuertemente adsorbidos y relativamente inmóviles a la temperatura de adsorción pueden actuar como barreras adicionales en sistemas porosos. La adición de pequeñas cantidades de H_2O , NH_3 o CH_3NH_2 a las zeolitas tipo chabazita y mordenita hacen variar los coeficientes de difusión del etano y otros gases un factor de 10^3 a 10^4 .

- Efectos de la estructura del sorbato

(i¹) Efectos de las dimensiones moleculares. La entrada de un sorbato a los poros de la zeolita depende de sus dimensiones, por ejemplo en una forma catiónica dada de la mordenita o chabazita los coeficientes de difusión experimentales (D_E) para algunos gases de bajo peso molecular disminuyen con el aumento del diámetro del sorbato.

Se ha observado que las velocidades de adsorción varían inversamente con el peso molecular del adsorbato o con el número de átomos de carbón en cadena lineal en hidrocarburos.

Es importante recordar que las moléculas poseen energía de traslación, rotación y vibración y se adaptan a cambios conformacionales, en conclusión las moléculas no son estrictamente esferas rígidas, Breck ha reportado que moléculas con diámetros de aproximadamente 0.5\AA mayores que el diámetro de poro pueden in-

troducirce en las cavidades internas de la zeolita, no obstante que las dimensiones de las moléculas se aproximan al diámetro del poro las interacciones entre el sorbato y la entrada a él resultan ser marcadamente importantes y por ende la energía de activación de difusión debe aumentarse y cambios mínimos en la estructura molecular se reflejan en la disminución de la velocidad de difusión. Las dificultades de penetración se deben expresar como un incremento en la barrera de energía E , en la ecuación de Arrhenius para el coeficiente de difusión, $D_T = D_0 \exp \dots (-E/RT)$, no es sorprendente que se encuentren altos valores negativos de la entropía de activación y como consecuencia el término de entropía aparecería en el coeficiente preexponencial D_0 . Frabetti ha observado un proceso de difusión activada en el cual interviene la mordanita-Na, en este proceso las energías de activación para la difusión de metano y etano en el rango de 25-143° fueron de 1.7 y 1.9 kcal/mol, respectivamente.

(ii¹) Polaridad del adsorbato. El factor estérico y el peso molecular no son los únicos factores en el tamizado molecular, otro factor es la fuerte interacción de moléculas que poseen grupos funcionales polares (por ejemplo: $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$ o polarizables como $\text{C}=\text{C}$, C_6H_5-) con grupos funcionales en la superficie de la zeolita, este efecto es más fácil de observarse si ocurre en la entrada de los poros. Goldstein observó que la inhibición de la adsorción se presenta con ácidos carboxílicos alifáticos, nitrilos y nitro compuestos en las zeolitas que poseen entradas formadas por anillos de 8 miembros, casi en el que las consideraciones estéricas no son el factor determinante. Este efecto también aumenta a medida que la relación Si/Al disminuye (y la densidad de cationes aumenta).

- Efecto de la temperatura.

Las vibraciones térmicas de los átomos de oxígeno de los alrededores de las aberturas y de los cationes en algunas posiciones adyacentes ayudan a no dar una rigidez total del enrejado de la zeolita. A temperaturas de -193°C a 27°C es posible una amplitud vibracional de 0.1 a 0.2 Å, y por sí sola la vibración térmica puede causar variaciones de 0.3 Å en el diámetro del poro. Parece probable que se pueden presentar variaciones más grandes en el tamaño de poro a altas temperaturas durante muchas reacciones catalíticas. En síntesis, las moléculas orgánicas poseen mayor energía cinética, rotacional y vibracional a altas temperaturas y consecuentemente mayor movilidad, mayor velocidad de transformación conformacional y deformabilidad. Después de lo anterior se debe destacar que para que el tamizado molecular sea selectivo en un sistema zeolita-sorbato es conveniente trabajar a temperaturas moderadas.

TEORIAS DE ADSORCION QUE SE APLICAN PARA INTERPRETAR LA
 ADSORCION EN ZEOLITAS

INTRODUCCION:

La cantidad de gas o vapor adsorbido cuando el equilibrio se establece a temperatura y presión constantes esta en función de la estructura física, de la composición química del adsorbente y de las moléculas de gas adsorbidas.

La relación del calor de vaporización y la adsorción de Van Der Waals dice: Para un gas específico y para una unidad de peso de un adsorbente, la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio es una función de la presión final y de la temperatura:

$$a = f(p, T)$$

donde: a = cantidad adsorbida por gramo de adsorbente

p = presión de equilibrio

T = temperatura absoluta

Cuando la presión del gas se varía y la temperatura se mantiene constante, la gráfica de cantidad adsorbida en relación a la presión se le denomina isoterma de adsorción, cuando la presión es constante y la temperatura varía, la gráfica es una isóbara de adsorción y por último la gráfica de la variación de la presión de equilibrio con respecto a la temperatura es la isóster de adsorción.

En la actualidad se han encontrado cinco tipos de isotermas de adsorción de gases; tipo 1, adsorción de oxígeno sobre carbón a -183°C ; tipo 2, nitrógeno sobre fierro a -195°C ; tipo 3, bromo sobre gel de sílice; tipo 4, benceno sobre gel de óxido férrico a 50°C ; tipo 5, vapor de agua sobre carbón a 100°C .

Teoría y ecuación de Langmuir. Langmuir propuso la teoría en la cual se toma en cuenta que las fuerzas que actúan en la adsorción son similares a las involucradas en la reacción química. Desde el punto de vista de la concepción electrónica del átomo, las fuerzas que interactúan en la reacción química ordinaria se deben a desviaciones muy fuertes de los orbitales de los electrones externos en la estructura atómica, que mientras las fuerzas que se presentan en la adsorción producen pequeñas desviaciones. Sí se aplica la fórmula de Langmuir a la adsorción de gases a alta presión existen diferencias entre los valores calculados y los experimentales. Langmuir considera que en la superficie de un cristal existe valencia residual en cada sitio y solo se puede adsorber una molécula, por lo tanto al final la adsorción será en una capa. Langmuir propuso una relación

entre la concentración en la solución y la cantidad adsorbida considerando que se alcanza el equilibrio, cuando las velocidades de adsorción y desorción son iguales, en el caso de gases esto ocurre con las velocidades de condensación y evaporación sobre la superficie.

La ecuación de Langmuir que representa este hecho es:

$$\theta = \frac{KP}{KP + 1} \quad \text{ecuación 1}$$

θ = fracción de sitios ocupados

K = constante que describe la relación de K_a y K_d (constantes de adsorción y desorción, respectivamente).

P = presión parcial del componente por adsorber

La isoterma de adsorción que muestran las zeolitas es del tipo I, y se caracterizan por poseer una ramificación casi horizontal, es importante enfatizar que el modelo en discusión posee las siguientes limitaciones; 1) el gas que se adsorbe es ideal, 2) sólo una monocapa puede adsorberse, 3) la superficie del sólido es energéticamente homogénea, 4) la interacción entre las moléculas adsorbidas es despreciable, 5) las moléculas adsorbidas están localizadas.

Las dos primeras consideraciones son razonables para la adsorción sobre las zeolitas naturales, las consideraciones 3 y 4 generalmente no son aplicables debido a la presencia de impurezas e imperfecciones cristalinas, y la última consideración puede ser aceptable pero se ha logrado demostrar que en ciertos sistemas las moléculas adsorbidas presentan movimiento.

Experimentalmente la ecuación de Langmuir se puede probar rearreglando la ecuación 1 a:

$$\frac{P}{X} = \frac{1}{KX_m} + \frac{P}{X_m}$$

P= Presión

X= gramos adsorbidos / gramo de adsorbato

X_m = cantidad adsorbida a saturación.

La gráfica P/X contra P debe dar una línea recta cuya pendiente es $1/X_m$ y su intercepción es $1/KX_m$, en algunos casos es una curva pero no por esto deja de ser del tipo I

Otro modelo que describe la adsorción en zeolitas es la ecuación de Volmer la cual considera que las moléculas adsorbidas están en movimiento, emplea la ecuación de Van der Waals y en unas ocasiones algunas ecuaciones viriales.

Con respecto a las zeolitas sintéticas uno de los métodos reportados es la teoría de Polanyi la cual da una correlación satisfactoria entre las isotermas experimentales en el rango en donde las propiedades físicas del líquido se conocen.

Si q (expresado en cm^3 a TPN/ gramo de adsorbente) es la cantidad adsorbida, p (gramos/ cm^3) la densidad de la fase adsorbida, V_m (cm^3 a TPN/gramo de adsorbato) el volumen específico de la fase gaseosa, el volumen W (cm^3 /gramo de adsorbente) ocupado por la fase adsorbida se expresa como:

$$W = \frac{q}{P V_m}$$

La teoría de Polanyi establece básicamente la curva θ contra W conocida como curva característica.

La explicación de la curva característica de adsorción propuesta por Polanyi es particular para cuando se trabaja a la temperatura de ebullición del líquido puro, pero cuando esto no sucede es necesario aplicar algunos cambios los cuales se describen a continuación.

En este punto es importante recordar que la teoría de Polanyi tiene como principio la teoría de el volumen de llenado de los microporos, la cual ha sido desarrollada principalmente para adsorbentes microporosos carbonosos en los cuales en el equilibrio la fuerza que controla es la dispersión. La teoría esta basada en la invariencia de la temperatura de la curva característica la cual expresa la distribución del grado de llenado Θ , con el volumen de adsorción de acuerdo al trabajo diferencial molar de la adsorción, este se determina como la disminución de la energía libre de Gibbs A , ($A = -\Delta G$):

$$A = RT \ln (P_s/P) = 2.303 RT \log (P_s/P) \quad (1)$$

La ecuación de la curva característica de la teoría puede representarse como:

$$\Theta = \exp (-k A^2) = \exp (-(A/E)^2) \quad (2)$$

En la igualdad anterior $\Theta = a/a_0$.

a es la adsorción a una temperatura T a la presión P de equilibrio y a_0 es el valor límite de adsorción que corresponde al volumen total de el espacio de adsorción V_0 o al volumen de microporo, k o E son los parámetros de la función de distribución ($E = 1/\sqrt{k}$). La adsorción límite a_0 depende de la tempera-

tura como resultado de la expansión térmica de la sustancia adsorbida:

$$a_0 = W_0 + p \quad (3)$$

p es la densidad de la sustancia adsorbida (la densidad de el líquido en fase vapor que rodea al adsorbente a la temperatura de ebullición, constante b en la ecuación de Van der Waals que se estima a partir de la temperatura y presión críticas).

Si en la ecuación (2), se expresa A como en la ecuación (1) y θ se sustituye por a/a_0 se obtiene la ecuación de la isoterma de adsorción a la temperatura T .

La aplicación de la teoría del volumen de llenado de poro a la adsorción de gases y vapores sobre zeolitas ha sido demostrada experimentalmente en un gran rango de temperatura y presión en diferentes tipos de zeolitas.

El rasgo característico de las zeolitas deshidratadas como adsorbentes radica en la presencia de cationes en sus huecos (microporos), éstos cationes compensan el exceso de cargas negativas de los esqueletos silicoaluminatos. Los cationes forman en los microporos de las zeolitas centros para la adsorción de moléculas de densidad electrónica no uniforme. Estas interacciones las cuales son llamadas convencionalmente interacciones electrostáticas se combinan con interacciones de dispersión y causan un aumento considerable en la energía de adsorción, esto da como resultado que las isotermas de adsorción de vapores sobre zeolitas por lo general posean una gran pendiente en las regiones iniciales en comparación con las isotermas de los carbones activados.

La cantidad de cationes Na^+ en los cristales de las zeolitas deshidratadas va desde NaA ($\text{Si}/\text{Al} = 2$) a NaY ($\text{Si}/\text{Al} = 5$) de 7.2 a 4.2 mmoles/gramo, si se incluyen los cationes de las posiciones S_I cercanos a los puentes de oxígeno de los anillos de seis miembros los cuales son inaccesibles a las moléculas de adsorbente, la cantidad de cationes en los grandes huecos de la zeolita es de aproximadamente 4.7 mmol/gramo, de esta cantidad 2.4 mmol/gramo se localizan en las ventanas de los anillos de 6 miembros del cubo octaedro y 2.3 mmol/gramo no están localizados. No es claro todavía si los cationes no localizados en los grandes huecos puedan ser centros de adsorción. Por lo tanto la cantidad de centros activos en la zeolita NaX es como mínimo 2.4 mmol/gramo.

El valor máximo de adsorción (a_0) y el número promedio (N) de moléculas por poro grande de la zeolita depende del tamaño de las moléculas adsorbidas.

No.	SUSTANCIA	TEMP., °K	a_0 , mmol/gramo	N
1	AGUA	293	20.26	33.4
2	OXIGENO	90	10.72	18.0
3	ARGON	90	10.26	17.0
4	NITROGENO	77	9.71	16.5
5	BENCENO	293	3.30	5.5
6	n-PENTANO	293	2.56	4.2
7	CICLOHEXANO	293	2.32	3.8

 TABLA VII.1 Valores de a_0 y N para varias moléculas.

Analizando la tabla VII.I para moléculas pequeñas (sustancias 1 a 4) el número máximo de moléculas adsorbidas excede considerablemente al número de centros de adsorción de la zeolita. Para moléculas grandes (sustancias 5 a 7) el número máximo de moléculas adsorbidas es aproximado al número de centros de adsorción. Por lo tanto dos casos límites son típicos para la adsorción en zeolitas, el primer caso corresponde a la adsorción de moléculas relativamente más grandes (con respecto a el tamaño de los huecos de la zeolita en estudio) lo cual se determina en buen grado por la interacción de las moléculas adsorbidas con los centros de adsorción de la zeolita aún para el llenado máximo de sus huecos.

En el segundo caso, después que son ocupados los centros de adsorción, pueda permanecer un espacio libre en los huecos de la zeolita para la adsorción subsecuente como resultado de la manifestación de las fuerzas de dispersión (interacción adsorbente-adsorbente) y las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas (interacción adsorbato-adsorbato).

El análisis de muchas isotermas sobre las zeolitas de varios vapores de moléculas relativamente grandes ha demostrado que las curvas características se pueden expresar con una ecuación del tipo;

$$\theta = \exp \left[-(A/E)^n \right] \quad (4)$$

donde $3 \leq n \leq 6$

En la mayoría de los casos la ecuación (4) describe satisfactoriamente los datos experimentales con θ (función de distribución del grado de llenado) desde 0.1 a 1. La ecuación (4) es la ecuación de distribución de Weibull, independientemente del orden de la ecuación, las curvas que expresa tienen dos puntos en común, uno corresponde a la adsorción má-

monóxido de carbono, etc. Experimentalmente los valores de n son enteros de 3 a 6. Con grandes moléculas poliatómicas, ningún espacio de adsorción persiste en los huecos de la zeolita durante la adsorción final bajo el efecto de fuerzas de dispersión, para esto la ecuación (7) conserva sólo el segundo término y a_{on} se expresa por la ecuación (9). Una forma de determinar el número de centros de adsorción a_{on} de la zeolita es a partir de la isoterma de adsorción de agua a 300°C , a esta temperatura la contribución del primer término de la ecuación (7) al valor de adsorción total en la región inicial de la isoterma es muy pequeña. Para la zeolita NaX, por ejemplo, primero se estima el número promedio de centros de adsorción por medio de la cantidad de cationes de la zeolita, la cual es aproximadamente 3.5 mmol/gramo o un valor de adsorción de aproximadamente 1.2 mmol/gramo para el punto característico. Con la ecuación $A = RT \ln (p_s/p)$ se encuentra un valor aproximado de $E = A_0$ y con la ecuación (5) se estima el exponente n el cual es casi 4, considerando $n=4$ mediante el método de aproximaciones sucesivas $a_{on} = 2.72$ mmol/gramo, este valor de a_0 se considera como el número de centros de adsorción de la zeolita NaX. La preadsorción de agua para bloquear los centros de adsorción en la zeolita es útil para entender el significado físico de la ecuación (7). En la adsorción de CO_2 sobre cristales deshidratados de la zeolita NaX ($E_2 = 3470$ cal/mol), $n=3$, $a_{o3} = 2.9$ mmol/gramo y $E_3 = 5200$ cal/mol, el segundo término de la ecuación (7) expresa la adsorción en los centros activos, cuya cantidad es de 2.9 mmol/gramo. El agua es adsorbida energíicamente en los centros activos ($n=4$, $E_4 = 9150$ cal/mol), el resultado de la preadsorción es de 3.5 mmol/gramo de vapor de agua sobre la zeolita, esto conduce a que prácticamente todos los centros se bloqueen y el espacio de adsorción de la zeolita se reduzca el 19.5%, la presión de equilibrio de agua preadsorbida a 20°C es del orden de 0.001 torr y no afecta las medidas de la presión

de equilibrio en las adsorciones subsiguientes de CO_2 .

El bloqueo de los centros de adsorción para la adsorción de CO_2 se expresa con el primer término de la ecuación (7) a $E_2 = 3050$ cal/mol, el aumento en la cantidad de agua preadsorbida reduce a E_2 ligeramente. Si se omite la adsorción sobre los cationes la adsorción sobre la zeolita se comportaría como los carbones activos y debería aplicarse la ecuación:

$$\theta = \exp[-kA^2] = \exp[-(A/E)^2]$$

En la ecuación (6) cuando $n = 2$ y $\theta < 0.5$ se describe la adsorción de vapores sobre carbón activo, pero cuando $\theta \sim 0.1$ a 1 el orden resulta ser 3.

En la mayoría de los casos la expresión (4) es aplicable en la descripción de la adsorción de equilibrio particularmente en zeolitas con pequeños huecos-microporos (zeolita L, chabazita, erionita, mordenita) para las cuales en la adsorción de hidrocarburos $n=3$ como regla. El concepto de volumen de llenado de microporos hace posible describir la adsorción de equilibrio en grandes rangos de temperatura y presión (usando f_g en lugar de P_g) con el uso de sólo tres constantes determinadas experimentalmente (a partir de una isoterma de adsorción) W_0 , a y n . La constante n requiere de una estimación tentativa porque se expresa como un entero.

Nota: Para determinar P_g puede utilizarse la expresión:

$$P_g = P_c \exp \left[\gamma (T - T_c) / T \right]$$

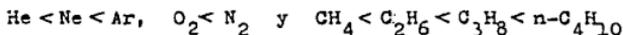
Válida en el rango de P_g desde una atmósfera a P_c (presión crítica).

RESULTADOS DE ADSORCION

El agua contenida en los censles intercristalinos de la zeolita que está presente después de su síntesis o cristalización puede ser extraída sometiendo a las zeolitas a elevadas temperaturas (200 y 300°C) al vacío o con un flujo de gas, las estructuras permanecen intactas y los canales intercristalinos sólo contienen cationes inorgánicos. Las zeolitas sintetizadas con iones de amonio cuaternarios contienen una mínima porción de estos cationes, para realizar la eliminación completa, estos cationes se remueven mediante degradación térmica simple u oxidante con lo que los cationes cuaternarios son reemplazados por protones, permaneciendo la estructura zeolítica intacta.

Los espacios intercristalinos pueden ser llenados con moléculas lo bastante pequeñas para que pueden tener acceso a los canales. Por ejemplo el Ca^{2+} (no el Na^+) en la zeolita A puede adsorber hidrocarburos de cadena lineal pero no hidrocarburos ramificados mayores de 4 átomos de carbono por molécula. Este tipo de adsorción selectiva de las zeolitas en 1932 fué denominado por Mc Bain "tamizado molecular" (4).

L. B. Sand (5) reporta que el orden creciente de afinidad del enrejado canabazita y analcima para gases no polares y vapores es:

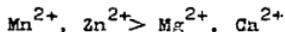


Ongushi (64) experimentó la adsorción de moléculas no polares sobre la zeolita A que pasan a través de las ventanas cuya abertura y profundidad es mayor que el diámetro molecular, y reporta que las curvas de adsorción de moléculas polares y no

polares son diferentes, esta diferencia la atribuye a diferentes mecanismos de tamizado. Ohgushi para el caso de las moléculas no polares denomina a este mecanismo "mecanismo de control directo". Para el caso de la adsorción de moléculas polares es diferente y están presentes otros factores, el potencial experimentado por el catión en el sitio del anillo de 8 miembros se combina con los cationes intercambiados, si el cambio es tal que la curvatura del potencial superficial se reduce, la amplitud de la oscilación del ión o su factor de Debye-Waller aumenta, esto trae consigo un bloqueo incompleto del catión intercambiado con el aumento de la temperatura. Esto implica que moléculas con diámetro ligeramente mayor que la abertura de la ventana pueden ser adsorbidas, la velocidad de adsorción depende de la acción del catión presente en la zeolita, (este fenómeno en años anteriores ha sido mencionado en las zeolitas Na-Ca-A y K-Ca-A), este mecanismo de control de la acción de tamizado es llamado "mecanismo de control indirecto". El cambio mencionado en el potencial es inducido por fuerzas electrostáticas debidas a los cationes y por lo tanto es influenciado además por el dipolo o cuadrupolo de un adsorbato, el mecanismo de control indirecto opera principalmente en la adsorción de moléculas polares, este se presenta por ejemplo en las zeolitas que tienen sus ventanas bloqueadas con K^+ tales como:

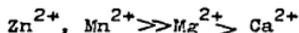
$(K_{12-2x} Mg_x)-A$ con $1.5 < x < 3.5$ y $(K_{12-2x} Mn_y)-A$ con $1.1 < y < 3.0$

Estas zeolitas pueden remover la fosfina contenida en el SiH_4 , de la misma forma lo hace la K-Zn-A, el grado de control indirecto es afectado por el catión divalente y su localización en el siguiente orden:



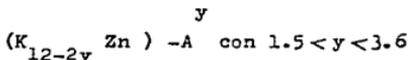
Siguiendo el caso de la adsorción de fosfina para purificar

el SiH_4 . Omgushy determinó que la velocidad de adsorción sobre zeolitas intercambiadas con cationes divalentes sigue el siguiente orden:



y concluyó que la zeolita K-Zn-A con 3.6 cationes divalentes por molécula es el mejor purificador.

El mecanismo de control indirecto se puede aplicar a la separación de otros gases sobre las zeolitas



p.e. la separación de 1-buteno y trans-2 buteno del cis-2-buteno. Las características de adsorción en las zeolitas como se ha mencionado en este capítulo pueden ser alteradas al mover la carga de la estructura, se puede citar como ejemplo la clinoptilolita en la adsorción de CO_2 y criptón, el adsorbente se convierte en más homogéneo energéticamente en forma progresiva en la adsorción de CO_2 como resultado de la alteración de la carga de la zeolita, el criptón se adsorbe en la clinoptilolita des-cationada pero no lo hace en la forma Na^+ .

Las zeolitas intercambiadas con cationes divalentes adsorben físicamente al CO_2 a temperatura ambiente (65, 93); a altas temperaturas ($> 200^\circ\text{C}$) lo adsorben químicamente formando carbonatos estables unidentados los cuales poseen bandas de adsorción infrarroja que dependen de la naturaleza del catión intercambiado. La existencia del CO_2 adsorbido en la zeolita produce efectos deseables en la actividad catalítica, esta actividad de las zeolitas se ve aumentada por la formación de carbonatos

inestables durante el cracking del iso-octano sobre las zeolitas M_2 -H-Y y Ca-H-Y, los carbonatos estables son catalíticamente inactivos, los carbonatos inestables se forman en los grupos OH^- básicos y los carbonatos estables en los átomos de oxígeno de la estructura o en las moléculas de agua de la zeolita parcialmente hidratada. Topchieva en particular experimentó la formación de estructuras carbonatadas en la zeolita Y intercambiada con metales alcalinotérreos y propone que la adsorción de CO_2 para la formación de la estructura carbonatada va a estar determinada por la cantidad de CO_2 adsorbido y las condiciones de pretratamiento de la zeolita, si durante los experimentos catalíticos la presencia de vapor de agua no pueda excluirse existe formación de compuestos de bicarbonatos superficiales en adición a las estructuras carbonatadas.

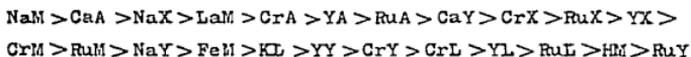
Cougland y McCann (66) estudiaron la adsorción de CO_2 y NH_3 sobre las zeolitas X, Y, A y L intercambiadas con cationes trivalentes (Ru^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). La secuencia de adsorción química del NH_3 a $303^\circ K$ y $40Kmm^{-2}$ es: $La^{3+} > Ru^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$, esta secuencia es la misma para la adsorción del CO_2 , lo cual es un indicio de que los grupos NH_4^+ poseen el mismo efecto que la adsorción física del NH_3 como lo hacían los protones intercambiados en la adsorción de CO_2 ; es decir, inhiben la adsorción de NH_3 en los sitios de las cavidades laterales, el equilibrio de adsorción del CO_2 y NH_3 para las zeolitas intercambiadas con Ru^{3+} no muestran diferencia notable entre el comportamiento del Ru^{3+} interzeolítico y los iones situados en forma similar a otros metales de transición.

La disminución en la energía libre inherente al proceso de adsorción-desorción depende de la cantidad de adsorbato presente en la fase gas, de la temperatura del sistema y de un factor llamado "afinidad" del sorbato hacia el adsorbente, este factor

es cualquier efecto estérico o químico, el cual opera a favor o en contra del proceso de adsorción. Los perfiles de afinidad para la adsorción de CO_2 se representan como la cantidad adsorbida en el equilibrio para las zeolitas X, Y, A, L en la forma Ru^{3+} y el número de cationes trivalentes por molécula, a medida que se aumenta este último disminuye la afinidad del CO_2 , esto mismo ocurre con cationes polivalentes de metales de transición, pero no con cationes divalentes de metales alcalinotérreos.

Estos sistemas poseen el más alto cambio de energía libre, los cationes interzeolíticos tienen una configuración electrónica similar a la de un átomo de gas inerte, los valores menores de ΔG se asocian con cationes interzeolíticos que tienen una capa electrónica exterior sin llenar. Para las zeolitas X y L la afinidad del CO_2 a bajas coberturas es la misma para las tres formas catiónicas: Y^{3+} , Cr^{3+} y Ru^{3+} .

Existe diferencia en términos de energía libre en las zeolitas que contienen protones y las que no; es posible que la secuencia de afinidad dependa de la cobertura. Coughland y McCann (66) publican la siguiente secuencia de afinidad para las moléculas de CO_2 adsorbidas por cavidad a 303°C :



La secuencia varía con el incremento de la relación Si/Al o con la disminución de la densidad catiónica. Para las zeolitas A, X y L las formas catiónicas trivalentes se agrupan juntas en la secuencia y la subsecuencia de estos grupos ($\text{A} > \text{X} > \text{L}$) es la misma para las muestras derivadas de ellas. De la secuencia anterior es notable la posición de la muestra Ru-Y, la cual no cae en el patrón establecido por las muestras A, X, y L, este

es un indicio de que el retención en la zeolita Y no se comporta durante la adsorción de CO_2 en la misma forma que las otras zeolitas, su comportamiento no es claro pero a la vez es notable debido al rango de energía libre en que se localiza aunque queda la duda de que no sea tan importante como a simple vista lo es.

La secuencia de afinidad a 303°K en el rango completo de cobertura es: $\text{LaM} \gg \text{CrNH}_4\text{M} > \text{RuNH}_4\text{M} > \text{FeNH}_4\text{M}$. La secuencia a la temperatura de 393°K se modifica a: $\text{LaM} \gg \text{RuNH}_4\text{M} > \text{FeNH}_4\text{M} > \text{CrNH}_4\text{M}$.

Esto indica que puede existir una dependencia significativa con la temperatura en la energía de adsorción para una o más de estas muestras.

Como conclusión establecen que los iones M^{3+} no son sitios de adsorción específicos y en todo caso que lo sean la interacción catión-adsorbato no es un factor en el cambio de energía libre en estos sistemas, es bueno recalcar que el cambio en la energía libre en el sistema gas/zeolita ocasionado por la presencia de H^+ o NH_4^+ se debe a la disminución en la capacidad de adsorción. La mayor contribución a la energía de interacción de una molécula de CO_2 con una zeolita es una interacción cuadrupolar, mientras en el caso del NH_3 la interacción dominante es la dipolar, esto conduce a distinguir que el dipolo permanente de la molécula NH_3 interactúa con el campo electrostático de la zeolita, el momento cuadrupolo del CO_2 interactúa con el gradiente de ese campo y la molécula de NH_3 experimenta campos electrostáticos similares en todas las muestras, mientras que para la molécula de CO_2 existen grandes diferencias en el cambio

de estos campos.

La coadsorción de CO_2 y vapor de agua sobre tamices moleculares de un flujo de gases se aplica en la purificación de aire con propósitos de separación, en el mantenimiento de sistemas ambientales (naves espaciales), es también un proceso potencial en la purificación del helio refrigerante en reactores nucleares de alta temperatura enriados con gas. Normalmente los resultados de la adsorción de adsorbatos binarios en sistema de lecho fijo muestran el desplazamiento del componente adsorbido menos fuerte. Las características de tales sistemas han sido predecidos usando un modelo semiempírico de la adsorción bajo condiciones constantes, en el caso del CO_2 y del vapor de agua la isoterma obedece la isoterma binaria de Langmuir. La adsorción del CO_2 de un flujo de helio, sobre tamices moleculares del tipo 4A a 25°C no registra un perfil de concentración constante y la difusión en los macroporos es el principal mecanismo controlante.

Carter (67) desarrolló una técnica experimental en la que mantuvo prácticamente una temperatura constante, logrando alcanzar el equilibrio y obteniendo datos de velocidad en lechos fijos a pequeña escala, con esto estudió la adsorción simultánea de CO_2 y agua en un flujo de helio sobre tamices moleculares del tipo 4A. Carter apoyándose en la consideración de que existe una interacción importante entre los adsorbatos binarios en el equilibrio en la isoterma binaria de Langmuir simplificada predice el comportamiento de los adsorbatos por separado y juntos en el sistema: H_2O (vapor) - CO_2 - 4A, especialmente en un lecho fijo Carter localizó 4 zonas en función de su longitud, en las dos primeras existe concentración de los dos adsorbatos, en

las zonas 3 y 4 solamente el adsorbato presente es el más débil (en el caso del CO_2) con lo cual inicialmente se adsorben las especies que lo son más fuertemente.

Durante la adsorción transiente de SO_2 y CO_2 en la clinoptilolita y mordenita naturales (5) se reporta que el CO_2 adsorbido es completamente desplazado por el SO_2 , en experimentos para remover el SO_2 de aire contaminado se encontró que la clinoptilolita adsorbe de 4 a 5% a 120°C y la desorción se efectúa a 350°C .

El uso de métodos volumétricos, infrarrojos y de espectroscopia de masa permitió a Hermann Bayer (68) reportar que las mordenitas plata son capaces de adsorber químicamente hidrógeno y monóxido de carbono. Por otro lado el monóxido de carbono es retenido fuertemente en los metales de transición presentes en las zeolitas. Normalmente los cationes plata y cobre intercambiados en la zeolita son titulados mediante la adsorción de CO , los cationes que principalmente efectúan la adsorción son los que están ubicados en la gran cavidad por que se presume que las moléculas de CO no pasan a través de los anillos de 6 miembros de las rejas sodalita, lo anterior no es exclusivo para la mordenita-plata sino que también se aplica a la zeolita Ag-NaA.

Las isotermas de adsorción del nitrógeno y oxígeno son casi idénticas y reversibles para las muestras Ag-Zeolon_{7.6} - 100 y Na-Zeolon_{7.6} (7.6 relación Si/Al y 100 es el porcentaje de intercambio de Na) lo cual excluye la existencia de cualquier interacción específica de estas moléculas con los cationes Ag^+ . Para el CO y el H_2 el comportamiento es totalmente diferente, la presencia de cationes plata aumenta considerablemente la capacidad de adsorción de la mordenita para estas moléculas.

Bajo las condiciones experimentales empleadas por Beyer la adsorción de hidrógeno es casi cero sobre la mordenita-Na, para el CO sobre la misma mordenita es completamente reversible, por lo que la presencia de cationes Ag^+ indican la interacción específica con el CO o H_2 . La proporción de CO adsorbido químicamente a los Ag^+ de la mordenita es de 0.56; esto es, el 56% de los cationes Ag^+ son accesibles a la interacción con el CO, por lo que los cationes localizados en las bolsas laterales de la estructura no están disponibles para esta interacción, estos argumentos constituyen la base para afirmar que los cationes Ag^+ localizados en los grandes poros de la mordenita son centros para la fuerte adsorción del CO. La adsorción del CO, es afectada por el nivel de intercambio de sodio en la mordenita existiendo incremento semilineal en la cantidad adsorbida con el aumento en el contenido de Ag^+ y la fracción de cationes expuestos disminuye de 0.72 a 0.55 a un intercambio de 95%. La relación Si/Al también influencia la adsorción de CO, la relación CO/ Ag^+ aumenta con el grado de desaluminación, en las zeolitas altamente deficientes en aluminio la proporción de iones Ag^+ accesibles es alta (80%), esto puede atribuirse a que la desaluminación abre gradualmente las bolsas laterales de la estructura permitiendo la entrada de las moléculas de CO.

Cuando el hidrógeno se pone en contacto con la mordenita-plata, una cantidad es casi inmediatamente adsorbida, mientras otra cantidad lo es más lentamente, la adsorción de hidrógeno requiere de la presencia de iones plata, el proceso rápido necesita cationes Ag^+ en sitios expuestos, el proceso más lento es debido a la difusión del hidrógeno a los cationes Ag^+ en sitios escondidos o poco accesibles de la estructura.

La relación de moléculas de hidrógeno adsorbidas químicamente con el número de cationes Ag^+ disponibles es de 1:4 y de 1:3.3 a los cationes expuestos y los poco accesibles, respectivamente. Esto muestra que en ambas partes de la estructura sólo una pequeña parte de los cationes están en posición de adsorber químicamente al hidrógeno, esto es contrario a la adsorción química del CO en la que los cationes expuestos son los que la realizan.

Beyer experimento también la adsorción química competitiva en la que el hidrógeno y el CO son reemplazados por agua, una molécula de hidrógeno fue reemplazada por cuatro moléculas de agua a temperatura ambiente y casi 4 de CO pueden reemplazar una de hidrógeno, casi el 65% de los iones plata expuestos se coordinan con una molécula de CO y los Ag^+ sobrantes adsorben químicamente el H_2 , se considera que el hidrógeno es adsorbido en forma fuertemente polarizada entre los iones Ag^+ en los sitios I cercanos a el enrejado de oxígenos, los requerimientos geométricos para que ocurra esto parece ser que sólo son cubiertos por la combinación de la estructura mordenita y los iones plata.

En la hidrogenación del CO el rutenio muestra ser no solo uno de los mejores catalizadores, sino que es el mejor, una variable que puede afectar su actividad es el tipo de soporte. Goodwin (69) en base a esto estudió mediante espectroscopia infrarroja la adsorción del CO sobre la zeolita NaY intercambiada con Ru^{3+} . Después de la adsorción en el espectro infrarrojo detectó tres especies formadas sobre la zeolita RuY las cuales son referidas a tres clases de átomos de Ru; el primero esta altamente disperso (probablemente en forma atómica), el segundo

existe en una agrupación de átomos Ru los que son capaces de formar agrupaciones carbonil con el CO y la tercera probablemente existe sobre la superficie de partículas metálicas Ru con diámetro de 1.0 mm o más. El hecho de la existencia de tres tipos de cationes ha sido reportado en la literatura y se relaciona con los cationes Ni^{2+} en la zeolita NiY, localizados en centros cristalográficos, en pequeñas agrupaciones metálicas y en partículas externas de 2.0 a 5.0 mm. De tal forma los catalizadores RuY notablemente contienen sitios Ru que no se encuentran normalmente en los compuestos Al_2O_3Ru y SiO_2Ru .

Huang (75) estudió la adsorción y desorción de amoníaco en las zeolitas Cu(II)Y, encontró que esta zeolita retiene mucho mayor cantidad de amoníaco que las zeolitas NaY, CaY y Y-desca-tionada, causada probablemente a la formación de complejos Cu(II)-amina principalmente en la forma $Cu(NH_3)_4^{2+}$, con estudios de desorción determinó que las zeolitas Y-desca-tionada y Cu-Y poseen sitios de adsorción más fuertes que otras formas catiónicas.

En la adsorción de monóxido de carbono sobre las zeolitas Cu-Y a alto o bajo nivel de intercambio, los iones Cu^{2+} están expuestos en número poco significativo. Los estudios de difracción de rayos X de Gallezot indican que los iones Cu^{2+} se localizan en los sitios S_I . en las cavidades sodalita, en cambio aproximadamente el 25% de los iones Ca^{2+} intercambiados en la zeolita Ca-Y (77%) interactúan con el CO, los iones calcio preferencialmente ocupan los sitios I localizados en los prismas hexagonales, los restantes están en los sitios II, por lo que los iones calcio en los sitios I adsorben específicamente una molécula de CO.

Durante la adsorción de amoníaco este empuja los iones Cu^{2+} fuera de las pequeñas cavidades, de esta forma se producen los

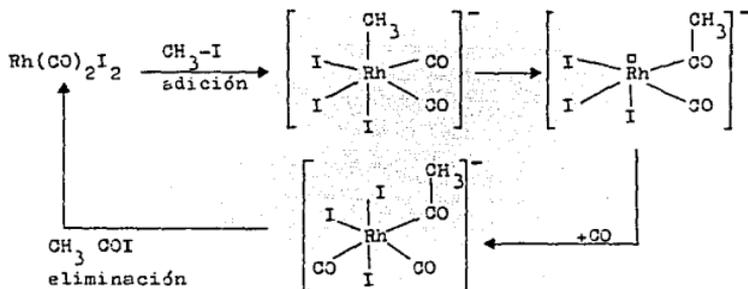
complejos Cu(II)-amina en las grandes cavidades, la migración de los iones Cu^{2+} ocurre durante la adsorción del amoníaco sobre la zeolita Cu- Y a bajo y alto nivel de intercambio.

Las zeolitas Cu(I) y Ag(I) forman complejos en forma similar a los observados en forma homogénea. Por ejemplo, el CO se adsorbe en la zeolita Cu(I)-Y con mayor cantidad y fuerza que sobre las zeolitas que contienen otros cationes como Ca, Zn o Mn. (26)

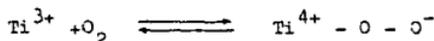
Primet y colaboradores (76) estudiaron la adsorción de CO sobre platino soportado sobre la zeolita NaY mediante espectroscopia infrarroja y encontraron varias bandas vibracionales. Una a 2070 cm^{-1} la cual es causada por la vibración del ν_{CO} del CO adsorbido en forma lineal (Pt-CO), otra a 1850 cm^{-1} asignada a una vibración ν_{CO} del CO unido entre los átomos de platino (Pt₂-CO), la aparición de otra banda a 465 cm^{-1} es atribuida a la vibración del $\nu_{\text{Pt-C}}$ asociada con el CO linealmente adsorbido y una banda a 580 cm^{-1} atribuida a dos causas, posiblemente se deban al modo vibracional del $\delta_{\text{Pt-CO}}$ de pequeñas partículas metálicas o por la vibración del $\nu_{\text{Pt-O}}$, esta especie se forma por la adsorción del oxígeno producido en la disociación del CO.

Primet (77) estudió la interacción del CO y CH_3I cuando son adsorbidos sobre la zeolita NaRh-Y debido a que están involucrados en el paso determinante de la reacción de carbonilación del metanol. Cuando inicialmente la zeolita NaRhY es tratada en atmósfera de oxígeno a 350°C , los cationes ródico presentes en la zeolita están en el estado de oxidación trivalente. La adsorción del CO provoca la reducción del Rh(III) a Rh(I) con la formación de especies Rh(I)-(CO)₂. La interacción de éstas con

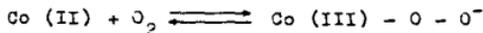
CH_3I produce un incremento en el número de especies Rh(III) causada por la adición oxidante del CH_3I a las especies Rh(I) ; obteniéndose también grupos acetilo, los grupos acetilo inicialmente unidos a los iones Rh(III) migran hacia el soporte zeolita en la presencia de CO esta tiene su origen en la eliminación reductiva del CH_3COI dejando al ioduro de acetilo unido al soporte y a los iones Rh(I) capaces de adsorber químicamente dos moléculas de CO nuevamente, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Ono y colaboradores (22) estudiaron la adsorción de O_2 sobre la zeolita Ti-Y , representada por la siguiente reacción:



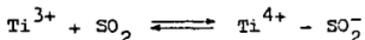
En esta se muestra que el oxígeno se adsorbe en los cationes Ti^{3+} . Reproduciéndose el mismo tipo de formación de cationes superóxidos como en el caso de algunos complejos de cobalto en solución:



Por otro lado, el $\text{Ti}^{4+} - \text{O} - \text{O}^-$ puede ser sucesivamente oxidado al TiO_2 liberándose un electrón, el cual queda atrapado en

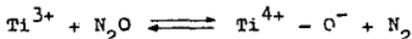
el sólido, este tipo de comportamiento es independiente del número de iones Ti^{3+} por molécula.

La adsorción de SO_2 a $70^\circ C$ durante 30 min. produce especies similares como en el caso de la adsorción de oxígeno, el SO_2 se adsorbe en la Ti-Y y se forma SO_2^- , es decir:



Básicamente en los dos casos expuestos los centros de adsorción son los iones titanio trivalentes.

Existe la posibilidad de la formación de radicales O^- durante la reacción del óxido nítrico con oxígeno sobre la zeolita Ti-Y según la siguiente reacción:



La formación de complejos de metales de transición en las zeolitas ha sido estudiada con profundidad con los complejos del Cu(II) mediante espectroscopia de resonancia de rotación electrónica (E. S. R) estos estudios muestran que las aminas Cu(II) se forman en la gran cavidad de las zeolitas tipo-Y y cuatro moléculas de amoníaco se coordinan a un ión Cu^{2+} cuando el amoníaco se adsorbe a $25^\circ C$. La desorción parcial del amoníaco a $100^\circ C$ cambia la localización y la coordinación de los iones Cu^{2+} , los cuales están rodeados por un amoníaco y tres iones óxido de la estructura zeolita en forma tetrahédrica. Los análisis de difracción de rayos X muestran que los iones Cu^{2+} en las muestras deshidratadas de Cu(II)-Y están localizados dentro de las cavidades.

Esto significa que a altas presiones de vapor de amoníaco

se induce la migración de los iones Cu^{2+} de las pequeñas cavidades a las grandes cavidades durante la formación de los complejos (73) .

La disociación y reducción del NO con complejos de metales de transición condujo al estudio de complejos de nitrosil en las zeolitas. El NO forma un complejo débilmente enlazado con el Cu(I) en las zeolitas Cu(I)-Y . El electrón no apareado se localiza aproximadamente en un 20% sobre el cobre con carácter equivalente $3d_{z^2}$ y $4s$.

El complejo análogo $[\text{Ag(I)NO}]^+$ se ha reportado en la zeolita Ag(I)-Y , donde a alta presión de NO se forma un complejo estable, este complejo es $[\text{Ag(I)}_2\text{NO}]^{2+}$, el NO se localiza en la unidad sodalita entre dos iones plata.

Jermyn (70) estudió los complejos Fe-NO formados en las zeolitas, el NO reaccionó con iones ferrosos de las zeolitas produciendo complejos $[\text{Fe(I)NO}]^{2+}$ de alto y bajo espín, el complejo de alto espín se forma durante la adsorción de NO a bajas presiones, el complejo de alto espín se forma en la zeolita tipo-Y durante la adsorción de NO seguida de un tratamiento al vacío a 25°C , a esta temperatura ambos complejos fueron térmicamente estables y a elevadas temperaturas los complejos de alto espín fueron más estables. Los iones ferrosos estuvieron involucrados en la formación de complejos no importando el nivel de intercambio. El complejo de alto espín fue favorecido en la zeolita tipo Y, mientras que el de bajo espín lo es en la mor-denita.

Kasai (71) reporta la reducción del níquel de estados de oxidación 2^+ a 1^+ en la zeolita tipo-Y durante la adsorción de

óxido nítrico, su enfoque no fue desde el punto de vista de formación de complejos pero da indicios de que el NO es capaz de reducir la cantidad de iones Ni^{2+} en los prismas hexagonales de la zeolita posiblemente a causa de la formación de complejos.

Es lógico que un ión metálico aislado unido a un tamiz molecular se comporta en forma diferente de los iones metálicos o átomos en un óxido metálico ordinario, en el último, los átomos metálicos están localizados y es posible su interacción, mientras que en un tamiz molecular los iones o átomos metálicos están más aislados y tienden a comportarse como sus homólogos homogéneos.

Los tamices moleculares intercambiados con iones metálicos han sido extensamente estudiados, pero no ha sido enfocada la interacción de un ión metálico con agentes quelatantes bidentados, no obstante el hecho que tales sistemas pueden compararse con el caso homogéneo análogo.

Mochida y colaboradores (27) investigaron la adsorción de reactivos quelatantes bidentados tales como la etilendiamina, sus resultados indicaron que los iones cúpricos sobre tamices moleculares tienen afinidad por agentes quelatantes, la afinidad sugiere un nuevo tipo de sitios catalíticamente activos, los cuales tienen un comportamiento muy parecido al compuesto de coordinación, pero están retenidos sobre una superficie rígida.

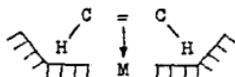
Para demostrar la actividad catalítica de las zeolitas con un quelato Mochida realizó un cracking de peróxido de hidrógeno y concluyó que la actividad catalítica es mejorada por quelata-

ción y la catálisis fuertemente dependerá del tipo de ligando quelatante empleado.

Becila y colaboradores (72) estudiaron la capacidad de adsorción de metanol y etanol en fase líquida de los tamices moleculares del tipo A, encontraron que la variación en la capacidad de adsorción se ve afectada por el nivel de intercambio de sodio por potasio, en la zeolita la cinética de adsorción es limitada por la difusión en régimen transitorio, esta cinética de adsorción es más rápida en fase líquida que en fase gaseosa, los coeficientes de difusión correspondientes del metanol son 10 veces más altos para el líquido que para el vapor.

Becila concluye que los tamices moleculares del tipo A son muy selectivos para la adsorción selectiva del metano, principalmente cuando el porcentaje del potasio intercambiado es igual o mayor del 45%.

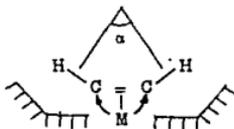
Huang (25) estudió la interacción entre el etileno y la zeolita-Y mediante espectroscopia infrarroja, los cationes Cu(I) y Ag(I) incorporados a la zeolita tienen llenos sus orbitales d y forman complejos de etileno mediante enlaces d_{π} en la presencia de otros cationes tales como Cu(II), Ca(II) y Zn(II) el etileno interactúa por medio de fuerzas de Van der Waals. Al adsorberse el etileno en la superficie por medio de fuerzas de Van der Waals el eje del enlace C=C es paralelo a la superficie como se muestra en la siguiente figura:



Los cuatro átomos de hidrógeno son atraídos hacia la super-

ficie de tal forma que el etileno adsorbido tiene una simetría C_{2v} , el cambio en la simetría y los modos vibracionales se afectan poco.

La situación es diferente si el etileno se adsorbe en un sitio catiónico donde existe un enlace $d_{\pi} - P_{\pi^*}$ como es en el caso del $Cu(I)-Y$ y $Ag(I)-Y$, existiendo una interacción mucho más fuerte del etileno y el catión, sus cuatro átomos de hidrógeno pueden ser empujados lejos del catión como se muestra en la siguiente figura:



Al coincidir los datos de adsorción con los del espectro infrarrojo, indican que el etileno se adsorbe en mayor proporción y con mayor fuerza sobre la $Cu(I)-Y$ que sobre la $Cu(II)-Y$. La diferencia a $25^{\circ}C$ fue del 1.35 mmoles/gramo a 5 torr y alcanza 1.6 mmol/gramo a 80 torr.

Existe mucha similitud entre los complejos de etileno y carbonilo en la zeolita $Cu(I)-Y$, ambos dan fuertes bandas de adsorción infrarroja y también poseen altos calores de adsorción, también en ambos casos la proporción de ligando a metal se aproxima a 1 a $25^{\circ}C$ y a muy bajas presiones.

La distribución de los cationes $Cu(I)$ en la zeolita Y se desconoce, pero posee algunos sitios en los cuales estos cationes están aproximadamente localizados: los sitios S_I en el cen-

tro del prisma hexagonal, los sitios $S_{I'}$, dentro de la cavidad sodalita pero cercanos al prisma hexagonal, los S_{II} en el centro de los anillos de 6 miembros entre una reja sodalita y una gran cavidad, y los sitios $S_{II'}$ cercanos a los S_{II} escondidos en la cavidad sodalita. Los estudios de rayos X del Cu(II) sobre la zeolita-Y, muestran que los iones Cu(II) están distribuidos entre los $S_{I'}$ y S_I preferentemente entre los $S_{I'}$. De los cuatro tipos de sitios los S_{II} y $S_{II'}$ son más accesibles al coordinarse con las moléculas adsorbidas, los cationes Cu(I) en los sitios $S_{I'}$ y S_I están más distantes de la gran cavidad a menos que las moléculas de adsorbato pueden entrar en la cavidad sodalita.

Estos cationes tienen que ser removidos a otros sitios más accesibles para su coordinación, la relocalización de los cationes no sucede en la zeolita cuando están presentes ligandos fuertes (154, 155). Cuando el CO fue adsorbido en la Cu(I)-Y entre 0-100°C y 400°C y con lento enfriamiento hasta 196°C, en los dos procesos el CO entra en las cavidades sodalita, esto es improbable debido a que el CO tiene un diámetro de Van der Waals de 3.12 Å el cual es mayor que la abertura libre de las ventanas hexagonales (2.2 Å). Por otro lado, el proceso de difusión no ocurre en la sodalita sintética o en otras zeolitas-Y aún a temperaturas de 200°C. Por lo tanto, en vista de la fuerte interacción Cu(I)-CO, la forma de la molécula de CO puede ser alterada, esto aunado con el ligero alargamiento vibracional de las ventanas hexagonales a mayores temperaturas, ayuda a que el CO entre las cavidades sodalita (105). En la adsorción de etileno, éstas moléculas son lo bastante grandes para entrar a las cavidades sodalita y se deben localizar en las grandes cavidades, el CO no se adsorbe en el sistema etileno-Cu(I)-Y, los si-

tios de coordinación (S_{II} o S_{II}') seguramente se localizan en sus anillos. Los cationes $Cu(I)$ en los sitios S_I y S_I' tienen que migrar al sitio más cercano S_{II}' (o a un S_{II}) para coordinarse con el etileno, todos los complejos $Cu(I)-C_2H_4$ están cerca de los anillos de seis miembros donde tienen un mínimo de impedimento por parte de los iones óxido, la proporción de etileno a cobre que se localiza es de 1 como en el caso del CO.

La distribución de cationes en la $Ag(I)-Y$, es algo diferente, existen más iones $Ag(I)$ que $Cu(I)$, los prismas hexagonales (S_I) están casi completamente ocupados por cationes Ag_3^+ , los cationes sobrantes están entonces distribuidos en los S_{II} y en otros sitios internos de las cavidades sodalita, en forma diferente al $Cu(I)$ o $Cu(II)$, los cationes $Ag(I)$ en la zeolita Y son inmóviles no importando el alto contenido catiónico, una consecuencia de esto es que una menor cantidad de amoníaco se adsorbe en la $Ag(I)-Y$ que en la $Cu(I)-Y$.

La adsorción de CO en la $Ag-(I)-Y$ es rápida a $25^\circ C$ y no es seguida por un lento proceso de equilibrio como en el caso del $Cu(I)-Y$ (a 100 torr), cuando la proporción de CO es de 0.66, no entra a la cavidad sodalita y no todos los cationes $Ag(I)$ están coordinados con el CO.

En la adsorción de etileno no todos los cationes $Ag(I)$ son accesibles, de los 52 cationes $Ag(I)$ por celda unitaria de zeolita es posible que se ocupen 32 sitios S_{II} , una vez ocupados los 16 sitios S_I , los 20 sobrantes se encuentran localizados en la cavidad sodalita. La adsorción de etileno sobre la $Ag(I)-Y$ a $25^\circ C$ y 40 torr es de 49 moléculas por celda unitaria de zeolita, a 25 torr la cantidad adsorbida aumenta a 56 moléculas, algunas de ellas se adsorben en la superficie zeolítica aún en

la ausencia de interacciones catiónicas específicas, esto mismo ocurre con la zeolita Cu(II)-Y a 25°C y 40 torr en la que casi 14 moléculas fueron retenidas.

De la misma forma que el CO el etileno se coordina con los cationes Ag(I) de todos los sitios S_{II}, la presencia de otros cationes Ag(I) en la cavidad sodalita pueden tener alguna influencia en algunos de estos sitios. Las zeolitas intercambiadas con cationes divalentes generalmente muestran mayor adsorción de moléculas gaseosas que las intercambiadas con cationes univalentes, lo cual probablemente se deba a las interacciones electrostáticas de los cationes divalentes, esto se ejemplifica con el calor isotérmico de adsorción del CO sobre la zeolita Ca-Y intercambiada al 76% que es de 10.2 Kcal/mol, mientras que para la Na-Y es de sólo 5.8 Kcal/mol, en cambio para el etileno el calor es de 9.1 Kcal/mol sobre la Ca-X y 3.6 Kcal/mol sobre la Na-X. La interacción es aún mayor cuando los cationes son capaces de formar enlaces d_π con las moléculas de adsorbato como es en el caso del CO y el etileno sobre las zeolitas Cu(I) y Ag(I).

La interacción de moléculas que poseen electrones π con grupos OH⁻ superficiales da como resultado la formación del enlace de hidrógeno. En estudios infrarrojos las bandas características de los grupos OH⁻ son corridas hacia menores frecuencias y con diferente ancho, el cambio de frecuencia proporciona un método para estimar la fuerza de interacción entre los grupos X-H y una molécula básica adsorbida y se puede utilizar para caracterizar las propiedades ácidas de los grupos OH⁻.

Datka (73) estudió los sitios de adsorción para el benceno y tolueno en las zeolitas NaH-Y y caracterizó la fuerza de los

grupos OH^- zeolíticos con el desplazamiento de frecuencia. La adsorción de moléculas de hidrocarburo en las super cavidades sodalita provoca el desplazamiento de sus electrones y como consecuencia de esto hay un cambio en el momento dipolo derivado del enlace C-H, éstos efectos han sido observados después de la adsorción de benceno sobre la zeolita NaX y sobre la zeolita Y intercambiada con Co^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , La^{2+} y Ce^{2+} .

La adsorción consecutiva de porciones de benceno y tolueno sobre las zeolitas NaH-Y proporciona información de los sitios de adsorción de hidrocarburos aromáticos en las zeolitas. Datzka propone que las moléculas de hidrocarburo aromático adsorbido sobre las zeolitas Na-Y se enlazan a los iones Na^+ produciéndose interacción electrostática entre los electrones y la carga positiva del sodio. La zeolita Na-Y intercambiada al 40% contiene cationes Na^+ y grupos oxhidrilo accesibles para adsorber moléculas, el benceno y el tolueno en igual forma que los alquenos pueden formar enlaces hidrógeno con los grupos OH^- de 3640 cm^{-1} , de acuerdo a sus resultados durante la adsorción de benceno y tolueno, las primeras moléculas adsorbidas no forman enlaces de hidrógeno, siendo los iones Na^+ los sitios probables de adsorción, existe variación en la intensidad de la banda de grupos OH^- (frecuencia de 3640 cm^{-1}) causada probablemente a interacciones del tipo de Van der Waals de éstos grupos (OH^-) con las moléculas de hidrocarburo adsorbidas en el super enrejado zeolítico; es decir, las primeras moléculas adsorbidas de benceno y tolueno se enlazan a los iones Na^+ y las moléculas subsecuentes forman enlaces de hidrógeno con los grupos OH^- de 3640 cm^{-1} . Una situación similar se observa en el caso de la adsorción del benceno y tolueno sobre la zeolita NaH-Y intercambiada un 77%, la cual contiene menor cantidad de iones Na^+ , la formación de

enlaces de hidrógeno se observa a baja concentración de hidrocarburo adsorbido debido a que los sitios Na^+ están ocupados antes de la formación de los enlaces de hidrógeno con los grupos OH^- , y en consecuencia son sitios de adsorción más fuertes para la adsorción de aromáticos.

Datka, Egerton (120) y recientemente Lercher y colaboradores (89) experimentaron la adsorción de piridina sobre la zeolita NaH-Y y postulan que hay grupos OH^- de diferente fuerza, la piridina reacciona primero con los sitios más fuertes, mientras los más débiles permanecen sin reaccionar, de aquí que cuando la zeolita NaH-Y tiene protones en lugar de iones Na^+ existe un efecto de polarización de los grupos OH^- vecinos y como consecuencia se produce incremento en su fuerza ácida.

Donald Hopkins (74) estudió la adsorción de n-hexano y benceno sobre las zeolitas sintéticas tipo faujasita en su forma sodio y desmetalizada a temperaturas entre 170 y 250°C (las temperaturas más usuales para determinar la adsorción son de 20 a 25°C) con el fin de simular condiciones catalíticas. Como resultado de la adsorción de n-hexano sobre las faujasitas-Na y desmetalizadas lo cual probablemente ocurre durante la interacción de enlaces carbono-hidrógeno polares con los oxígenos aniónicos estructurales (no encontró que exista preferencia por sitios específicos de la estructura) y las interacciones adsorbato-adsorbato son importantes a bajas concentraciones sobre la forma sodio y probablemente sobre la forma desmetalizada. La adsorción de benceno sobre Na-Y sigue un patrón similar al del hexano, pero sobre la H-Y y descationada-Y, la adsorción de benceno es más específica, los sitios preferenciales son probablemente los grupos oxhidrilo y los sitios ácidos de Lewis, am-

duce una banda de absorción a 1345 cm^{-1} . A medida que la temperatura se aumenta la banda a 1585 cm^{-1} es más y más intensa, esta banda se asigna a vibraciones estructurales de la formación de coque y es una prueba adecuada para detectar depósitos de material carbonoso sobre superficies catalíticas. La disminución simultánea de la banda de los oxhidrilos a 3640 cm^{-1} y el incremento de la banda de coque a 1585 cm^{-1} en experimentos dinámicos y estáticos dan evidencia de que los grupos oxhidrilo actúan como sitios activos en la formación de coque y son consumidos irreversiblemente. El espectro infrarrojo de coque entre 900 y 700 cm^{-1} muestra la banda de absorción de la vibración de los CH de compuestos aromáticos policíclicos, resultando ser un indicio de que éstos compuestos son precursores de depósitos carbonosos.

Por otro lado el espectro infrarrojo de la zeolita Ca-Y muestra la banda a 3585 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos OH^- de los iones $\text{Ca}(\text{OH})^+$ los cuales no tienen influencia en la formación de coque, la baja afinidad de los grupos OH^- externos (3740 cm^{-1}) tienen cierta relación con sus alrededores, en comparación de los grupos OH^- internos de la estructura faujasita. Durante la formación de grupos OH^- internos, se produce un átomo de aluminio tricoordinado de acuerdo a la siguiente reacción:



El átomo de aluminio deficiente en electrones interactúa con los electrones p del oxígeno de un nuevo grupo OH^- formado y consecuentemente aumenta su afinidad hacia las olefinas, los grupos OH^- externos terminales en el cristal zeolita no se producen por un ataque protónico como se muestra en la ecuación an-

terior, en sus cercanías no existen átomos de aluminio de baja coordinación causados por deslocalización como es el caso de grupos OH^- internos. La actividad de los grupos OH^- externos (3740 cm^{-1}) es más baja que los internos y se consumen sólo a temperaturas tan altas como 773°K , pero no a 625°K .

En la estructura porosa unidimensional de la mordenita pequeñas cantidades de impurezas pueden ejercer enorme efecto en la capacidad y velocidad de adsorción por lo que no es de extrañarse de que se reporten diferentes comportamientos para un mismo sustrato. Paul Eberly Jr. (80) experimentó la adsorción de hidrocarburos sobre la mordenita-H con varias relaciones Si/Al y compara a esta zeolita con gel de sílice amorfa. La gel de sílice amorfa contiene poros de gran variedad de tamaños generalmente mucho mayores que los de la mordenita y los efectos de pared de las moléculas que entran en ellos son de diferente naturaleza a los de la mordenita.

En la tabla VII.2 Eberly deduce que la velocidad de adsorción en la muestra HM (12) es muy baja, su capacidad de adsorción esta encerrada entre paréntesis porque se duda que el equilibrio se alcance después de varias horas de experimentación, con hidrocarburos C_9 muestra marcada preferencia a la parafina normal, las muestras deficientes en aluminio no tienen esta propiedad, las muestras HM (66) y HM(93) adsorben cantidades equivalentes de los dos isómeros, en las mordenitas deficientes en aluminio se alcanza rápidamente la adsorción de equilibrio y es fácil comparar con la desorción. La mordenita HM (93) posee capacidades de adsorción semejantes para el n-hexano y benceno, y para el n-heptano y tolueno.

El comportamiento de la gel de sílice con respecto a la mordenita es diferente, los poros en la gel de sílice no son uniformes y son significativamente más largos que los de la mordenita,

la gel de sílice no tiene alta adsorción a las bajas presiones (ver tabla VII. 2) a 78°F las velocidades de desorción son comparables a las de la muestra HM(93), pero en la gel de sílice es más fácil la desorción, su orden de desorción es: n-neptano n-octano tolueno.

SOLIDO	HIDROCARBURO	TEMPERATURA F	PRESION mm	W mg/g
HM(12)	Tolueno	200	0.77	(0.49)
	n-Octano	200	0.43	(0.29)
	n-Nonano	200	0.41	(0.38)
	2,2-Dimetilheptano	200	0.46	(0.11)
HM(66)	Tolueno	200	0.73	0.31
	n-Nonano	200	0.41	0.29
	2,2-Dimetilheptano	200	0.44	0.31
HM(93)	n-Hexano	200	0.72	0.34
	n-Benceno	200	1.06	0.39
	n-Heptano	200	0.64	0.38
	Tolueno	200	0.77	0.44
	n-Octano	200	0.43	0.37
	n-Nonano	200	0.40	0.41
	2,2-Dimetilheptano	200	0.46	0.43
SiO gel	Tolueno	78	0.73	1.37
	n-Heptano	78	0.61	0.81
		78	1.10	1.02
	n-Octano	78	0.64	1.22
	Tolueno	200	0.96	0.12
		200	1.60	0.18
		200	2.24	0.24
		200	2.87	0.37
		200	3.26	0.33
		200	4.27	0.37
	200	5.15	0.41	

TABLA VII.2. Resultados de adsorción de hidrocarburos

En la separación de mezclas de tolueno-octano, n-heptano-tolueno, benceno-n-heptano, benceno-ciclo-hexano y 1-hexano-benceno, la mordenita deficiente en aluminio no tiene afinidad preferencial por moléculas aromáticas, lo contrario ocurre con la gel de sílice, posiblemente a causa de la existencia de canales laterales en los poros, las moléculas aromáticas planas no pueden interactuar tan fuertemente con la superficie mordenita como se debería de esperar, porque los calores de adsorción para el benceno,

ciclo-hexano y n-heptano son 12.5, 13.5 y 16.0 Kcal/mol respectivamente.

Desde el punto de vista cinético es posible que las moléculas no planas sean capaces de entrar a las bolsas laterales a tal grado que se retarda su movimiento a través de un poro respecto a aromáticos planos, Eberly sugiere que la presencia de las bolsas laterales son las responsables del comportamiento de adsorción a bajas presiones, los hidrocarburos son fácilmente removidos de este compuesto por lo que no existe diferencia en la cantidad de desorción, otro ejemplo de disimilaridad entre la HM(93) y la gel de sílice se encuentra en la separación de la mezcla 1-hexeno/benceno, la gel de sílice preferencialmente adsorbe exclusivamente 1-hexeno.

Sand (5) en su obra dice que en los primeros estudios de adsorción en las mordenitas naturales y sintéticas la abertura efectiva del microporo es de $\sim 4 \text{ \AA}$ y no de 7 \AA como muestran los datos estructurales, más tarde (92), se encontró que el bloqueo parcial de los canales era causado por los cationes calcio y sodio, por lo tanto la adsorción se ve limitada a moléculas más pequeñas que el n-butano (4.9 \AA) mientras los canales principales de la mordenita-H se pueden llenar con moléculas de benceno, ciclohexano y neopentano, con radio crítico de 6.7, 6.6 y 7.1 \AA respectivamente, se ha publicado que en la desaluminación el diámetro efectivo de microporo de la mordenita-H se aumenta y en la zeolita-Y se adsorben moléculas de cumeno y 1, 3, 5, trietilbenceno con diámetros de 7.6 y 8.5 \AA respectivamente.

Las mordenitas también adsorben isoprenoides, por ejemplo, el 2, 6, 10, 14 tetrametil-hexadecano, a partir de mezclas con cíclicos tales como esteranos y triterpanos en aceites de petróleo.

Cuando la zeolita A se intercambia con cationes Co(II) se alojan en las posiciones S_{II} , resisten la reducción y oxidación, estos cationes con N_2O , H_2O , ciclopropano y amoníaco como ligandos adicionales provocan que su espectro cambie hacia una forma definida.

La serie espectroquímica de estos ligandos es:



la cual coincide con la fuerza del ligando.

Las isoterms de adsorción del benceno en fase vapor (153) sobre la zeolita La-X muestra que el aumento a 50% de reemplazamiento de iones sodio conduce a un incremento de la capacidad de adsorción y a menor intercambio disminuye la capacidad de adsorción. La adsorción de vapor de benceno es menor sobre las zeolitas Y-lántano e itrio que en la zeolita Y-Na. La diferencia en las zeolitas X y Y posiblemente es causada por que los iones lántano ocupan posiciones poco accesibles en la zeolita Y.

La Tabla VII.3 muestra las capacidades de adsorción de algunas zeolitas para dos compuestos, el n-hexano y n-octano.

Muestra	Capacidad de adsorción (1) n-hexano	de adsorción (1) n-octano
Faujasita (Na)		
Zeolita A (Co)		
Erionita natural (Na,K)	21	79
Erionita sintética (H)	13	87
Erionita sintética	22	78

(1) milmoles de adsorbato/gramo de zeolita (20 a 30 mallas)

Tabla VII.3. Resultados de adsorción de n-hexano y n-octano

En la tabla VII.3 se aprecia que la capacidad de adsorción de la erionita natural y sintética son semejantes debido a su semejanza estructural. La zeolita A muestra aproximadamente la misma capacidad y velocidad de adsorción para el n-hexano y n-

octano y las velocidades de adsorción son bajas, existe la posibilidad de que las diferencias sean causadas por los cationes K^+ residuales, sin embargo poco cambio muestra el simple intercambio de los cationes Na^+ y K^+ por H^+ , la explicación más probable es la estructura interna de la offretita en el cristal erionita.

N. Y. Chen (11) reporta la isoterma de adsorción del ciclo hexano y agua a 25 C sobre la mordenita desaluminizada, con ambos adsorbatos la forma de las curvas de las isotermas son del tipo II o forma S, la adsorción finita de estos sustratos produce la forma típica de la curva de adsorción característica de las zeolitas, ambas isotermas son cóncavas hacia arriba cuando la relación de presión parcial a presión total es de 0.6, después de este valor empieza la condensación capilar en el interior de los poros de la zeolita. Las zeolitas A o X son diferentes pero sus isotermas de adsorción para el ciclohexano y agua son semejantes como en la mordenita, para esta última la capacidad de adsorción de ciclo hexano disminuye con la desaluminación alcanzando un valor constante de adsorción cuando la relación Si/Al esta entre 45 y 90, la pérdida de capacidad se atribuye a cambios estructurales, por ejemplo a la contracción estructural.

Kerr (4) reporta que las zeolitas X y Y en su forma sodio pueden adsorber 13g de ciclo hexano y casi 30g de agua por cada 100g de muestra anhidra. Estos valores indican que los espacios intercrystalinos estan completamente llenos con agua (a su densidad normal de líquido) y el ciclohexano (líquido) solamente llena los grandes espacios. Kerr en otros trabajos experimentando con la zeolita-beta encontró que la cantidad de agua adsorbida no es mayor que la cantidad de ciclohexano la explicación que da a este hecho es que la zeolita-beta tiene una alta relación Si/Al dándole un carácter hidrofóbico.

Las zeolitas X y Y tienen las mayores aberturas porosas de todas las zeolitas (106) y son capaces de adsorber moléculas muy

grandes tales como tri-n-butyl amina, la zeolita ZSM-5 muestra propiedades de adsorción altamente selectivas, la forma hidrógeno de esta zeolita adsorbe p-xileno aproximadamente 1000 veces más rápido que el orto o meta-xileno.

Block y Zei (81) compararon el campo de ionización sobre platino y la desorción térmica de iones carbonio de la superficie de la zeolita CaY, por otro lado las superficies de platino adsorben químicamente hidrocarburos en forma no iónica mientras que la zeolita forma iones carbonio. La desorción térmica con campos eléctricos externos bajos ha sido reportada con iones carbonio estables de trifenil metilo (producidos por la disociación del Ph_3CX). La desorción iónica experimentada sobre la zeolita Ca-Y ocurrió en el orden $\text{X}=\text{Br} > \text{X}=\text{Cl} > \text{X}=\text{OH}$, ningún ión pudo ser obtenido con $\text{X}=\text{H}$ y $\text{X}=\text{COCH}$ arriba de 800°K , sobre la superficie de platino fueron necesarios campos electrostáticos altos para desorber los iones.

La desorción térmica (I) y la desorción de campo (II) difieren en los siguientes principios.

1.- En la clase de iones formados: en (I) los iones carbonio de la superficie zeolita, en (II) la desorción de moléculas derivadas del compuesto adsorbido sobre la superficie del platino.

2.- En la dependencia de la temperatura de la corriente iónica: En (I) es una función positiva de la temperatura siendo necesario un mínimo de temperatura, en (II) no existe temperatura mínima y han sido observados coeficientes negativos de temperatura.

3.- En la dependencia del campo de la corriente iónica: En (I) bajos campos fueron suficientes (del orden de $\ll 10^5$ volts/cm) en (II) se necesita mayor intensidad del campo del orden de $> 10^7$ volts/cm.

Los sistemas reactivos (caso del Ph_3CX sobre las superficies zeolitas) forman compuestos iónicos superficiales sin campos externos, los iones son desorbidos térmicamente o con la ayuda de campos externos (efecto de Schottky) de esta manera el campo de ionización puede promoverse por interacción química, de la misma forma que la superficie de ionización reactiva se promueve mediante la interacción de campos externos.

Block y Zei establecen que el campo de ionización por un lado y la superficie reactiva de ionización por el otro son dos mecanismos para la desorción iónica de características comunes. El campo de ionización de una molécula de gas sin interacción química superficial (es decir, el campo de ionización de moléculas de gases raros) necesita campos externos extremadamente altos para terminar la transición electrónica.

C A P I T U L O V I I I

DIFUSION EN ZEOLITAS

Un gran número de criterios se han publicado haciendo posible estimar si sí o si no una partícula simple de catalizador o un lecho de un reactor empacado esta siendo estudiado bajo circunstancias esencialmente ideales. Para hacer esto se estiman valores de difusividad en poros, conductividad térmica, dispersión axial, coeficientes de masa y calor, naturaleza de la cinética y otros parámetros.

Los criterios más útiles que se aplican en el laboratorio y a nivel de planta piloto describen tres clases de gradientes de concentración, temperatura o ambos, estos son:

- I Intrapartícula (dentro de la partícula de catalizador)
- II Intrafase (entre el fluido y la partícula)
- III Del reactor (radial y axial)

Estos gradientes pueden interactuar entre sí en una forma compleja, pero no se podrían entender y/o estudiar si no se determina o estima la difusión y la conductividad térmica en un catalizador poroso o de un lecho de partículas. En esta sección describimos la difusión, en una partícula porosa se le conoce como difusividad efectiva que se define como:

$$N = \text{Deff} \frac{dc}{dx} \quad (\text{primera Ley de Fick})$$

En catálisis heterogénea se presenta la difusión ordinaria y la difusión de Knudsen. Gran cantidad de datos con respecto a la difusión ordinaria, D_{12} , de mezclas binarias se han publicado en la literatura y se pueden calcular en forma muy aproxima-

mada. Para presiones altas, arriba de 20 atmósferas D_{12} es inversamente proporcional a la presión de tal manera que los valores de difusión se calculan con el producto de D_{12} y P (donde D_{12} es en cm/seg y P en atmósferas). D_{12} aumenta con la temperatura y es proporcional a T^n donde n esta entre 1.5 y 2. Para moléculas moderadamente pequeñas del tipo que se encuentran en las reacciones catalíticas $D_{12}P$ es cerca de 0.1 cm²/seg-atm a la temperatura ambiente.

La difusión ordinaria es fácil de estimar con la fórmula de Chapman-Enskog que es aplicable a temperatura y presiones moderadas. La ecuación es:

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P_T \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

D_{AB} = difusividad del fluido, cm²/seg.

T = temperatura, °K

M_A, M_B = pesos moleculares de los gases A y B

P_T = presión total de la mezcla gaseosa, atm.

$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$ = Constantes de la función de energía potencial de Leonard-Jones para el par molecular AB.

Ω_{AB} = integral de colisión, debe ser la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas y es una función de $K_B T_B / \epsilon_{AB}$ para gases reales (K_B = constante de Boltzman).

Si la función de energía potencial de Leonard-Jones se utiliza, la ecuación es estrictamente válida solamente para gases no polares. Las constantes de Leonard-Jones para el par molecular AB se estiman de las constantes de los pares AA y BB:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$$

Las constantes se pueden encontrar en tablas (94) o aplicando alguna relación aproximada, por ejemplo:

$$\sigma = 1.18 V_b^{1/3}$$

$$\frac{K_B T}{c} = 1.30 \frac{T}{T_c}$$

K_B = constante de Boltzman

T_c = temperatura crítica

V_b = Vol. molecular por mol (cm^3 mol) al punto de ebullición normal.

Es necesario que V_b se calcule adicionándole los incrementos de volumen de los átomos que forman la molécula (ley de Kopp). Para gases polares o a presiones aproximadas a 0.5 la presión crítica los errores pueden ser mayores del 10%. Los efectos de composición en D_{12} son pequeños en gases en condiciones moderadas, así que el mismo procedimiento puede usarse como una aproximación para mezclas multicomponentes (94).

La difusión en los poros puede ser ordinaria o de Knudsen, si los poros son grandes y la fase gaseosa relativamente densa (o si los poros se llenan con líquido) el proceso es una difusión ordinaria. Si los poros tuvieran un arreglo de cilindros paralelos a la trayectoria de difusión, el flujo de difusión por unidad de área de la sección transversal del sólido poroso sería la fracción θ del flujo bajo condiciones similares si el sólido no estuviera presente. No obstante la tortuosidad de la trayectoria de difusión en los poros reales es mayor que la distancia a lo largo de una línea recta en la dirección promedio

de difusión. Más aún, en los canales a través de los canales ocurre la difusión son de forma irregular y de sección transversal variante, su forma irregular y la no uniformidad de su sección transversal hacen que el flujo sea menor con respecto a un poro uniforme, de la misma longitud y mismo radio, por tanto es necesario definir un coeficiente de difusión efectivo, $D_{12\text{eff}}$:

$$P_{12\text{eff}} = D_{12} \theta / \tau$$

Donde τ es el factor de tortuosidad el cual considera la variación de la dirección de difusión y la variación de la sección transversal del poro, es en esencia un parámetro de ajuste. Para la difusión a través de un sistema de poros cilíndricos orientados al azar $\tau=3$, en la práctica resta entre 2 y 7, los valores más altos se encuentran en materiales que poseen pocos espacios vacíos. En la ausencia de información se recomienda que se utilice el valor de $\tau=4$ para propósitos de estimación. Los valores de porosidad o fracción vacía del catalizador, θ , varían de 0.3 a 0.7, si tampoco se dispone de información a cerca de su valor se recomienda que se considere igual a 0.5.

Si la densidad del gas es baja o si los poros son muy pequeños o ambas cosas las moléculas colisionan con la pared del poro con más frecuencia que con otras moléculas se conoce como difusión de Knudsen, las moléculas que golpean la pared son momentáneamente adsorbidas y entonces se dirigen en direcciones aleatorias (son difusivamente reflejadas). El flujo de gas es reducido por la resistencia de la pared esto causa un retraso en la reflexión y en el tiempo de adsorción, la difusión de Knudsen no se observa en líquidos, la teoría cinética proporciona las siguientes relaciones para la difusión de Knudsen:

$$D_K = 9,700 r_e \sqrt{\frac{T}{M}} \quad r_e = \text{radio}$$

En la ecuación anterior r_e en centímetros, T la temperatura en grados Kelvin y M el peso molecular, las dos últimas literales se deben referir a un sólo componente. Si las colisiones moleculares son despreciables, el flujo y la difusión son sinónimos y cada componente de una mezcla se comporta como si estuviera solo.

Las geometrías internas de los sólidos porosos en la actualidad son difíciles de evaluar y un factor empírico se debe usar para hacer a la teoría útil, un poro cilíndrico de radio r_e tiene una proporción volumen/superficie de $r_e/2$, definiéndose como radio promedio:

$$r_e = \frac{2 V_g}{s_g} = \frac{2 \theta}{s_g \rho_g}$$

Donde V_g es el volumen de poro por unidad de masa del catalizador (cm^3/g), s_g (cm^2/g) es la superficie total y ρ_g (g/cm^3) es la densidad de la partícula, si se sustituye el radio promedio y la relación de Knudsen en el coeficiente para un sólido poroso se obtiene la siguiente expresión:

$$D_{K, \text{eff}} = \frac{D_K \theta}{\tau_m} = \frac{8 \theta^2}{3 \tau_m s_g \rho_g} \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 19,400 \frac{\theta^2}{\tau_m s_g \rho_g} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

La difusión de Knudsen se presenta cuando las colisiones moleculares con las paredes del poro son importantes con respecto a las colisiones de las moléculas en el espacio libre de los poros. Para un sistema en particular a ciertas condiciones de presión, temperatura y concentración existe un rango de tamaños de poro donde los dos tipos de colisiones son importantes, esta es la región de transición. Si la presión se aumenta el cambio de difusión de Knudsen a ordinaria no ocurre súbitamente.

te ya que la trayectoria libre media de las moléculas de gas se iguala al radio del poro, además se presenta un cambio gradual en las contribuciones relativas de los dos mecanismos. Desafortunadamente el proceso de difusión en muchos catalizadores porosos de gran área están en el régimen de transición (bajo las condiciones de reacción). Para la contradifusión equimolecular, la cual se presenta cuando no hay cambio en el número de moles en la reacción es aplicable la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{K_{\text{eff}}}} + \frac{1}{D_{12 \text{ eff}}}$$

En la realidad las dos resistencias en serie existen. El flujo esta limitado por moléculas que chocan con la pared o entre sí o ambos a la vez. El predominio de la difusión de Knudsen o de la difusión ordinaria depende de la relación D_{12}/D_K y no solamente del tamaño de poro o presión. D_{12} varía inversamente con la presión y no depende del tamaño de poro, D_K es proporcional a el diámetro de poro e independiente de la presión. D_K es proporcional a $T^{1/2}$, D_{12} a $T^{3/2}$ a 2 . En la formulación anterior $D_{12\text{eff}}$ se afecta si hay cambio en el número de moles en la reacción, habrá un flujo molar neto entrando o saliendo del catalizador. Esto causa un efecto mínimo si la proporción de flujo molar no es mayor (por ejemplo, dentro del rango completo de $3a^{1/3}$) o si la mayor parte del gas presente no participa en la reacción (95).

Los estudios de difusión intercrystalina puede delinear factores que limitan el transporte en los cristales y ayudan a entender que moléculas entran en la zeolita y qué sitios son accesibles en catálisis. En el estudio de la difusión en las zeolitas se puede visualizar que los coeficientes de difusión están

correlacionados con;

- I La geometría y dimensiones del canal intercrystalino.
- II Forma, tamaño y polaridad de las moléculas que penetran en los canales.
- III Disposición, tamaño, carga y número de cationes.
- IV Defectos del enrejado, tales como mala cristalización.
- V Presencia de moléculas que causan impurezas en los canales.
- VI Cambios estructurales causados por algunas moléculas que se difunden.
- VII Daños estructurales asociados con tratamientos físicos y químicos.
- VIII Concentración de la sustancia que se difunde en el cristal. (7).

Cuando las moléculas en los poros son aproximadamente del mismo tamaño que los poros, la molécula que se difunde no está lejos de que sea influenciada por los campos eléctricos de la pared lo que hace que la velocidad de difusión sea relativamente baja, este efecto ha sido llamado difusión restringida o difusión configuracional, en la difusión de Knudsen los poros son lo suficientemente pequeños para que la trayectoria libre media sea mucho mayor que el tamaño de poro pero el movimiento molecular se presenta rápido, sólo interrumpido momentáneamente por la adsorción y desorción en la pared. La difusión en las zeolitas es poco más compleja que la difusión de Knudsen o que la difusión ordinaria.

Los rangos típicos de los coeficientes de difusión en las zeolitas son de casi 10^{-11} cm²/seg., en comparación de la difusión ordinaria de líquidos 10^{-1} cm²/seg. y de la difusión de

Knudsen (en gases) 10^{-3} cm²/seg. y menores.

Para cristales de el orden de 1 μ m el máximo corresponde a casi los 10^{-11} cm²/seg., las técnicas de resonancia magnética nuclear (NMR) son utilizadas para medir difusividades, han reportado valores del coeficiente de difusión del orden de 10^{-3} a 10^{-6} cm²/seg especialmente en trabajos de ya hace muchos años. En el régimen de difusión configuracional, el aumento de la difusividad está en función a el aumento del tamaño de poro, para una zeolita específica la energía de activación generalmente aumenta con el aumento de tamaño de las especies que se difunden en una serie de moléculas de tipo similar.

A diferencia de la difusión de Knudsen en la cual los flujos de moléculas que se mueven en direcciones contrarias son independientes uno de otro, la difusión en las zeolitas es tal que el flujo en una dirección es marcadamente obstruido por el flujo opuesto (107), tal contradifusión es inevitable en reacciones catalíticas (95).

FACTORES INVOLUCRADOS EN LA DIFUSION INTERCRISTALINA EN ZEOLITAS

Después que las moléculas orgánicas ha hecho colisión con la abertura externa del poro sobre la superficie del cristal zeolita y pasado a los poros es cuando se presenta la difusión intercrystalina, Barrer con un sistema muy parecido al de la faujasita encontró que las moléculas que están ocluidas en los poros externos nunca dejan de sufrir la influencia de la pared del poro, en vista de que ninguna parte del canal es lo bastante grande para que pueda escapar de los campos que emanan del enrejado, a continuación se describirán los factores que po-

siblemente se presentan en la difusión en las zeolitas:

- I) Efectos de la estructura del enrejado.
- II) Efectos de la estructura del sorbato.
- III) Efecto de la temperatura en la interacción sorbato-enrejado.
- IV) Efecto de los defectos del enrejado.
- V) Naturaleza de la fase interzeolítica.
- VI) Envejecimiento catalítico.

I) Efectos de la estructura del enrejado. Una vez que las moléculas están dentro del sistema poroso, el transporte de masa podría retardarse a causa de varias barreras energéticas localizadas a intervalos en el sistema de canales. El origen de estas barreras son contracciones de los canales debidas a pequeños anillos-O, cationes de varios tamaños y a la carga que físicamente emerge de los poros, modificadores adsorbidos, y las demás variables expuestas en la sección de adsorción en el inciso (I). También debe considerarse la densa geometría de el sistema poroso.

II) Efectos de la estructura de el sorbato. Las barreras energéticas pueden variar grandemente en función de la estructura del sorbato. Barrer y Brook reportaron la fuerte dependencia en la polaridad de la molécula en los coeficientes de difusión observados y las energías de activación de difusión para algunas moléculas de tamaño y forma similar (C_3H_8 , CH_2Cl_2 , CH_3-NH_2) en zeolitas con poros pequeños. Si se hacen pasar mezclas de varios gases de bajo peso molecular a través de una columna empacada con una cierta forma de zeolita intercambiada, se observan diferentes volúmenes de retención, este efecto cromatográfico es evidencia de la existencia de diversas interacciones

sorbato-enrejado. Una observación imparcial general es que los coeficientes de difusión experimentales dependen de la concentración de sorbato en la zeolita, por lo menos a un mínimo en ciertos rangos.

III) Efecto de la temperatura en la interacción sorbato-enrejado. Kiselev ha hecho una observación interesante a este respecto. En los estudios de cromatografía de gases con las zeolitas A y X, las proporciones de los tiempos de retención de moléculas sin enlaces π o momentos cuadrípulo (C_2H_6/C_3H_8 , O_2/CH_4) no cambian grandemente con la temperatura. De cualquier modo la proporción de los tiempos de retención de especies con enlaces π y grandes momentos cuadrípulo y las especies que carecen de ellos (C_2H_4/C_3H_8 , N_2/CH_4) disminuyeron bruscamente a medida que la temperatura se aumenta. Esta observación sugiere que la contribución de las interacciones entre los cationes de las zeolitas y las especies con enlaces π (φ_P) y los momentos cuadrípulo (φ_{PQ}) bruscamente disminuyen con el aumento de temperatura.

Porque se ha observado que la difusión en las zeolitas es un proceso activado se supone que el coeficiente de difusión experimental D_E , aumente correspondientemente a causa del aumento de la energía térmica del sorbato. Frabetti reportó una excepción a esta predicción, la insensibilidad relativa observada a la temperatura en los valores de D_E obtenida del propano y butano en la mordenita-Na en el rango de 25-140°, en este caso, el efecto de la energía térmica adicional disponible para la sustancia que se difunde a temperaturas mayores se contrabalancea mediante el aumento de la interacción química entre la sustancia y la zeolita.

IV) Efecto de los defectos del enrejado. Muchas estructuras de enrejados de las zeolitas son probablemente no ideales y pueden consistir de agregados policristalinos, o estar llenos con regiones desordenadas, estas pueden profundamente influenciar la magnitud de cualquier coeficiente de difusión derivado experimentalmente, puesto que la fase fluida puede difundirse a través de éstos lugares. De tal manera que el conjunto de fallas y regiones amorfas en la morienita y chabazita, incrustaciones en la Linde A e hidrólisis superficial en la erionita se han presentado como causas de las irregularidades en las difusividades. La presencia de impurezas (sales atrapadas, cristales de sílice; etc.) tienden a disminuir las velocidades de difusión.

V) La naturaleza de la fase intercrystalina. La estrechez y rigidez de los canales intercrystalinos en las zeolitas ejercen una tendencia hacia la condensación capilar y fuerte adsorción a bajas temperaturas con hidrocarburos y con pequeños sustratos polares, la fuerza directriz para la licuefacción es grandemente amplificada en las zeolitas deshidratadas a causa de fuertes campos coulombicos y la polaridad operativa en el sistema poroso, ningún canal es lo bastante grande para escapar de la influencia de los campos derivados del enrejado. La influencia de estas fuerzas está manifestada en las isotérmicas de adsorción del Tipo I. Las curvas inicialmente empiezan muy bruscamente y al aproximarse a su punto asintótico de equilibrio adquiere valores de P/P_0 que son mucho menores que de cualquier otro adsorbente.

Desde otro punto de vista, se puede decir que la movilidad de las especies huésped en los canales es considerablemente más baja que en la fase fluida; esto es, que las moléculas ocluidas tienen disminuciones sustanciales en sus grados de libertad

(translación, rotación, y vibración) con respecto a sus vapores. Además, agrupaciones de moléculas pueden existir en las cavidades de las zeolitas, en la faujasita, debido a su abertura, estas agrupaciones no están aisladas, sino se localizan formando filamentos continuos.

A temperaturas próximas a los 25° , el número de saturación de moléculas huésped varía con la temperatura aproximadamente del mismo modo que la densidad del fluido, entonces, el valor de adsorción (a $P/P_0 = 0.5$) para moléculas de tolueno ocluidas por celda unitaria en la faujasita-Na disminuye aproximadamente 3% cuando la temperatura se aumenta de 40 a 30° . Análogamente, disminuye aproximadamente el 4% para el benceno en el rango $25-70^{\circ}$; De lo anterior, es probable que aún a temperaturas algo mayores que la temperatura de ebullición del reactante existe una fase intercrystalina en la zeolita, no importando que la fase reactante sea gaseosa.

VI) Envejecimiento catalítico. En la mayoría de las reacciones orgánicas continuas catalizadas por silico aluminatos cristalinos, se obtienen altas conversiones iniciales disminuyendo con el tiempo de reacción, esto es causado por el bloqueo o destrucción de los sitios activos con polímeros adsorbidos químicamente de baja movilidad. En determinados casos, el material adsorbido es deficiente de hidrógeno disminuyendo la conversión global, más variaciones en la distribución de producto (selectividad) pueden presentarse a partir de los cambios en la densidad de sitios o modificaciones en las propiedades estéricas, electrónicas, dieléctricas u otras propiedades fundamentales de la superficie de el catalizador asociadas con el envejecimiento, para lo cual es extremadamente difícil obtener algunas constantes cinéticas para tales sistemas.

Para mantener la actividad catalítica durante grandes períodos, es esencial que los aromáticos de alto peso molecular salgan del sistema poroso, tal difusión parece posible en el sistema benceno-etileno bajo 500 psig de presión donde la fase líquida en contacto con la superficie catalítica ofrece una desolvatación de la molécula desorbida. En el sistema a presión atmosférica, la fase gas tiene influjo en la superficie catalítica y se forma una barrera de alta energía contra la desorción de aromáticos de relativamente alto peso molecular. Los productos de envejecimiento catalítico tienden a concentrarse en el sistema poroso e inevitablemente siguen reaccionando hasta que se forman productos de alto peso molecular y cuya salida es casi imposible, antes de llegar a la última etapa los productos de envejecimiento de difusividad moderadamente baja pueden ser removidos por extracción con disolventes o por desorción al vacío, la tendencia en última instancia es la formación de residuos carbonosos y el catalizador sólo puede ser regenerado mediante un proceso de oxidación.

Aún en poros relativamente abiertos pueden existir serios problemas de envejecimiento, por ejemplo de la zeolita CaA ha sido posible extraer de sus poros a alquilaromáticos y a alifáticos ramificados después del cracking del n-dodecano (8).

MÉTODOS PRÁCTICOS PARA DETERMINAR LA DIFUSIÓN EN LAS ZEOLITAS

La mayor parte de los estudios sobre difusión y adsorción sobre las zeolitas se practican con técnicas o volumen o presión constantes, una tercer técnica es la aplicación de los principios de cromatografía gas-sólido para medir los coeficientes de difusión efectiva. A continuación se describen éstas tres téc-

nicas experimentales las cuales son las más recomendadas para determinar los coeficientes de difusión y las isotérmicas de equilibrio de adsorción.

SISTEMA A PRESION CONSTANTE

Bajo la consideración de que la difusión en las zeolitas sigue la ecuación de Fick y resuelta para cuando se trabaja con partículas esféricas de catalizador con una concentración de adsorbato inicial uniforme y una concentración constante en la superficie externa de la partícula de radio r_0 la solución es (Y.M.MA y Ting Yuen Lee, 5):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \left[\frac{Dt}{r_0^2} \right]^{1/2}$$

Ecuación válida para un tiempo pequeño, t ; M_t y M_∞ son las cantidades adsorbidas al tiempo t y en el infinito respectivamente y D es el coeficiente de difusión. Con esta ecuación se construye una gráfica con los resultados experimentales de M_t/M_∞ contra \sqrt{t} , el coeficiente de difusión se obtiene de la pendiente de la porción inicial de la curva, si se quiere trazar una curva más completa los datos experimentales se deben introducir a la ecuación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-Dn^2 x^2 t/r_0^2}$$

(ecuación de Van Deemter)

SISTEMA A VOLUMEN CONSTANTE

El razonamiento teórico en este sistema es más complicado que el anterior debido a la condición frontera de variación del tiempo. Como la presión del sistema varía, la concentración de

adsorbato en la superficie externa de la partícula también cambia con respecto al tiempo. Para un tiempo pequeño la ecuación de Fick para en partícula esférica de radio r_0 se transforma en:

$$\frac{Mt}{M\infty} = \frac{6}{r_0} \left[\frac{a+1}{a} \right] \left[\frac{Dt}{r_0^2} \right]^{1/2}$$

La pendiente de la gráfica $Mt/M\infty$ contra \sqrt{t} nos da el coeficiente de difusión.

TECNICA DE CROMATOGRAFIA GASEOSA

El principio básico involucrado en la cromatografía gaseosa es muy simple, cualquier cromatógrafo puede utilizarse, una porción de gas en estudio se inyecta en una corriente de gas acarreador a la entrada de una columna empacada. La salida de la columna se analiza para diferentes velocidades de flujo de acarreador. La técnica de cromatografía gaseosa es la más adecuada para medir los coeficientes de difusión y estimar los calores de adsorción a condiciones de alta temperatura y baja concentración de adsorbato, tal información es extremadamente difícil de obtener usando las técnicas a presión y volumen constantes, la ventaja adicional incluye el uso de un sistema de fácil operación e interpretación cuando se utiliza la ecuación de Van Deemter.

$$H.E.T.P. = A + B/u + Cu$$

H.E.T.P. es la altura equivalente a un plato teórico, las constantes A, B y C se refieren al proceso de transferencia de masa en la columna y en el sólido, C esta en función del coeficiente de difusión molecular y del coeficiente de difusión efectiva, D_{eff} , en el sólido poroso, C se representa por la siguiente expresión:

$$C = \frac{\frac{F_I^2}{75(1-F_I)^2} \frac{dp^2}{D_{12}} + \frac{F_I K dp^2}{2 \tau^2 (1-F_I) D_{eff}}}{\left[1 + K \frac{F_I}{1-F_I} \right]^2}$$

C corresponde a la pendiente de la curva H.E.T.P. contra la velocidad, u, la constante de la ley de Henry (K) se calcula a partir del tiempo de retención y de los picos cromatográficos (5, 7).

El análisis clásico de los datos cinéticos de reacciones catalíticas limitadas por la difusión en términos de factores de efectividad se basa en la consideración de que la difusividad efectiva es independiente de la concentración, pero se ha demostrado que las difusividades en las zeolitas son dependientes de la concentración, por lo tanto el análisis clásico aplicado a los resultados experimentales de las zeolitas no es confiable, de acuerdo a lo anterior Ruthven (101) estudió los perfiles de concentración teóricos y los factores de eficiencia a partir de la solución de la ecuación diferencial en el estado estacionario de la difusión en sistemas de reacción de primer orden en los cuales la dependencia de la concentración de los factores de difusividad efectiva proviene de la no linealidad de las isoterms de equilibrio de Langmuir.

En los tamices moleculares dos procesos difusionales diferentes están involucrados: Difusión a través de macroporos de la pastilla y difusión en los microporos de los cristales de la zeolita, los estudios de difusión en tales sistemas han demostra-

do que la resistencia difusional de los macroporos es a menudo insignificante en comparación con la resistencia en microporos, bajo éstas consideraciones el problema del análisis de los datos cinéticos para una reacción química es similar al problema clásico de difusión y reacción en un catalizador poroso pero con la diferencia de que la partícula en estudio es la zeolita y las dimensiones totales de la pastilla no son importantes. Ruthven en su trabajo considera que es aplicable directamente el módulo de Thiele a catalizadores tamiz molecular tomando en cuenta el radio del cristal además del radio de la pastilla y la magnitud de la dependencia de la difusividad con la concentración, Ruthven en su análisis teórico para determinar el factor de efectividad en las zeolitas estimó la difusión de un sorbato en el cristal zeolita el cual es continuamente destruído de acuerdo a una ecuación de primer orden, que el sistema es isotérmico, que la difusión de productos de reacción es rápida y que la difusividad del reactante depende solamente de su concentración y no se ve afectada por la contradifusión de los productos de reacción, la expresión que Ruthven encontró para representar el factor de efectividad en zeolitas es:

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{\theta_0 \beta_L} \left[\theta_C - \theta_0 + \ln \frac{1-\theta_C}{1-\theta_0} \right]^{1/2}$$

nomenclatura;

$$\theta_0 = C_0 / C_s.$$

$$\beta_L = L (K/D)^{1/2} \text{ ó } L (k/D_s)^{1/2} = \text{módulo de Thiele.}$$

$$\theta_C = C_C / C_s.$$

C_C = concentración de sorbato.

C_0 = concentración de sorbato en la superficie zeolita.

C_s = concentración desorbato a saturación.

- C_c = concentración de sorbato en el centro de la partícula zeolita.
 k = constante de velocidad de primer orden.
 L = espesor promedio de la capa de zeolita.
 D = difusividad del sorbato.
 D_* = RT/K = difusividad cuando $c \rightarrow 0$
 K = coeficiente de arrastre

La ecuación anterior da a conocer el factor de efectividad y el perfil de concentración en términos de variables independientes, ϕ_L y θ y el parámetro θ_c . Cuando θ_c es pequeña la ecuación se transforma en:

$$\eta \approx (\sqrt{2} / \theta_c \phi_L) \left[-\theta - \ln(1-\theta) \right]^{1/2}$$

Esta expresión proporciona una útil aproximación del factor de efectividad la cual es válida cuando $\eta < \sim 0.5$.

En la literatura se establecen dos tendencias con respecto a la correlación de los coeficientes de difusión (D) y autodifusión (D^*) de moléculas adsorbidas en superficies sólidas y el uso de modelos simplificados en los cálculos conducen a la ecuación de Darken:

$$D = D^* \frac{d \ln p}{d \ln c} \quad (1)$$

Mediante tratamiento termodinámico riguroso esta ecuación se transforma en:

$$D(c) = D^*(c) \left[1 + \frac{v(c)}{\delta(c)} c \right] \quad (2)$$

De la ecuación anterior pocos parámetros son conocidos, por lo que Kärger (102) estudió la aplicabilidad de la ecuación de Darken en términos de un modelo microdinámico. En el caso de adsorción de hidrocarburos en zeolitas NaCaA, el paso de una molécula a través de una ventana de las superjaulas se conside-

ra como el estado de transición activado por lo tanto es el estado donde las moléculas están ocluidas en las cavidades de la zeolita. Bajo esta consideración y despreciando los efectos de saltos moleculares se obtienen dos ecuaciones que representan la proporción de moléculas que pasan a través de una superjaula antes y después del equilibrio que comparándolo con la ecuación de Fick se obtiene la siguiente expresión:

$$D = D^* \frac{d \ln p}{d \ln c} \cdot \frac{1}{-\gamma(c)p} \quad (3)$$

la cual es análoga a las ecuaciones (1) y (2).

A suficientemente bajas concentraciones donde las interacciones moleculares en diferentes sitios de adsorción no son significativas ($p\gamma(c) \approx 0$) la ecuación (3) coincide con la relación de Darken y la probabilidad de brinco no depende de su dirección por lo que es válida la relación de distribución simétrica de saltos:

$$D = (d/dc) (D^*C) \quad (4)$$

(D^* coincide con D en el caso que la dependencia de D^* con la concentración sea despreciable).

A altas concentraciones la probabilidad de brinco dependerá del número de moléculas en los sitios de adsorción adyacentes. En este caso la función de probabilidad de salto no es simétrica (bajo condiciones no en equilibrio) y la relación entre D y D^* será sensible a la función de distribución de saltos en el modelo considerado.

En el modelo estudiado la interacción molecular se presenta por el parámetro γ y no influencia el coeficiente de difu-

sión.

En su trabajo Kärger experimentó la dependencia de la concentración de los coeficientes de autodifusión del etano en tamices del tipo NaCa (70%Ca)A a -50°C . En su experimento encontró que el factor de llenado de poro fué de $\theta = 0.8$, cuando el factor de llenado de poro es bajo $p \approx 0$ y la dependencia de los factores de difusión de la concentración se puede representar por la relación $p(c)/c$, la cual se incrementa al aumentarse la concentración dando origen a la isotérrma de Langmuir y por lo tanto se puede aplicar la relación de Darken porque a tales concentraciones el mutuo impedimento de las moléculas no es predominante. La aplicación de la relación de Darken por Kärger de las difusividades obtenidas en otros experimentos de adsorción-desorción le permiten concluir que los coeficientes de autodifusión son independientes de la concentración, que la información puede ser confiable con lo que respecta al transporte intercrystalino cuando se puede excluir el transporte en macroporos y las barreras de difusión. En el caso en el que los valores de llenado de macroporos son altos ($\theta > 0.8$) la dependencia de la concentración de $p(c)/c$ será compensada con el factor $[1 - \gamma(c)p]$ y en este caso la correlación entre los coeficientes de difusión y autodifusión quedan bien representados por la ecuación (3) en la que c es la concentración en el equilibrio de moléculas adsorbidas a la presión de adsorción p , γ es el factor de proporcionalidad el cual puede variar con la concentración, α y β en la ecuación (2) son dos parámetros en función de los coeficientes de flujo de partículas.

La difusión de gases permanentes en las zeolitas es un proceso activado, la energía de activación aumenta con el peso mo-

lecular del gas, por ejemplo el SF_6 en la mordenita-Na es de 15 kcal/mol, el Kr se difunde menos rápidamente en las mordenitas que en las zeolitas 5A y Y, pero el n-octano se difunde un poco más rápido en las mordenitas que en la zeolita 5A.

La energía de activación para la difusión de un adsorbato dado en la mordenita esta influenciada por el catión presente, siendo baja para Li^+ y alta para el NH_4^+ , los cationes K^+ obstruyen parcialmente los canales principales, creando barreras energéticas sensitivas al tamaño molecular, por ejemplo el H_2 (diámetro 2.4 Å) se difunde 10^5 veces más rápido que el Kr (3.9 Å) en la mordenita-K a -78°C . Los coeficientes de difusión para las n-parafinas C_1 a C_4 , C_8 y C_{10} , tolueno y decalin en las mordenitas son mucho más pequeños que los de los gases inertes, mientras que las ciclo e isoparafinas se difunden más lentamente que las n-parafinas con el mismo número de átomos de carbono. Las mordenitas presentan alta resistencia a la difusión gaseosa que puede reducirse en forma significativa con desaluminación extensiva la cual reduce la carga de la estructura, así las mordenitas-H con relaciones Si/Al desde 25 a 90:1 son seleccionadas para adsorber selectivamente parafinas o cicloparafinas de mezclas con aromáticos.

Yi Hua Ma y Claude Mancel (96) estudiaron mediante cromatografía gaseosa la difusión de pequeñas concentraciones de CO_2 , NO, NO_2 y SO_2 en tamices moleculares del tipo 5A y 13X, en mordenitas naturales H y Na a temperaturas desde 133 a 325°C con el objeto de dar indicios de la aplicabilidad de los tamices moleculares como sólidos adsorbentes en el removimiento de contaminantes. Yi Hua Ma seleccionó la cromatografía gaseosa como la más adecuada por su aplicabilidad a alta temperatura y a bajas concentraciones de sorbato, sus resultados los interpretó

con la ecuación de Van Deemter (descrita en este capítulo), la que le permitió concluir que la resistencia difusional para el CO_2 , NO , NO_2 y SO_2 disminuye en el siguiente orden: mordenita natural > mordenita-Na > mordenita-H > tamices 13X y 5A. Esta secuencia indica un incremento moderado del flujo en la red tridimensional de los tamices 13X y 5A, ocurriendo lo contrario en la red unidimensional de la mordenita. La interacción entre los cationes y las moléculas de gas afectan la difusión y la adsorción, esto se ve fácilmente en la menor resistencia difusional del CO_2 en los tamices 5A con respecto a la de los 13X. La mordenita natural posee entradas de diferentes tamaños mientras que las mordenitas H y Na tienen entradas más grandes.

Los calores de adsorción y la energía de activación disminuyen en el siguiente orden: mordenita natural > mordenita-Na > mordenita-H > tamices 13X y 5A, las moléculas de los gases ya descritos y el tamaño de poro del tamiz molecular zeolita son del mismo orden de magnitud provocando que siempre exista interacción entre la superficie y las moléculas, por lo que es extremadamente difícil predecir los efectos de peso molecular y el tipo de moléculas en el coeficiente de difusión efectiva. La técnica de cromatografía gaseosa no da información con respecto al comportamiento microscópico del sistema, pero proporciona información macroscópica que es necesaria en las operaciones de adsorción y catálisis.

Hashimoto (97) aplicó las técnicas de cromatografía gaseosa en la difusividad en macroporos del nitrógeno y n-butano en tamices comerciales conteniendo cristales de zeolita del tipo 5A, Gard (103) efectuó un experimento similar con propano y 1-buteno sobre el mismo tipo de zeolita, en ambos casos las concentraciones de adsorbato eran bajas. Para los sistemas estu-

diados por Hashimoto y Gard existe linealidad no pronunciada en las isotermas, el control de difusión en macroporos es cuantitativamente similar a sistemas cuyo control radica en la difusión en microporos, esta similitud que se detecta en las isotermas permite determinar el proceso de velocidad de transferencia de masa por análisis simple de cada curva. Estos investigadores encontraron que la contribución en la difusión en macroporos es proporcional al cuadrado del radio de las pastillas comerciales de zeolita, la difusividad con estos materiales fue confirmada con resultados de difusión de CO_2 , la difusividad en los macroporos en el sistema zeolita estudiado es del mismo orden que la difusividad en catalizadores porosos.

La cromatografía gaseosa es útil en la determinación de los coeficientes de difusión y los factores que la afectan principalmente en procesos rápidos. El transporte en macroporos puede tener efectos importantes en la velocidad total de difusión, en pastillas de tamaño práctico de radio R de 1cm, el tiempo de difusión será del orden de:

$$\frac{R^2}{\text{difusividad de macroporo}} = \frac{1}{0.33} = 33 \text{ seg}$$

La determinación de la velocidad de difusión en sistemas donde son significantes las velocidades de difusión en macroporos y microporos se vuelve compleja y su solución también lo es.

La pregunta de cuán grande puede ser la resistencia a la transferencia de masa en el estado estacionario sin que la elución cromatográfica sea imposible cuando las zeolitas actúan como adsorbentes en las columnas cromatográficas, fué publicada por Oberholtzer y Rogers, y complementada por Habgood (93), este último determinó que si las velocidades de entrada y salida

de las moléculas en el estado estacionario son muy bajas en el lecho de la columna cromatográfica no habrá retención significativa. En las zeolitas la retención se debe a la adsorción en la superficie interna de sus microporos, la adsorción en la superficie externa es casi cero porque el área externa es casi el 0.5% de la superficie interna. Si la difusividad en los microporos es demasiado baja habrá poca penetración en el cristal y los picos observados corresponden sólo al volumen de espacio muerto, si las difusividades son muy altas permiten la adsorción isotérmica y se observará el volumen normal de retención, aún en este caso la mayor contribución a la resistencia es aproximadamente la difusividad interna. Existe un punto en el que se puede pensar en la presencia de una región de transición en la cual la contribución de la adsorción interna al volumen de retención aparente gradualmente desaparece. Como ejemplo de los casos extremos en los que parece que existe la etapa de transición son: La difusión de metano y etano en los microporos de la zeolita 5A con la que se obtienen picos normales, en la zeolita 4A sus difusividades son tan bajas que los picos observados se deben al espacio muerto pero con una cola ligera a causa de la limitada penetración en los microporos; el isobutano no puede penetrar los poros intercristalinos de la zeolita así que el espacio muerto y la adsorción externa contribuyen al volumen de retención. De aquí surge la pregunta de cuál es la difusividad interna mínima en la fase estacionaria que permita que se alcance la adsorción de equilibrio en algún punto de la banda de elución. En este trabajo no se da una solución rigurosa pero es un enfoque simple cualitativo y ofrece algunas respuestas útiles aproximadas a esta pregunta general. Habgood presenta las ecuaciones y las curvas que ayudan a decidir rápidamente si se observará un pico cromatográfico bajo ciertas condiciones.

Loughlin (99) comparó la difusión del etano sobre las zeolitas 5A, 4A, LiA, NaA, KA, en todas las zeolitas los datos de equilibrio en las diferentes formas catiónicas se representan adecuadamente con una curva característica simple que cumple con la ecuación de Dubinin-Polanyi que se refiere a la teoría de volumen de llenado de poro. Este hallazgo es de considerable valor desde el punto de vista de diseño. La dependencia de la concentración de la difusividad del etano en las zeolitas 4 y 5A se interpreta satisfactoriamente con respecto a la no linealidad de las isotermas de equilibrio y de los coeficientes de difusión (ver ecuación de Polanyi), el coeficiente que representa a esta ecuación es esencialmente independiente de la cantidad de adsorbente lo cual es útil para realizar medidas de las resistencias difusionales del enrejado zeolita. Los coeficientes difusionales para las formas de la zeolita siguen el siguiente orden en base a simples consideraciones del tamaño iónico y de su posición: $K-A > NaA \sim LiA > CaA$, para las zeolitas 4 y 5A la ecuación de Polanyi predice la difusividad con razonable confianza en un gran rango de condiciones, a la fecha de este trabajo no había datos de la dependencia de la temperatura del coeficiente de difusión y la relación con la naturaleza del catión intercambiable.

Ruthven (100) determinó en las zeolitas 13X las difusividades de cuatro hidrocarburos (nC_7H_{16} , C_6H_{12} , C_6H_6 y $C_6H_5.CH_3$) en el rango de temperaturas de 490° a $513^\circ K$ y a presiones de 0.1 a 100 torr, la difusividad de los cuatro hidrocarburos es fuertemente dependiente de la concentración, el patrón de esta dependencia es similar al observado en la difusión de moléculas pequeñas diatómicas y monoatómicas en la zeolita 5A y es diferente al comportamiento de hidrocarburos ligeros en la zeolita A. La difusividad de los hidrocarburos C_6 y C_7 en el tamiz 13X es de el

orden 10^{-8} - 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el cual es más de un orden de magnitud mayor que la difusividad de n-heptano en el tamiz 5A bajo condiciones comparables. El factor clave que determina el comportamiento difusional es el tamaño relativo de las moléculas que se difunden y la ventana del tamiz. En el caso de la zeolita 4A y 5A la difusión de pequeños gases monoatómicos (argón, kriptón, oxígeno, xenón y nitrógeno) es esencialmente independiente de la concentración de sorbato este comportamiento es en igual forma aplicado a la difusión de hidrocarburos C_6 - C_7 en el tamiz 13X. El diámetro libre de los anillos de 12 oxígenos en el tamiz 13X es de casi 7.4\AA el cual es significativamente más grande que los diámetros críticos de los hidrocarburos.

La difusión en las zeolitas depende de la concentración de sustrato esta afirmación se demuestra fácilmente con la no linealidad de la isoterma de equilibrio (83, 101).

Luthven dedujo que cuando la molécula que se difunde es relativamente grande a la abertura del tamiz el mecanismo de difusión dominante involucra brinco simple activados entre las jaulas, cuando la molécula es relativamente pequeña predomina un mecanismo de saltos múltiples, los datos de difusión de gases monoatómicos y diatómicos en los tamices del tipo A se pueden referir o interpretar por medio de una ecuación del tipo $D=D_0$ ($d \ln p / d \ln c$) (ecuación de Darken), es obvio que se encuentran ciertos sistemas que a ciertas condiciones coexistan ambos mecanismos, a altas concentraciones de sorbato la trayectoria de brinco estará limitada por condiciones intermoleculares, mientras que a baja concentración el límite de la difusividad se determina simplemente por la frecuencia de brinco, esto da cabida a pensar una forma intermedia de dependencia de la concentración como es el caso de la difusión de benceno y tolueno en la zeolita 13X.

C A P I T U L O I X

CATALISIS CON ZEOLITAS

INTRODUCCION.

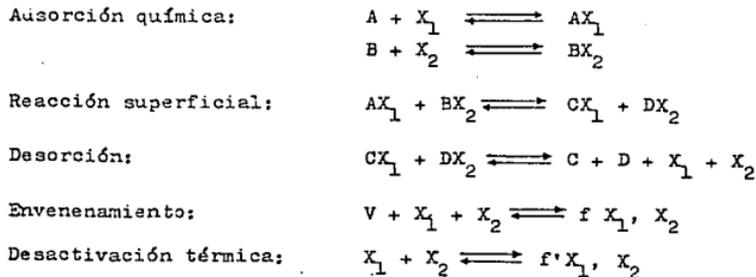
Catálisis de acuerdo con el diccionario deriva de la misma raíz clásica que catástrofe y su significado es el de destrucción o ruina, pero para nuestros propósitos no profundizaremos en esta definición excepto para aclarar que la palabra catálisis fué usada por Berzelius en 1836. Es probable que primero se conoció la descomposición catalítica y posteriormente la síntesis, la síntesis catalizada implica una colisión y es poco probable la colisión de una especie que se descompone en un centro catalítico lo que hace suponer que la catálisis es un fenómeno probabilístico o termodinámico, un catalizador se define como una entidad que altera la velocidad de una reacción quedando íntimamente involucrado en la secuencia de reacción pero sin estar presente en los productos; esto es, debe de estar en contacto con los reactantes y por lo general guardando una relación con ellos, tal relación implica una transición entrópica desfavorable del complejo activado que se forma, en otras palabras un catalizador altera la energía libre de activación al formar parte del complejo activado (este no puede formarse si está ausente) lo que esto significa es que el catalizador hace posible la reacción a través de una secuencia definida, un catalizador verdadero después del colapso del complejo activado debe regresar al estado en el cual puede funcionar otra vez. Un catalizador homogéneo es el que se encuentra dispersado en los reactantes y no existe interfase entre él y los reactantes, no necesariamente significa que el catalizador y los reactantes cuando se encuentran solos en las condiciones de reacción deben estar en el mismo estado físico. No obstante cuando no lo están, algún agente,

por ejemplo un disolvente debe estar presente para tenerlos en la misma fase, pero el disolvente es a menudo más que un simple agente mutualizante.

El enrejado de los catalizadores heterogéneos puede pensarse como un caso especial de efecto disolvente. Algunas veces, si un estado de transición es menos polar que su estado inicial la reacción puede catalizarse con la ganancia de entropía al acabarse el disolvente, la catálisis desde el punto de vista que nos interesa es el proceso en el cual los agentes catalíticos reducen la energía libre de formación del complejo de transición aumentando la velocidad de la reacción en comparación a la misma si no es utilizado catalizador. Cuando la reacción es una red compleja, el agente catalítico puede alterar los pasos individuales y la selectividad de la reacción. Una reacción catalítica heterogénea definida como:



Para su estudio se puede suponer que es catalizada por los sitios activos X_1 y X_2 , parcialmente envenenados por V y desactivada térmicamente, con base en lo anterior es posible describir un mecanismo o secuencia de pasos elementales:

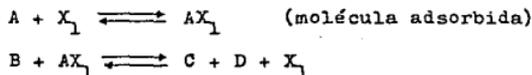


f X_1, X_2 es una fracción de sitios envenenados.

f' X_1, X_2 es la fracción térmicamente desactivada.

Las ecuaciones anteriores (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood en el que hay reacción entre dos moléculas adsorbidas) representan una reacción catalítica, la concentración de sitios activos X_1 y X_2 no se consume en la ausencia de un veneno (V) y/o sin desactivación térmica, regenerándose en cada ciclo de reacción, y por lo tanto el catalizador no aparece en la ecuación global de reacción.

En un proceso de catálisis heterogénea por lo menos un reactante debe adsorberse químicamente y el correctante reacciona en forma gaseosa, para este caso se presenta un mecanismo del tipo Eley-Rideal:



Varias formas de desactivación (envenenamiento y desactivación) destruyen la vida útil del catalizador, para que esto no ocurra X_1 y X_2 se regeneran en el ciclo catalítico, la potencia de X_1 y X_2 en la mayoría de los casos se reduce por desactivación en períodos que abarcan desde unos minutos a años dependiendo del proceso, en cualquier caso la vida de X_1 y X_2 depende del tiempo de ciclo de reacción y de la reacción misma (95).

La primera aplicación de importancia industrial de las zeolitas en la catálisis fue en 1932 cuando se incorporó a la sílice-alumina en más del 15% la zeolita tipo-Y, formando un nuevo tipo de catalizador de cracking. Aunque las zeolitas en su forma ácida son mucho más activas que la sílice-alumina convencional

su comportamiento bajo condiciones industriales no fué fácilmente predecible de la experiencia de laboratorio y planta piloto, su actividad no fué tan grande que condujese a su uso, debido a que no se conocían las condiciones de operación comercial adecuadas. Una vez conocidas éstas fué posible alcanzar mayor producción de gasolina a partir de gas de petróleo, más aún la gasolina tuvo mayor número de octanaje. El comportamiento de los catalizadores que contenían zeolitas se logró con alimentaciones ligeras y parafínicas con buena regeneración del catalizador, lo cual requirió modificaciones sustanciales a los reactores existentes o al diseño de nuevos reactores, por ejemplo el uso de sistemas "riser-cracking" en lugar de reactores de lecho fluidizado.

Lo anterior no ocurrió antes de 1962 cuando P. B. Venuto (108) trabajó en Mobil en el programa de investigación de las zeolitas como catalizadores en el cracking catalítico, particularmente con la zeolita tipo faujasita en su forma ácida.

Las características más notables de las zeolitas es su amplio espectro de reacciones orgánicas en las cuales exhiben algún tipo de efecto catalítico. La influencia de los sílico-aluminatos cristalinos varía desde perturbaciones medianas para remover dobles enlaces a actividad de cracking lo bastante potente para fragmentar el anillo bencénico. A continuación se da una lista de 50 reacciones, esta lista no es exhaustiva pero da una idea del alcance potencial de las zeolitas como catalizadores:

- Deshidratación y esterificación de alcoholes.
- Descomposición de metanol para formar olefinas y compuestos de alto peso molecular.
- Deshidrohalogenación.

- Deshidrosulfuración
- Formación de dímeros de olefina a partir de metil, bencil, naftil, sinamil y mercaptanos de los mismos grupos.
- Adición de haluros de hidrógeno a olefinas para formar alquil haluros.
- Reacciones de desplazamiento en alcoholes con HX para formar haluros de alquilo.
- Adición de mercaptanos a olefinas para formar sulfuros de alquilo.
- Adición de halógenos a olefinas.
- Isomerización, polimerización e intercambio isotópico en reacciones de olefinas.
- Reacciones de transferencia de hidrógeno en olefinas produciendo total redistribución de hidrógeno.
- Cracking de olefinas en su átomo β y en parafinas.
- Alquilación olefina-parafina.
- Fragmentación del anillo bencénico.
- Alquilación aromática con olefinas, haluros de alquilo, alcoholes, éteres y parafinas.
- Clorometilación.
- Isomerización posicional en el anillo de alquil aromáticos.
- Isomerización en cadena lateral de alquil aromáticos.
- Intercambio electrofílico, hidrógeno-deuterio.
- Transalquilación.
- Transcloración en clorobencenos.
- Desalquilación.
- Acilación directa.
- Rearreglo de Fries de éteres fenólicos.
- Condensación aldólica para formar $2, \beta$ -compuestos carbonilo insaturados y altos condensados.
- Reacción de Canizzaro.

- Condensación de aldehídos con ésteres para formar acrilatos.
- Condensación de aldehídos con olefinas (reacción de Prins).
- Síntesis de alquil-piridina a partir de aldehídos y NH_3 .
- Síntesis de diaril-ureas y tioureas a partir de COS y anilina.
- Ciclización indol de Fisher de cetona fenil hidrazona.
- Formación de acetales y cetales.
- Carbonilación de olefinas para formar aldehídos α - β aldehídos insaturados.
- Rearreglo de Beckman de cetoximas a amidas.
- Formación de ciano-olefinas a partir de la ruptura β de ciclo-oximas.
- Formación de acetonitrilo a partir de ácido acético y NH_3 .
- Epoxi-isomerización, hidratación, amonólisis y reacción con H_2S .
- Intercambio oxígeno azufre en lactonas, anhídridos, y anillos heterociclos-5
- Intercambio nitrógeno-oxígeno y azufre-nitrógeno en anillos heterociclos-5.
- Síntesis de nitrilos aromáticos a partir de alquil aromáticos y NH_3 .
- Formación de anilinas con amonólisis de halobencenos.
- Deshidrogenación de aril-aminas a nitrilos.
- Deshidrogenación de olefinas a dienos.
- Deshidrogenación oxidante de alquil aromáticos a alquil-aro-máticos.
- Oxidación de alcoholes bencílicos a aldehídos.
- Hidrogenación molecular y selectiva.
- Reducción de nitrocompuestos con H_2S .
- Formación de benzofuranos mediante deshidrociclización de alquil fenol con COS.
- Reacción de sustitución agua-gas.

- Numerosas reacciones que involucran especies inorgánicas tales como: O_2 , CO , CO_2 , COS , H_2S , SO_2 , S , NH_3 , NO etc.

Lo anterior muestra la versatilidad de las zeolitas la cual radica principalmente en que su tamaño de poro es constante, y ejerce una acción selectiva en el tipo de sustrato que penetra hacia su centro activo, de tal forma que es permitido el ingreso de hidrocarburos de cadena lineal y no de cadena ramificada.

En resumen a causa de su naturaleza cristalina y de su superficie porosa las moléculas de reactante penetran en el interior de la zeolita. Para fines de esta tesis las reacciones en que las zeolitas intervienen fueron clasificadas en la siguiente forma y serán descritas con cierta profundidad en la siguiente sección:

- Isomerización
- Cracking
- Alquilación
- Oxidación
- Hidrogenación y deshidrogenación
- Deshidratación de alcoholes
- Dismutación de tolueno
- Síntesis de hidrocarburos

ISOMERIZACION

Las actividades de cracking de las zeolitas son en varios órdenes de magnitud mayores que en la sílica-alúmina, esto aunado con la isomerización del hexano en zeolitas con no metales y la nula actividad de la sílice-alúmina en la isomerización permiten demostrar la adsorción en la superficie zeolítica.

Rabo (9) estudió la isomerización del n-pentano y n-hexano sobre platino y paladio, soportados en las zeolitas A, X y Y. Y la comparó con un silicato amorfo estandar, en sus resultados no reporta isomerización de n-hexano a 450°C sobre todas las zeolitas en su forma sodio ni sobre el catalizador amorfo. La mayor actividad del platino en un soporte en la isomerización de n-hexano es en las zeolitas descationadas. El aluminosilicato amorfo produce 73% de isohexano y 11% de 2,2-dimetil-butano a 425°C y las zeolitas descationadas NH₄-Y (15% de Na y 85% de NH₄⁺) da 76% de isohexano y 14% de 2-2, dimetilbutano a 350°C. El tamiz A descationado al 85% da una considerable cantidad de cracking (el líquido total producido, 67%, contenía 47% de isohexano) mientras que la zeolita tipo X descationada al 76% dió 12% de isohexano.

La actividad catalítica a 400°C de la forma calcio de la zeolita Y difiere de la naturaleza de las zeolitas, sus resultados se resumen en la tabla IX-1

MATERIAL	X DE INTERCAMBIO		X DE ISOMERIZACION DE n-HEXANO A ISO-HEXANO	OTROS PRODUCTOS
	Na	Ca		
Aluminosilicato amorfo	40	60	4	
Zeolita A	21	79	7	productos de cracking
Zeolita Y A 400°C	13	87	30	
Zeolita Y A 375°C	22	78	73	12% de 2,2 dimetilbutano

Tabla IX-1. Comparación de la isomerización del n-hexano sobre diferentes materiales

La isomerización del n-hexano a 400°C con la zeolita Y intercambiada con cationes monovalentes y divalentes se ha comparado con la zeolita Pt-Y (5% en peso), los cationes monovalentes muestran baja actividad con excepción del litio el cual da 9.2% de iso-hexano, los cationes divalentes producen excelentes catalizadores como se muestra en la lista siguiente en la que se indica

el catión y la cantidad de isohexano producido: Ca, 67; Mg, 55; Zn, 60; Mn, 62 y Sr, 32, con el Ce que es un catión trivalente se produce 66% de isohexano, el Ce tetravalente no posee actividad.

El Pt y el Pd son efectivos en concentraciones de 0.5% en peso, el Pd a 350°C produce 61% de isopentano a partir de n-pentano y a 340°C 14% de 2,2-dimetil-butano y 7% en mol de isohexano a partir de n-hexano, este catalizador es estable durante miles de horas. El paladio sobre la zeolita Y descationada es más efectivo en la isomerización de n-pentano o n-hexano operando a una temperatura 20° menor que la de Pt, a partir de n-pentano se produce 64% de iso-pentano y con n-hexano 78% de isohexano y 15% de 2-2dimetil butano, el catalizador con paladio es estable para mil horas y puede tolerar pequeñas cantidades de azufre y grandes cantidades de agua. La zeolita-Y en su forma sodio es inactiva como soporte del paladio o platino en la isomerización de alcanos, si el sodio se intercambia por calcio se introduce actividad hasta que el 40% de iones sodio han sido reemplazados, en esta etapa la actividad catalítica se puede comparar con la de un catalizador que tiene descationación al 10%. Cuando se alcanza el 80% de reemplazo la actividad del soporte es igual a la de la zeolita Y descationada al 80%, la descationación al 10% produce un soporte el cual posee bastantes sitios activos para producir 50% mol de isoparafinas a 400°C, a mayores niveles de descationación se produce un catalizador más activo que puede usarse a temperaturas más bajas.

Voorkies (109) estudió la cinética de isomerización del n-pentano considerando la siguiente reacción reversible: $n-C_5 \rightleftharpoons i-C_5$, sobre la zeolita Pd-H-mordenita con una relación Si/Al de 12, 14, 25, 66, 93 y 97, la constante de velocidad K obtenida a 32 atmósferas a diferentes temperaturas fue inversa a la temperatura

absoluta la cual se representa con la siguiente ecuación de Arrhenius;

$$K = (k_0) \exp (-\Delta H/RT)$$

k = constante de velocidad de isomerización

(k_0) = factor de frecuencia

ΔH = energía de activación, 30kcal/mol

T = temperatura

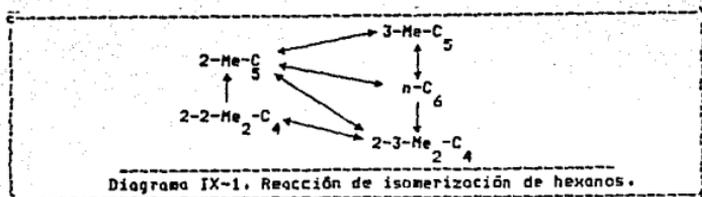
En la tabla IX-2 se muestran los catalizadores empleados en la isomerización considerando como base el catalizador Pd-H-M (12).

CATALIZADOR (DESIGNACION)	X EN MOL C1-C4	X i-C5 EN EL TOTAL DE C5	$k, \text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{seg}$	ACTIVIDAD RELATIVA
Pd-H-M(12)	2.90	37.7	0.104	100
Pd-H-M(14)	0.00	26.3	0.052	59
Pd-H-M(25)	1.14	33.3	0.081	78
Pd-H-M(46)	0.10	20.8	0.049	47
Pd-H-M(93)	0.00	6.8	0.024	23
Pd-H-M(97)	0.00	13.6	0.015	14

Tabla IX-2. Hidro-isomerización del n-pentano a 288°C y 32 atmósferas.

La reacción de isomerización estructural de alcanos usando catalizadores ácidos generalmente se considera que procede mediante un mecanismo de iones carbonio (esto normalmente ocurre en catalizadores que tienen doble actividad), tal es el caso del platino soportado en las zeolitas, el papel del metal es deshidrogenar los alcanos a una olefina la cual es subsiguientemente isomerizada vía un ión carbonio en los sitios ácidos. Bolton y Lanewala (110) estudiaron la isomerización de 5 hexanos individualmente a bajas conversiones para determinar los productos iniciales de reacción sobre la zeolita Y (Si/Al = 5) intercambiada parcialmente con cationes de tierras raras (45%), con amonio (50%) y 0.5% en peso en paladio. A partir de sus resultados experimentales reportan que la reacción de isomerización sigue el patrón descrito en el

diagrama IX-1.



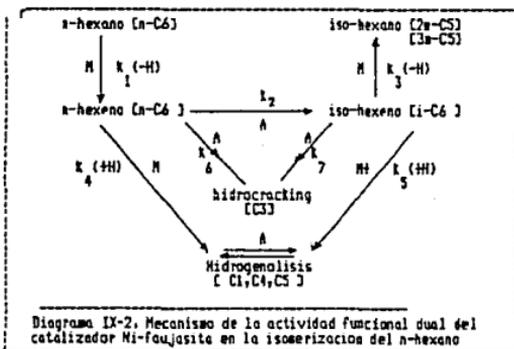
La isomerización de n-hexano sobre las zeolitas no ocurre en ausencia de cracking, lo que es un indicio que el cracking es una parte integral de la reacción de isomerización. El mecanismo de reacción propuesto por Bolton explica las reacciones de: isomerización, cracking y dismutación, las cuales proceden mediante un estado de transición común: dos moléculas de hexano son di-adsorbidas adyacentemente sobre la superficie del catalizador proporcionado en estado de transición bi-molecular, una configuración adecuada para este estado de transición esta formada por dos moléculas de hexano que forman un anillo de seis miembros, tales especies se presentan si las moléculas de alcano son 1,3 diadsorbidas en un par de sitios activos, o alternativamente son diadsorbidas en sitios lo suficientemente próximos uno de otro, de acuerdo con la teoría de la naturaleza funcional dual el paso inicial después de la adsorción puede ser la rehidrogenación de los alcanos a olefinas siguiendo la formación de un intermediario tipo ciclo hexano, este intermediario puede ser catalíticamente dividido en varios hexanos los cuales son subsecuentemente hidrogenados a los isómeros de hexano.

La isomerización de hexano es invariablemente acompañada por hidrocracking y ambas reacciones sobre Pt y Pd tienen las mismas energías de activación lo que indica que estas reacciones proceden a partir de una superficie intermediaria común. Bolton y Lanewala concluyen que el mecanismo que correlaciona satisfactoriamente con sus resultados es el mecanismo bimolecular debido a que el monomolecular no da información de la posible forma en que se producen heptanos ni explica las cantidades de hidrocarburos ligeros que se forman en el cracking y en la dismutación.

Minachev estudió la isomerización de n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclo hexano sobre las zeolitas tipo-Y intercambiada al 0.5% de paladio, platino, rodio e iridio, el catalizador fue reducido posteriormente a 380°C, la isomerización de n-heptano se presenta cuando se utiliza la zeolita Na-Y como soporte del metal, los mismo resultados se obtienen con la zeolita Ca-Y (Si/Al=1.7) como soporte del platino y paladio, la producción de isómeros es casi del 60% consistiendo de 7.5% de 2-2-dimetil-butano, 19.2% de 3-metil-pentano y 32% de 2-3-dimetil-butano y 2-metil-butano. Al aumentar la relación Si/Al a 2.25 permite bajar la temperatura de reacción con producción de 70% de isómeros aumentando la cantidad de isómeros a 11.23 y 36.4% respectivamente. En el caso de la zeolita Pd-Y con una relación Si/Al= 2.25 alcanzó el 88% del equilibrio para todos los isómeros y el 55% del equilibrio del neo-hexano. El catalizador con rodio e iridio produjeron además de la isomerización cracking, a 390°C el catalizador con rodio da 25.8% de isomerización y 21.9% de cracking, el catalizador iridio a 310°C da 6.6% de di-isomerización y 26.6% de cracking. Si se cambia la cantidad de 0.5 a 1.0% de paladio en la zeolita CaY (Si/Al=1.7) existe poco efecto en la actividad de isomerización, con la zeolita Pd-Y al 0.5% existe marcada isomerización de n-pentano y n-heptano, en el n-heptano la producción

de isómeros fué de 49.5% y de productos de cracking 2.5% a 400°C y aumenta a 52.8% y 3.7% a 420°C, se alcanza el 80% del equilibrio en la isomerización. Para el n-heptano a 360°C fué 47.2% en peso de isomerización y 10.3% en peso de cracking.

Richardson (111) en su estudio de la actividad funcional dual de los catalizadores Ni-faujasita discute el mecanismo de la isomerización del n-hexano (diagrama IX-2) y establece que se presenta hidrogenólisis sobre los cationes metálicos e hidrocracking en los sitios ácidos del catalizador.



La reacción de isomerización del ciclohexano se efectúa sobre catalizadores de paladio y platino a metil ciclo pentano. El ciclohexano sobre la zeolita Ca-Y (Si/Al=1.7) como soporte del platino (0.5% en peso) a 370°C produjo 47% de metil ciclo pentano y 1.8% de benceno con el mismo catalizador conteniendo paladio en lugar de platino. La producción fué de 43% de metil ciclo pentano. Si se aumenta la relación Si/Al a 2.25 permite bajar la temperatura a 300°C con una producción de 45.7% de metil ciclo-pentano. A 320°C la producción sube a 51.5% mol y 330°C a 57% mol,

a esta temperatura hay 7.9% de productos de cracking, y al catalizador de iridio a 330°C produce 52% de cracking y solo el 4% de metil ciclo pentano.

La isomerización catalítica de ciclo propano a 263-379°C sobre la zeolita Linde 13X se efectúa vía iones carbonio y es de primer orden, la isomerización de ciclo-propano a propileno fué estudiada por Flockhart (112) sobre la zeolita Na-Y parcialmente intercambiada con amonio, encontró que la constante de velocidad a 70°C es de primer orden. El catalizador fué intercambiado con amoniaco a 80°C y removido a 280°C. Flockhart estima que el catalizador posee su máxima acidez de Frønsted a 320°C y en el mecanismo estan involucrados centros protonicos. A 660°C la actividad de isomerización es máxima, la acidez de Brønsted es baja y debe operar otro mecanismo, este mecanismo se desconoce pero quizá este presente la característica de las zeolitas de ser donadores electrónicos (actividad electrón donador), lo anterior tiene su base en la formación de radicales aniónicos de trinitro-benceno a partir de las moléculas inicialmente adsorbidas. Los sitios activos pueden ser un centro ácido de Lewis o posiblemente un sitio de transferencia electrónica responsable de la actividad redox de las zeolitas, esto esta apoyado en los valores de energía de activación.

Rabo (9) estudió la isomerización de n-hexano sobre el tamiz Pt-Na-Ca-Y, preparó dos muestras, a una le incorporó el platino como $Pt(NH_3)_4^{2+}$ y a otra la impregnó con $PtCl_4^{2+}$, demostró que ambos catalizadores son estables y de actividad comparable.

La cantidad total de hidrocarburos C_6 varía del 92 al 87% en mol y en los dos la cantidad de n-hexano no isomerizado fué de 19-22% de 3 metil-pentano, 14-16% de 2,2 dimetil butano y 36.41%

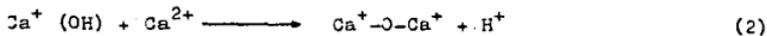
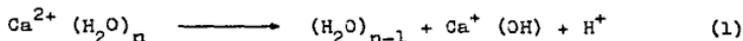
de 2-3 dimetil butano y 2-metil pentano. El total de isohexano varía de 70-72% mol. La introducción de azufre como contaminante del catalizador con el catión $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ la fracción de C_6 cambia de 87-92% mol a 86-93% y con el anión $(\text{PtCl}_4)^{2-}$ cambia de 88-90% a 84-94%. En la isomerización el catalizador impregnado con anión la producción de iso- C_6 cae de 70-71 a 62-66%, mientras el catalizador con catión se encuentra de 70-72% a 63-72. El envenenamiento con azufre es reversible con pequeños cambios en la producción de 2-2 dimetil-butano la cual se restablece al remover el azufre de la alimentación. Si la cantidad de azufre se aumenta de 10 a 1000 p.p.m. la actividad de reducción es irreversible. En la isomerización de ciclo propano la actividad de la zeolita en el rango de 150-450°C guarda el siguiente orden:



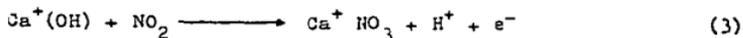
Las zeolitas descationadas tienen mucho mayor actividad que otros materiales, la actividad es tan alta que los productos de reacción son parcialmente recobrados, el color del catalizador se torna oscuro, sin embargo al regenerarse con oxígeno restablece su color y su actividad, los resultados son reproducibles aunque el catalizador se oscurece ligeramente con el uso.

La zeolita HZSM-5 es muy activa en la isomerización cis-trans del 1-hexeno (119), a 200-280°C, una patente Británica descubre la posibilidad de efectuar en fase vapor la isomerización de olefinas normales C_4 - C_6 y de olefinas ramificadas de C_5 - C_6 sobre la zeolita 5A conteniendo fierro, magnesio, plomo, calcio y potasio, los isómeros que se forman son especialmente cis y trans, de las mezclas de iso-pentano-pentano e iso-buteno-buteno con la zeolita CaA a 350-430°C, los butenos sufren migración del doble enlace y un proceso de isomerización geométrica por medio del cual se forma el 2-buteno.

Wada y colaboradores (113) estudiaron el incremento de la actividad catalítica de la zeolita CaX mediante la adsorción de NO_2 , para la isomerización cis-trans y la migración del doble enlace de butenos para lo cual encontraron que la actividad catalítica inducida en la isomerización geométrica cis-trans no es exactamente proporcional a la cantidad de NO_2 adsorbido y el incremento de la actividad es menos sensible a pequeñas cantidades de NO_2 mientras a valores mayores de NO_2 el incremento en la isomerización cis-trans es mayor que en el caso de la migración del doble enlace, no obstante que la información cinética indica que no existe diferencia significativa entre el mecanismo de isomerización cis-trans y la migración del doble enlace, en la cual existe un ión carbonio secundario butílico intermediario. El NO_2 adsorbido tiene dos modos probables de operar para aumentar la actividad de isomerización: (1) incrementando la actividad de los sitios ácidos presentes en la zeolita y (2) incrementando el número de sitios ácidos para la isomerización del buteno (de acuerdo a los resultados de absorción infrarroja, la segunda explicación es la más adecuada). Por otro lado la formación de grupos OH^- durante la calcinación de la zeolita X intercambiada con cationes alcalinotérreos se expresa como sigue:

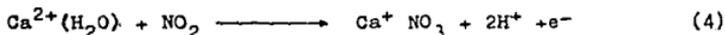


La conversión de grupos oxhidrilo básicos o grupos oxhidrilo ácidos durante la adsorción de NO_2 se representa en la siguiente reacción:



El electrón en la ecuación (3) puede estar atrapado en el enrejado zeolita probablemente en un sitio ácido de Lewis, esto

es similar a las reacciones que Miradatos (114) reporta para el incremento de la actividad catalítica con la adsorción de SO_2 que describe Otsuka (115). En el proceso de formación de grupos oxhidrilo mediante la adsorción de NO_2 se considera que reacciona con el agua unida a los cationes Ca^{2+} para producir grupos oxhidrilo como se muestra en la siguiente reacción:



La temperatura a la cual se efectúa ésta reacción es superior a los 400°C por lo que es imposible que se forme HNO_3 .

Si los sitios ácidos se forman como lo indica la ecuación (3) el 70% de las moléculas de NO_2 adsorbidas contribuyen a la formación de los sitios ácidos, si se forman por la ecuación (4) sólo el 35% contribuye. Las formas deshidratadas de los cationes Ca^{2+} o $\text{Ca}^+-\text{O}-\text{Ca}^+$ de la ecuación (2) pueden proporcionar sitios para impedir la adsorción de NO_2 .

Los grupos oxhidrilos presentes en la zeolita antes de la adsorción del NO_2 no son activos para la isomerización de buteno, debido a que los grupos oxhidrilos formados durante la adsorción de NO_2 han sido polarizados por los cationes de la zeolita.

Schulz (116) en su estudio de cracking e isomerización de n-dodecano (C_{12}) sobre la zeolita Pt-Ca-Y reporta que a 275°C se alcanza la máxima isomerización, el 43% de un total de 17% de conversión de sustrato, el cracking completo de C_{12} alimentado se alcanza a 300°C . La isomerización de n- C_{12} a bajas temperaturas ($250-265^\circ\text{C}$) sobre la zeolita Pt-Ca-Y es de 7-10 veces mayor que el cracking, mostrando mucho mayor velocidad en el rearrreglo de iones carbonio, que su descomposición. En la zeolita Pd-Mn-H-Y la actividad más baja del proceso de hidrogenación-deshidrogenación esta li-

mitada por la isomerización, su máximo empieza al 30% de conversión, a bajas temperaturas la conversión de isomerización es ligeramente mayor que la del cracking. En la isomerización de $n-C_{12}$ se forman iones carbonio secundarios los cuales dan origen al alqueno, estos iones pueden producir ruptura en la cadena del hidrocarburo produciendo el cracking. Los productos de cracking son a su vez isomerizados produciendo compuestos principalmente de cadena ramificada 2-metilo.

Mobil Chemical Co. (117) reporta el procesamiento aromático con zeolitas, en la isomerización de aromáticos C_9 . Los catalizadores de procesamiento aromático son extremadamente activos, (también reportado por Hutchings, 33), la isomerización se efectúa en fase líquida a temperaturas entre $400-500^{\circ}F$, para propósitos de procesamiento, la isomerización de xileno, la definen como la conversión de una mezcla fuera del equilibrio a una composición más cercana a él mediante isomerización posicional, la aproximación al equilibrio depende de la eficiencia del catalizador y de la severidad de las condiciones de reacción, la mezcla de equilibrio resultante del proceso contiene aproximadamente 24% de p-xileno, 55% de m-xileno, 21% de o-xileno, la reacción básica se acompaña por la formación de pequeñas cantidades de benceno, tolueno y aromáticos C_9 y existen pérdidas como la formación de gases o hidrocarburos no aromáticos.

En experimentos recientes (118) sobre ferrierita la producción de p-xileno es mayor que la predicha por el equilibrio termodinámico y es más favorecido el isómero para que el orto.

CRACKING

Las zeolitas tienen su aplicación fundamental como catalizadores en unidades de cracking de fluido catalítico (unidades F. C. C.) (122), en los Estados Unidos y Canadá y en refinerías productoras de gasolina debido a la selectividad que presentan en comparación con los catalizadores amorfos de sílice-alúmina, el resultado de su selectividad se demuestra por la mayor producción de gasolina por barril de alimentación, el 90% de la demanda de zeolitas es usado para aumentar la producción de gasolina y para aumentar al máximo la capacidad de unidades existentes. Su uso principal es en las formas X y Y a causa de su uniformidad estructural y resistencia a altas temperaturas. La zeolita se usa soportada en sílice amorfa o alúmina en cantidades del 5 al 15%, el incremento en la proporción aumenta la actividad y el costo del catalizador, el tipo de soporte usado puede influenciar la catálisis, debe ser lo bastante poroso para permitir el acceso de la alimentación a la zeolita, además debe ser estable a las temperaturas de reacción. Debido a la alta actividad de las zeolitas que continúan el cracking hasta formar coque, se recomienda que se usen tiempos de contacto cortos; es decir, que se utilicen en unidades de cracking de flujo y/o líneas de transferencia de cracking. El comportamiento de las zeolitas es también una función del tipo de alimentación, muestran mayor ventaja con gasóleo de baja temperatura de ebullición y con bajo contenido de aromáticos. Esta diferencia en el comportamiento de las zeolitas con respecto a las alimentaciones ha conducido a la consideración del uso de unidades en las cuales la alimentación fresca y virgen es sometida a cracking en una unidad y recirculada a otra. La naturaleza de los productos obtenidos por cracking simple sobre las zeolitas depende de la naturaleza del catión presente en ella.

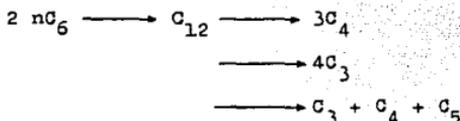
McLaughlin y Pope (123) estudiaron el cracking de n-hexano sobre la zeolita Na-X y NaNiX a diferentes niveles de intercambio, con la zeolita Na-X no hubo reacción significativa a 500°C, a esta temperatura la reacción fué ligeramente menor en un recipiente de vidrio Pyrex sin zeolita, las muestras de NiX presentan producción de productos a 400°C y después de un período de inducción los productos son hidrógeno, metano y residuos carbonosos. La ecuación de equilibrio de cracking del n-hexano indica la producción estequiométrica de hidrocarburos favoreciendo la formación de metano pero no explica la formación de hidrógeno, por lo tanto se deduce que los cationes níquel presentes en la zeolita son reducidos a níquel metálico y migran a la superficie externa de la zeolita para formar cristales, estos a su vez adsorben químicamente al hexano y el hidrógeno producido durante la reacción e inhibe la hidrogenólisis, los resultados con estos catalizadores son muy similares a los obtenidos con catalizadores de níquel con sílice-alúmina. La adsorción química es disociativa sobre la zeolita NiX pero es mayor en la zeolita regenerada. La presencia de carbón no afecta la capacidad de adsorción lo cual es un indicio que los residuos adsorbidos químicamente son rápidamente removidos y forman conglomerados sobre la superficie externa de la zeolita. La actividad de el catalizador regenerado es mayor y en él se efectúan dos reacciones competitivas; polimerización y ruptura del enlace carbón α - carbón, el producto principal que se forma es metano y los subproductos con más de un átomo de carbono están enlazados en la superficie, así que no se desorben rápidamente y ocurre la polimerización, si hay alta concentración superficial de hidrógeno (caso del catalizador reducido con hidrógeno) todo el producto final será metano debido a la sucesión de roturas de enlaces a seguida por la hidrogenación y desorción.

El hidrógeno producido en la disociación inicial es el respon-

sable de la reducción de los cationes níquel a níquel metálico, y es difícil de explicar por que el níquel metálico inicialmente formado es capaz de adsorber disociativamente al hexano no actuando como un catalizador de hidrogenólisis sino hasta después de un período de inducción, esto puede ser un resultado de las concentraciones relativas de hexano e hidrógeno en la superficie del catalizador en varias etapas de la reacción, sobre el catalizador regenerado la disociación es mucho más completa que la adsorción pero la velocidad de adsorción disminuye y eventualmente vale cero antes de que todo el hexano haya reaccionado. El grado de disociación señala una adsorción debida al níquel metálico pero parece que el metal produce átomo por átomo y no adsorbe hexano tan rápidamente como los iones no reducidos, el rápido decaimiento en la velocidad de adsorción y la falta de producción de metano indican que la actividad metálica a bajas concentraciones es destruída por venenos presentes en el sistema.

La actividad de cracking de las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ en el cracking de n-hexano fué estudiada por Bolton (124) y la atribuye a la existencia de los protones presentes en la estructura zeolita como grupos oxhidrilo, normalmente la desactivación del catalizador es acompañada por la eliminación progresiva de los grupos oxhidrilo. La eliminación completa de éstos grupos coincide con la pérdida de actividad de cracking. Bolton en sus resultados infrarrojos del tamiz molecular $\text{NH}_4\text{-Y}$ ($\text{Si}/\text{Al}=5$) encontró que la reacción de cracking causa el traslado de la primera banda de adsorción de los grupos oxhidrilo presentes en la banda de 3640 cm^{-1} y subsecuentemente la de 3540 cm^{-1} . La pérdida de la primera banda se caracteriza por un cambio en la selectividad de producto de hidrocarburos C_3 a C_4 a principalmente C_1 y C_2 , la liberación de los hidrógenos de los oxidrilo de la zeolita es una explicación a la distribución de productos.

A bajas temperaturas (350°C) ningún hidrocarburo C_1 y C_2 se forma pero sí lo hacen productos C_3 y C_4 .



Las tres reacciones anteriores ocurren simultáneamente a diferentes niveles formándose olefinas, la actividad de cracking se visualiza en dos pasos; cracking del hidrocarburo y saturación del mismo con el hidrógeno derivado de los grupos oxhidrilo provocando su agotamiento en la zeolita.

Anderson (125) estudió el cracking de n-hexano, 3-metil pentano y 2-2-dimetilbutano sobre la zeolita ZSM-5-H, los resultados se muestran en la tabla IX-3.

PRODUCTO	COMPOSICION DE PRODUCTO / MOL %		
	n-Hexano	3-Metil-pentano	2,2-Dimetil-butano
Alifáticos C ₁ ,C ₂	9.50	14.8	29.7
Alifáticos C ₃	37.2	27.3	23.2
Alifáticos C ₄	19.2	16.7	4.50
Alifáticos C ₅	4.60	4.10	--
Tolueno	5.2	7.40	8.80
m + p-Xileno	12.6	14.9	18.8
o-Xileno	4.8	6.70	8.70
Trimetilbencenos	6.9	8.10	6.30
Conversión del reactante/mol %	49.6	29.7	9.20
Fración del reactante convertido a aromáticos / mol %	50.9	60.1	69.8
Fración de aromáticos en productos / mol %	29.5	37.1	42.6

Tabla IX-3.Reacciones comparativas de n-hexanos sobre la zeolita ZSM-5-H, a 673°K.

La ausencia de olefinas en la tabla IX-3 es consecuencia de que éstas son intermediarios en la formación de aromáticos, de esta misma tabla la disminución en el grado de conversión es; n-hexano > 3-metilpentano > 2-2-dimetil-butano debido a que los hidrocarburos de cadena ramificada pueden penetrar más fácilmente en

los canales de la zeolita.

Parra y colaboradores (126) estudiaron el cracking del iso-octano sobre la zeolita Linde L-K la formación de varios productos siguieron patrones paralelos y la actividad catalítica aumentó a un máximo aproximado de 4 iones potasio por molécula, para cuando este número fué 2.7 la actividad es más baja. Hopkins (128) encontró que si la zeolita L se intercambia al 66% presenta la misma actividad de cracking de heptano como sucede con la zeolita Na-Y intercambiada al 74%.

El cracking del iso-octano sobre la zeolita NaHY bajo las mismas condiciones experimentales es equivalente al trabajo de Hopkins con la zeolita L a un nivel de intercambio de casi el 70%. Además la máxima actividad de la zeolita L ocurre con una acidez total de aproximadamente 0.5×10^{-3} sitios/celda unitaria resultando casi 5 a 10 veces más alta que la actividad de una zeolita Y con el mismo número de sitios ácidos por gramo. En consecuencia la zeolita L es más activa que la Y, excepto cuando posee bajo contenido de cationes sucediendo esto si la zeolita L pierde sus propiedades. Con ambos tipos de zeolitas (Y y L) el iso-buteno es el producto principal, es notable que mientras las zeolitas KHY son varias veces menos activas que la NaHY, las zeolitas KHL son mucho más activas que las KHY y con menor contenido catiónico. El número óptimo de cationes K^+ por celda unitaria es 4 en la zeolita K-L, si este número disminuye su cristalinidad decae y por lo tanto cambian sus propiedades. Cuando una zeolita KL es intercambiada el incremento en sus propiedades ácidas y catalíticas se atribuyen a la liberación de sitios activos, la disminución de estas propiedades después del máximo nos indica que los sitios no están presentes en los canales con lo cual suceden dos cosas, o los sitios están neutralizados o son inaccesibles, esto conduce

a encontrar una eficiencia de sitio debida a las interacciones de los sitios con los cationes de la estructura localizados en las paredes de las cavidades de las zeolitas. Esta eficiencia se define por un coeficiente entre 0 y 1.

Si la zeolita KL contiene $4K^+$ /celda unitaria al incrementar-se no presenta más sitios ácidos, lo cual demuestra que posee actividad residual localizada en las cavidades pequeñas.

En la literatura se encuentra que el cracking de componentes puros se interpreta en términos de un mecanismo de ruptura β (144) involucrando la formación de iones carbonio en el cracking primario y secundario, lo anterior no es congruente con los datos reportados de cracking de n-pentano cuya distribución de producto aparenta ser totalmente al azar, el pentano y hexano no contienen los suficientes átomos de carbono para que se conozca la ruta de formación de iones carbonio más probable y en cierta forma es este cracking un caso especial (la molécula estandar para demostrar el mecanismo ión carbonio es la 2, 2, 4-trimetil-pentano).

Con base en lo anterior Weeks (129) estudió el mecanismo de cracking del n-nonano sobre cuarzo, sílice-alúmina y la zeolita tipo Y. Los productos observados sobre cuarzo (a $510^{\circ}C$) muestran un mecanismo vía radicales libres, la reacción sobre sílice-alúmina ($500^{\circ}C$) y zeolita Y ($230^{\circ}C$) da una distribución de producto el cual no se aproxima al mecanismo de cracking térmico ni al mecanismo aceptado como ruptura β que produce como intermediarios iones carbonio. Weeks sugiere que la distribución de productos del cracking del n-nonano es un resultado de la desorción que depende de la temperatura que a su vez es al azar y los productos provienen del cracking de un complejo precursor polimérico.

Schulz (115) en su estudio de el cracking e isomerización de n-dodecano sobre la zeolita Pt-Ca-Y la máxima isomerización es de 43% cuando la conversión de cracking es de 100% y sólo se presenta cracking primario. Los catalizadores Pd-Mn-V y Pd-H-V dan isomerización más pobre y muestran cracking primario y secundario a bajo nivel de conversión, la tabla IX-4 se ejemplifica lo anterior.

Catalizador : Temperatura, C :	Número de moles de producto de cracking por 100 moles de C12 sometido a cracking														
	Pt/Ca/zeolita Y					Pd/Mn-V/zeolita Y					Pd/H/zeolita Y				
	265.0	275.0	285.0	300.0	350.0	250.0	275.0	300.0	325.0	350.0	400.0	275.0	300.0	325.0	350.0
Conversión, %	5.0	17.0	56.0	99.5	100.0	5.0	12.0	50.0	100.0	100.0	100.0	16.0	30.6	49.0	63.0
Cracking	—	—	—	—	—	5.0	10.0	31.0	—	—	—	2.9	3.0	3.0	2.2
C12-isomerización	34.0	48.0	35.0	.5	.5	—	—	—	.1	.4	2.9	—	—	—	.1
Etano	—	—	—	.1	.5	.1	.2	.2	.3	1.1	4.6	.2	.2	.2	.4
Eetano	6.7	6.7	7.0	9.0	40.5	11.7	14.8	17.5	19.8	42.9	76.0	19.2	26.9	27.1	27.3
Propano	29.7	30.4	31.8	38.9	101.2	48.0	52.6	55.0	57.3	89.9	105.8	55.6	56.8	57.8	53.0
Butanos	42.3	41.9	41.9	46.3	66.4	48.9	50.6	51.6	53.2	62.0	64.6	52.5	52.2	53.9	55.1
Pentanos	43.5	43.5	42.9	44.2	43.3	43.8	44.0	44.2	44.2	45.6	35.1	43.7	43.4	44.3	44.4
Hexanos	42.3	41.2	41.0	40.3	8.1	36.7	34.7	33.7	32.9	16.2	—	34.0	33.4	32.3	25.1
Heptanos	29.5	30.7	30.4	25.9	—	23.0	20.8	18.6	16.9	1.4	—	17.2	16.9	15.2	12.6
Octanos	6.3	4.0	5.9	1.4	—	2.7	2.1	2.1	1.4	—	—	2.5	2.3	2.1	1.5
Decanos	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dodecanos	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MOLES TOTALES	200.0	200.0	201.0	206.0	269.0	215.0	226.0	223.0	226.0	260.0	269.0	224.0	226.0	228.0	224.0

Tabla IX-4. Distribución molar de productos de cracking sobre tres catalizadores a diferentes temperaturas.

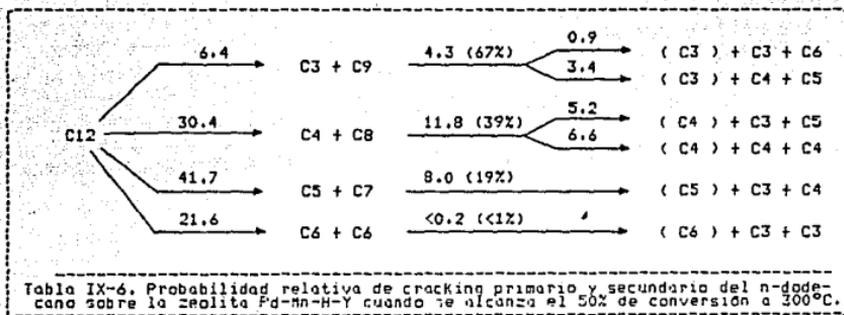
La distribución de los productos de cracking corresponde a valores altamente simétricos para el C₅ y C₇, C₄ y C₃ y C₃ y C₉. A mayor temperatura que la necesaria para la conversión de cracking de 100% la suma de los moles aumenta rápidamente alcanzando un máximo con hidrocarburos de 4 átomos de carbono.

En la tabla IX-5 se encuentra la distribución de productos del cracking primario que es exclusivo para la zeolita Pt-Ca-Y.

En la tabla IX-6 se muestra la probabilidad de cracking primario y secundario sobre la zeolita Pd/Mn-H/Y.

REACCION	TEMPERATURA, °C			probabilidad promedio
	265.0	275.0	285.0	
C12 → C3 + C9	6.5	6.3	6.4	6.4
C12 → C4 + C8	29.6	30.5	31.2	30.4
C12 → C5 + C7	42.3	41.5	41.4	41.7
C12 → C6 + C6	21.7	21.7	21.4	21.6

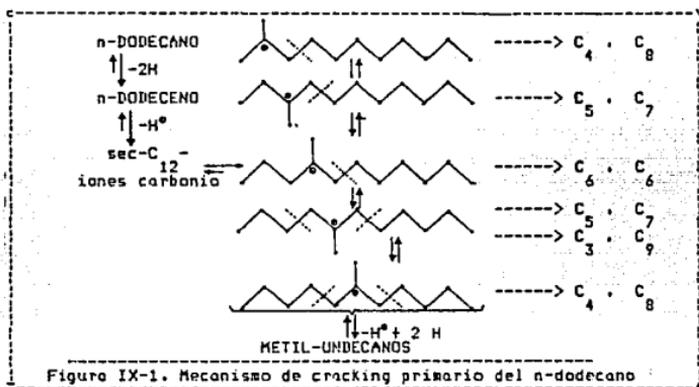
Tabla IX-5. Probabilidad relativa de formación de productos durante el cracking de n-dodecano sobre el catalizador Pt/Co/zeolita Y.



La tabla IX-6 muestra adicionalmente las contribuciones de los productos del cracking primario como orígenes para el cracking secundario el cual sigue el orden: C_9 (11.3) > C_7 (8.0) > C_9 (4.3) > C_6 (<0.2), mientras que el porcentaje de productos primarios convertidos a compuestos de menor peso molecular mediante el cracking secundario sigue la secuencia: C_9 (67%) > C_8 (39%) > C_7 (19%) > C_6 (1%). La selectividad de las reacciones de cracking secundario es como sigue: 4.3 de C_9 se convierte a 0.9 de C_3+C_6 y de 3.4 de C_4+C_5 , pero 11.3 de C_3 se convierte a 5.2 de C_3+C_5 y 6.6 de C_4+C_4 , mostrando para el cracking de C_3 una probabilidad casi igual de romperse a fragmentos de C_3 y C_4 , mientras que la

probabilidad de formación de C_3 es más baja que la de formación de C_4 a partir de C_9 .

Las reacciones de isomerización y cracking de n-dodecano son simultáneas sobre las zeolitas Pt-Ca-H, Pd-Mn-H- y Pd-H-Y, en primer lugar ocurre la formación de isómeros C_{12} y a continuación se presenta el cracking de éstos. lo cual se representa en la figura IX.1



Una vez que ha ocurrido el cracking los productos son isomerizados a bajas temperaturas habiendo además reacciones de isomerización y cracking primarios y secundarios, los productos de reacción en mayor proporción son hidrocarburos de cadena ramificada con grupos 2-metilo y su cantidad esta gobernada por la adsorción química competitiva de los isómeros de n-dodecanos.

Bell (131) reporta el cracking de n-hexadecano a baja temperatura en condiciones anhidras y en presencia de agua sobre las zeolitas y sílice-alúmina comerciales, en ambos casos el agua reduce la actividad del catalizador, la distribución de producto

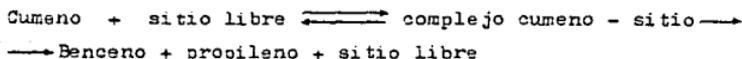
fué aproximadamente idéntica, los productos líquidos son de C_4 a C_{15} con una proporción de parafina/olefina de 1:2 y de hidrocarburos de cadenas ramificadas/lineales de 1:2, en el caso de la sílice-alúmina (de menor actividad) la presencia de agua muestra un cambio en el mecanismo de cracking, este cambio no se puede explicar con los mecanismos via iones carbonio ni radicales libres.

Otsuma, Arai y Ukihashi (132) estudiaron la correlación del carácter ácido de las zeolitas X y Y intercambiadas con hidrógeno, calcio y lántano la acidez de estas zeolitas fué comparada con los catalizadores de sílice-alúmina amorfa, quienes encontraron que la acidez es generalmente mayor en las zeolitas (2-3 meq/g) que en la sílice-alúmina (0.5 meq/g). El rango de fuerza ácida en las zeolitas es más grande $H_0 = +3.3a -3.2$ que en la sílice-alúmina ($H_0 < -3.2$), muy importante es el hecho que los sitios ácidos aumentan no sólo en número sino también en fuerza con el aumento en el grado de intercambio catiónico quedando esto apoyado en el cracking de cumeno con las zeolitas a las que se les determinó su acidez. La tabla IX-7 muestra éstos resultados:

MUESTRA DE CATALIZADOR	GRADO DE INTERCAMBIO CATIÓNICO, %	CANTIDAD DE CATIONES EN LA ZEOLITA(meq/g)	CONVERSION DE CUMENO, %
H-X	80.7	4.48	79.8
H-Y	87.5	3.73	95.3
Ca-Y	72.0	4.02	8.7
Ca-X	95.7	5.37	68.3
Ca-Y	100.0	4.26	76.3
La-X	95.7	3.37	86.0
La-Y	86.0	3.67	97.1

Tabla IX-7. Conversión de cumeno en función del intercambio catiónico .

La temperatura de reacción es de $450^{\circ}C$; el mecanismo de cracking de cumeno se describe como:



Considerando la adsorción en el equilibrio establecen la siguiente relación:

$$\frac{P_c}{r} = \frac{1}{k_3 B_o \cdot P_c} + \frac{1}{k_3 B_o K} \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

Donde: P_c = Presión parcial del cumeno
 r = Velocidad de reacción
 B_o = Número de sitios activos
 K = Constante de equilibrio de adsorción

La constante de velocidad k_3 es una medida de la habilidad de la ruptura del complejo. El valor $k_3 B_o$ se determina del inverso de la pendiente de la gráfica P_c/r contra P_c .

La actividad catalítica en la zeolita X se representa en el siguiente orden: La-X (35.7% de intercambio) > H-X (30.7) > Ca-X (72.0); en la zeolita Y, aunque la cantidad de intercambio catiónico fué menor que en la zeolita X, presentó muy alta actividad en cualquier forma catiónica. (ver tabla de resultados) Estos resultados coinciden con la fuerza ácida pero no con la acidez. La actividad catalítica aumenta más que linealmente con el aumento en el grado de intercambio, éstos fenómenos demuestran la heterogeneidad de la superficie zeolita tanto para esta reacción como para la propilación de benceno sobre la zeolita tierras raras-Y y la isomerización de hexano sobre Pt/Ca-Y. El cambio en la energía de activación con el grado de intercambio catiónico puede ser un reflejo de la diferencia en la naturaleza de dos clases de sitios activos, S_I y S_{II} .

A un bajo nivel de intercambio en la zeolita CaY a LaY los cationes Ca^{2+} ocupan principalmente los sitios S_I mientras que

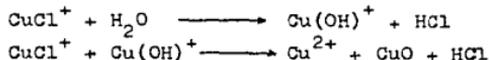
a un nivel mayor se ocupan los sitios S_I y S_{II} y por lo tanto conduce a pensar que la mayor actividad catalítica se origina en los sitios S_{II} .

En el cracking de cumeno sobre las zeolitas H-Y y La-Y, Corra y Wojcieckowski (133) y más tarde Katsanos y Kotinopulus (151) identificaron cuales eran los productos primarios y secundarios. Los primarios son: benceno (estable), etilbenceno (primario y secundario estables), n-propil-benceno (primario y secundario, estable), propileno (estable), isobuteno (primario y secundario estable) n-buteno (primario, secundario, estable), cimeno (estable), m-p-di-iso-propilbenceno (estables) etil tolueno (primario y secundario inestable), mientras los productos secundarios son: tolueno (estable), metano (estable), etileno (estable), etano (estable), isobutano (estable), n-butano (estable). Un resultado generalmente aceptado es que las reacciones como el cracking de cumeno y la desproporción de alquil-aromáticos es vía iones carbonio sobre sitios ácidos de Brønsted. Por medio de la comparación de las energías de activación del cracking de cumeno a benceno y propileno, y de la dismutación de cumeno a benceno y m-p-di-iso-propil-benceno conducen a concluir que los sitios ácidos de Brønsted son los mismos en los dos catalizadores (H-Y y La-Y). Las diferencias en las constantes de velocidad se deben a la cantidad de sitios de Brønsted en los dos catalizadores.

Por otro lado las reacciones tales como la isomerización de cumeno a n-propil-benceno y la dismutación del cumeno a cimeno y etil-benceno son atribuidos a los sitios ácidos de Lewis son los mismos para los dos catalizadores en discusión, las diferencias en las constantes de velocidad de éstas reacciones se deben al número de sitios de Lewis.

La formación de iso y n-buteno ocurre en dos pasos, el primer paso da la formación de butil-benceno y es catalizado por un sitio ácido de Lewis, el segundo es más rápido y es un paso de cracking, catalizado por sitios ácidos de Brønsted en donde se produce iso o n-butenó y benceno, los butenos se forman mediante este mecanismo y el paso controlante es el que involucra la dismutación sobre un sitio de Lewis. Por último, como ya fue mencionado los sitios ácidos de Brønsted y Lewis para las zeolitas H-Y y La-Y son los mismos para ambos catalizadores, las diferencias observadas en actividad solamente se refieren al número de sitios activos. La zeolita H-Y tiene más sitios ácidos de Brønsted y menos sitios ácidos de Lewis que la zeolita La-Y.

Tutsumi (134) estudió el cracking de cumeno sobre la zeolita sintética tipo faujasita intercambiada con cobre, encontró que el nivel de actividad aumenta como resultado del intercambio del sodio por cationes cobre dependiendo si el intercambio se efectúa con una solución de cloruro o de nitrato. La zeolita intercambiada en una solución de cloruro de cobre es más activa que con una solución de nitrato, esto es debido a que el intercambio con la solución de cloruro este se efectúa en forma de CuCl^+ , el contenido de cloro residual se puede relacionar con la actividad de la zeolita, los sitios fuertemente ácidos formados se representan por la siguiente ecuación:



La reacción de cracking de cumeno ocurre a 300°C , la regeneración del catalizador provoca que su actividad aumente y después disminuya, este fenómeno no se observa con zeolitas intercambiadas con metales de transición tales como: Ni, Fe, Co y Cr.

La reducción de los cationes Cu^{2+} y la oxidación de Cu^+ y Cu^0 son causadas por los reactantes o por los productos, principalmente hidrocarburos. Los hidrocarburos se convierten en iones carbono con su reducción y en carbaniones con su oxidación las dos especies formadas Cu^+ y Cu^0 en la reducción del Cu^{2+} juegan un papel importante en las reacciones descritas.

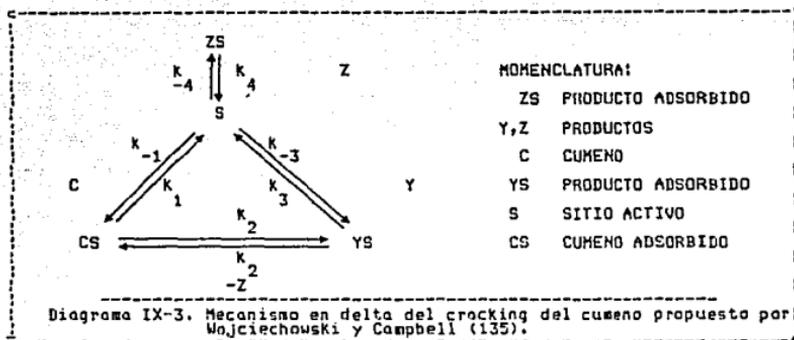
La zeolita $\text{NH}_4\text{-L}$ (121, 134) presenta alta actividad de cracking a baja temperatura de reacción. Los centros activos para el cracking de cumeno sobre catalizadores zeolita son los sitios ácido de Brønsted, en el caso de la zeolita $\text{NH}_4\text{-L}$ que se convierte a H-L y NH_3 a 450°C , el proton H^+ actúa como ácido de Brønsted, esto ocurre de igual manera con la forma K-L. La faujasita -Na y la zeolita Ca-L son inactivas para el cracking de cumeno y su actividad catalítica es muy baja a 350°C .

La mordenita -Ca es inactiva en el cracking del cumeno (porque sus canales principales están bloqueados con los cationes Ca^{2+}) y la faujasita tiene actividad catalítica debido a la formación de un campo electrostático en su superficie.

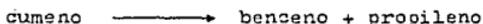
Wojciechowski y Campbell (135) en su estudio del cracking de cumeno sobre la zeolita La-Y postularon que el cracking sigue un mecanismo en delta mostrado en el diagrama IX-3.

En el diagrama IX-3 el modelo considera que existe la adsorción de equilibrio entre C, Y y Z, para lo cual la ecuación de consumo de cumeno se representa como:

$$-r_c = k_2 [CS] - k_{-2} [YS] [S]$$



En otro estudio posterior Wojciechowski (136) estudió el cracking del cumeno con catalizadores envejecidos y utilizó también zeolita La-Y, en su estudio aplicó la teoría de tiempo de corrida del decaimiento de un catalizador al envejecimiento de la zeolita, que para este caso es de orden 1, implicando que dos sitios activos sobre el catalizador son inhibidos en cada proceso de desactivación, el envejecimiento del catalizador puede ocurrir mediante la reacción de dos especies adsorbidas (mecanismo de Hinshelwood) para la reacción:



El propileno reacciona como principal reactante en la formación de coque, este se deposita en los centros activos provocando la pérdida de actividad del catalizador durante su uso.

La velocidad de envejecimiento del catalizador según Wojciechowski (136) es inversa a la temperatura y tiempo de reacción. A 400°C la velocidad de decaimiento es más rápida que a temperaturas de reacción más altas y la reacción sobre La-Y está

limitada por efectos difusionales.

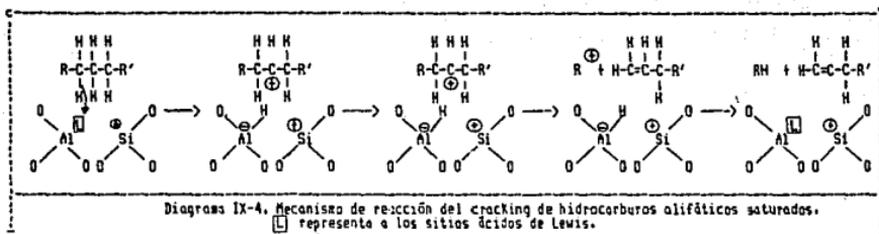
El cracking de cumeno y el hidrocracking de n-decano y decalin son mucho mayores en una mordenita teniendo una relación de Si/Al de 64 que con una de 12.

Weller y Baur (137) encontraron que el cracking de n-hexano aumenta con la relación Si/Al por otro lado, Kranich y colaboradores reportaron que altos valores de la relación Si/Al muestran pérdida de actividad de cracking para el cumeno.

Turkevich y Ono (138) reportan el cracking de cumeno sobre las zeolitas Linde A, Linde X y la faujasita tipo Y, en ellas los sitios ácidos de Brønsted son los centros activos en el cracking. Si a estas zeolitas se les incorpora Pd y se les adsorbe H₂, se producen en su superficie sitios ácidos de Brønsted e inhibe la conversión de sitios ácido de Lewis-base-de Brønsted.

El cracking de n-alcanos sobre la zeolita ZSM-5 (152) produce n-alquenos a 450°C sin la producción de hidrógeno, las reacciones son monomoleculares para el hexeno, hepteno y octeno y bimolecular para el penteno. La actividad de las zeolitas es alta porque poseen sitios ácidos, en 1980, Borodzinski y colaboradores (139) tratan de dar la pauta para que las zeolitas que se emplean en el cracking de parafinas sean mejoradas, ellos experimentaron con las zeolitas LaY y HY para lo cual presentan evidencias que soportan que la reacción inicial de cracking de una alimentación de hidrocarburos alifáticos saturados ocurre en sitios ácidos de Lewis sobre ambas zeolitas, dichos sitios en naturaleza no son similares, sino idénticos para ambas zeolitas y están en mayor cantidad en la zeolita LaY. El diagrama IX-4 muestra el mecanismo de reacción inicial para el cracking de hidrocarburos

alifáticos saturados, donde los sitios ácidos de Lewis están representados por \square .



Los sitios ácidos de Lewis y Brønsted son reactivos en el cracking catalítico, cada uno interactúa con diferente reactante. Las velocidades iniciales de reacción son útiles para detectar la presencia de los sitios ácidos de Lewis los cuales están en mayor cantidad en la zeolita LaY que en la zeolita HY, como resultado final de esta diferencia es que en el rango de aplicación práctica, la zeolita HY da mayor conversión y producción de gasolina. Tal comportamiento no es debido a mayor "actividad" en la HY pero es causado a la concurrencia de varios efectos que se interactúan, entre ellos están la actividad, la cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis, y las propiedades de decaimiento, si se trata de mejorar uno de los puntos anteriores a menudo se cae en consecuencias indeseables en el otro.

La reacción inicial de una alimentación de gasoil compuesta de hidrocarburos saturados se efectúa a determinado rango de acidez de los sitios ácidos de Lewis, los cuales son más numerosos en la zeolita LaY que en la LaH y la diferencia es mayor para los sitios débiles que para los sitios fuertes, cuando una o-

lefina se produce tiende a reaccionar en los sitios ácidos de Brønsted los cuales coexisten con los sitios de Lewis en ambos catalizadores. Los sitios de Brønsted conducen a la dismutación de olefinas a coque y productos saturados disminuyendo la producción de olefinas y disminuyendo su estabilidad, con lo que los productos son isoparafinas, saturados y coque, evidentemente son producidos en mayor cantidad sobre la zeolita HY que en la LaY.

Turkevich y Ono (133) estudiaron el cracking de hidrocarburos saturados de cadena ramificada y encontraron que los sitios ácidos de Brønsted son los responsables del cracking, pero un número pequeño de sitios ácidos de Lewis y / o sitios base de Brønsted son necesarios como co-centros para iniciar la reacción de cracking produciendo iones carbonio. A diferencia del cracking de cumeno en el que la molécula es rota, en el cracking de hidrocarburos saturados de cadena ramificada el ión carbonio actúa como una superficie activa intermedia, el ión carbonio se produce fácilmente con la extracción de un ión hidronio del hidrocarburo mediante los sitios ácidos de Lewis, otra diferencia en el comportamiento catalítico de los hidrocarburos saturados de cadena ramificada de un hidrocarburo aromático con una cadena lateral es la dependencia de la actividad del catalizador en el grado de descationación. Mientras en el caso de cumeno la constante de reacción es proporcional al grado de descationación (más del 50% de descationación). En el caso del dimetil butano la descationación al 12% no produce centros activos pero desde el punto de vista de actividad catalítica es proporcional a la descationación de más del 50%.

Si se incorpora Pd a la zeolita en cracking de hidrocarburos saturados de cadena ramificada, el catalizador muestra efectos opuestos a los encontrados para el cracking de cumeno.

En resumen un pequeño número de sitios ácido de Lewis son necesarios para el cracking de hidrocarburos saturados de cadena ramificada. El uso de Pd e H_2 introduce al hidrógeno en el catalizador y convierte cualquier sitio ácido de Lewis en ácidos de Brónsted. La función principal del Pd y otros metales que hidrogenan el catalizador es la de provocar la disminución de la concentración de sitios ácidos de Lewis y de esta forma minimizar el cracking de hidrocarburos saturados de cadena ramificada (que son valiosos industrialmente) y a la vez mejoran el corte de cadenas laterales de los alquil aromáticos.

Turkevich y Ono (138) estudiaron el cracking de hidrocarburos insaturados de cadena ramificada. En las reacciones catalíticas del 2, 3-dimetil-2 buteno y el 2, 3-dimetil-1-buteno sobre la zeolita Y descationada en el rango de 200-550°C, observaron tres reacciones:

- 1a. migración del doble enlace produciendo el 2, 3-dimetil-1-buteno y el 2-3-dimetil-2-buteno.
- 2a. isomerización produciendo 3-3-dimetil-1-buteno
- 3a. cracking

A 200°C la isomerización del doble enlace es la reacción dominante alcanzándose el equilibrio entre los dos isómeros. Hay también isomerización para formar el 3-3-dimetil-1-buteno. A 300°C los 2, 3-dimetil-butenos han casi desaparecido del producto, casi 55% del producto es 3-3-dimetil-1-buteno, el cracking aumenta a 13% de los C_5 's y 26% de C_4 's. Los C_3 's empiezan a aparecer en el producto. La formación de parafinas se favorece sobre las olefinas (10-3%) en los C_5 's y en los C_4 's (20-6%). No obstante en los C_3 's las olefinas predominan (3.0 a 0.3%).

A 400°C el nivel de 3-3-dimetil-1-buteno es todavía más alto (5-52%) y los C_4 's y C_5 's permanecen al mismo nivel que a 300°C

La presencia de propileno aumenta casi el 10%, y a 500°C y más, el propileno es el producto principal, parece como si el 3,3-dimetil-1-buteno sea el intermediario en el cracking de los 2,3-dimetilbutenos.

Al comparar el cracking del hidrocarburo saturado correspondiente y de buteno el pretratamiento del catalizador tiene poco efecto en su actividad catalítica.

Durante el cracking catalítico de un destilado neutro sobre las zeolitas LaX y LaY, Jer-Jeng Yeh y W. Wojciechowski (140) encontraron que los dos catalizadores difieren poco en su conversión, pero existe una notable diferencia entre los dos catalizadores en lo que respecta a su actividad hacia olefinas de cadena corta, por ejemplo en la zeolita LaX, las olefinas son rápidamente saturadas, craqueadas y convertidas a coque.

El cracking catalítico de gas oil sobre LaY da como productos principales gasolina, buteno, n-butano y propileno, los productos secundarios son iso-butano, propano, etileno, etano, metano y coque, la gasolina y el buteno son productos primarios inestables, mientras el n-butano y propileno son productos primarios estables, y todos los productos secundarios son estables.

La zeolita LaX posee diferente actividad en la producción de olefinas, pero su actividad hacia productos saturados es similar a la de la zeolita LaY, esta diferencia en comportamiento tiene como base la actividad de transferencia de hidrógeno. La zeolita LaX es un agente más activo en la transferencia de hidrógeno que la LaY, esta mayor actividad tiene sólo un ligero efecto sobre la selectividad inicial del catalizador cuando una alimentación saturada se somete a cracking, la actividad de transfe-

cia de hidrógeno es mayor cuando las olefinas aparecen en los productos, una vez que han aparecido y al estar en contacto con el catalizador LaX son transformadas a coque, el catalizador pierde actividad y los productos olefinicos de cadena corta son sometidos a una variedad de procesos, los cuales son convertidos a gases saturados ligeros y coque, la alta actividad del catalizador se destruye por la formación de coque y la actividad de transferencias de hidrógeno excesiva se atribuye a la presencia de los cationes La^+ .

Entre las innovaciones de diseño y operación de los regeneradores en los procesos de cracking de fluido catalítico (FCC) existe la tendencia a la operación a alta temperatura para lo cual se han hecho necesarios estudios para entender más cuantitativamente el mecanismo de desactivación para diseñar y evaluar el catalizador adecuado. La estabilidad de los catalizadores de cracking hacia la desactivación es una de sus propiedades más importantes, la selectividad, la producción deseable en comparación con las propiedades indeseables tienen un efecto profundo en la economía del cracking, la estabilidad del catalizador influencia la producción total de producto y el costo de operación.

Los catalizadores que poseen a alguna zeolita el principal modo de desactivación involucra la pérdida de área superficial debida a el crecimiento de partículas contaminantes (pérdida de porosidad). Los catalizadores amorfos se desactivan mayormente con el tratamiento hidrótermico que con el tratamiento térmico, en este caso se supone que el decaimiento de la actividad es de primer orden. La inclusión de las zeolitas como componentes activos de los catalizadores de cracking tienen características únicas de desactivación (141). La desactivación de estos catalizadores se representa empíricamente como la suma de los decaimien-

tos independientes de primer orden:

$k_d(T) = A_M \exp(-E_M/RT) + A_Z \exp(-E_Z/RT)$, los subíndices M y Z representan al soporte o matriz y a la zeolita respectivamente, la ecuación indica la desactivación independiente del soporte (por ejemplo pérdida de su porosidad) y de la zeolita (por ejemplo, pérdida de su cristalinidad).

Normalmente cuando se diseña un regenerador de FCC se considera que su operación es isotérmica, el catalizador entra al regenerador a 850-1000°F y es rápidamente calentado a 1150-1350°F, a éstas temperaturas el CO adsorbido en el catalizador continúa su oxidación y provoca que la temperatura aumente de 50-250°F más, con lo cual la velocidad de desactivación es severamente influenciada.

Chen y colaboradores (142) discuten la desactivación irreversible de los catalizadores zeolita en el cracking de un fluido en una unidad comercial, la pérdida irreversible de actividad se atribuye a su estabilidad hidrotérmica debido a que la influencia del vapor y la alta temperatura producen cambios en el área superficial, en el tamaño de poros y pérdida de sitios activos con la destrucción del cristal, normalmente la vida promedio de un catalizador zeolita en el cracking comercial es de 20 a 100 días, la pérdida de catalizador debida al rozamiento entre partículas parece ser la razón principal para adicionar nuevo catalizador y mantener la cantidad adecuada. La pérdida de actividad se detecta con la conversión y selectividad de productos, una de las causas de esta pérdida es el depósito de metales como níquel y vanadio y la adsorción de SO_2 en bajas concentraciones.

El catalizador fresco normalmente tiene una actividad inicial de 73% y rápidamente se aproxima al estado estacionario el cual

es el 69% y permanece practicamente constante. Después de 650 ciclos (cracking y regeneración) lo que es equivalente a 27 días en una operación comercial, las medidas de actividad en el laboratorio fueron mayores, debido a que en la práctica se sobrepasa la temperatura límite (1,300°F) ocurriendo desactivación acelerada del catalizador.

En los regeneradores comerciales se pueden exceder los 1,400°F por lo que la velocidad de desactivación del catalizador puede mejorarse si estas temperaturas pueden evitarse, la resistencia a la desactivación del catalizador puede optimizarse si es estabilizado antes de adicionarse a la unidad.

La UOP (Universal Oil Products Co., 130), utilizó para el diseño de reactores el concepto de aumento de cracking el cual tuvo una gran aceptación en el mercado. La UOP desarrolló tecnología para diseñar y construir unidades con mayor cracking F.C.C.

Las zeolitas debido a su alta actividad proporcionan un sistema de tiempo de residencia realmente corto con rápida separación del catalizador e hidrocarburos permitiendo detener las reacciones de cracking en un tiempo óptimo para alcanzar la distribución de producto deseado. La utilización de flujo a alta velocidad permite conversiones altas implicando íntimo contacto del catalizador y el hidrocarburo.

La UOP propone que para el diseño de un reactor que utiliza a las zeolitas como catalizador el diámetro del reactor debe ser mayor que lo que marcan los estandares de diseño así como la longitud del lecho con el propósito de introducir mayor tiempo de residencia lo cual ayuda a lograr una operación uniforme y continua, la tecnología desarrollada por la UOP produce gasolinas de

menor punto de ebullición.

ALQUILACION

El descubrimiento de la alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas sobre las zeolitas se inició cuando el benceno fué alquilado con propileno a 250°C (con una relación de 1.5 de aromáticos a olefina) sobre las zeolitas 13X (relación Si/Al=1.25) obteniéndose 9% de un alquilato formado por 83% en volumen de isopropil benceno y 17% en volumen de poli-alquil-bencenos, para esta reacción la zeolita 4A es inactiva, la zeolita MgX resultó ser más activa en comparación con los catalizadores convencionales que necesitan condiciones más drásticas. Las zeolitas tipo Y descatonadas poseen alta actividad para la alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas C_2-C_{12} o haluros de alquilo, la actividad de estos catalizadores es comparable a la del cloruro de aluminio promovida con HCl y es mayor que la de los aluminosilicatos amorfos, a una atmósfera de presión y $150-250^{\circ}\text{C}$, con una relación de benceno a etileno igual a 5, se alcanza una conversión del 80% (con respecto a la olefina), la reactividad de las olefinas guarda el siguiente orden: propileno, buteno-1, buteno 2, isobutileno. La alquilación del benceno con etileno o propileno en fase vapor a 300°C produce 45% de etil benceno, en el caso de la alquilación con una mezcla de propileno propano, la zeolita NaY es inactiva, mientras que, la forma descatonada (con cationes amonio) produce 50% si la proporción de benceno a hidrocarburo alifático es de 2. La zeolita CaY bajo estas condiciones produce 64%. El modificar la proporción molar de benceno a olefina de 2 a 6, hace que la producción de alquil bencenos aumente y el producto principal sea monoalquilbenceno, para la reacción de alquilación la actividad de la zeolita aumenta al aumentar la relación Si/Al, los productos de reacción contienen un pequeño porcen-

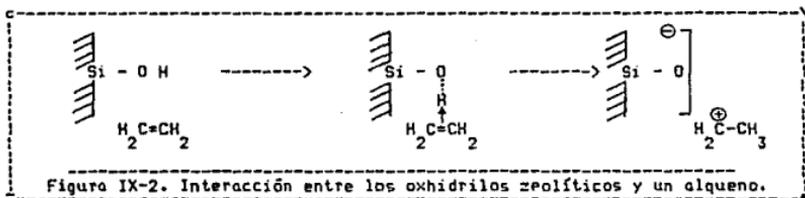
taje de hidrocarburos C_6 (aproximadamente 3%) y algún poli-alquil benceno. Con una adecuada selección de las condiciones se logra obtener una selectividad del 95 - 100% de la producción de mono alquil benceno, (la zeolita ZSM-5 intercambiada con Mg produce 98-99% de para-etilbenceno, 159). La forma CaY es más activa (a $250^{\circ}C$ da 6% de producción) que el catalizador obtenido en la forma NaY (a $300^{\circ}C$ da 50% de producción).

Venuto y colaboradores (143) encontraron que la reacción de benceno y etileno da mayor cantidad de productos alquilados cuando la zeolita tipo faujasita (Linde X, Linde Y) se usa como catalizador, principalmente la H-mordenita.

La H-mordenita posee orificios más grandes que el tamaño de la molécula de benceno, los resultados a $300^{\circ}C$ son una excelente prueba de selectividad en la alquilación del benceno con olefinas. La actividad del catalizador alcanza su máximo después de ser activado a $450^{\circ}C$, este resultado guarda cierta relación entre la temperatura y la concentración de sitios activos. Los sitios Brønsted tienen decisiva importancia para el mecanismo catalítico, la actividad tiene su valor más bajo a $450^{\circ}C$ mientras la concentración de los sitios activos se mantiene constante. La energía de activación aparente es baja (10 kcal/mol) lo que indica que el proceso es controlado por la adsorción en los poros de las zeolitas. Más tarde Topchieva obtuvo un valor de energía de activación similarmente bajo (7.6 kcal/mol) para la alquilación de benceno con propileno sobre la LaY siendo una de las zeolitas más activas.

Hanford y Ward (144) compararon la isomerización de o-xileno sobre varias zeolitas (MgX, CaY, MgY, REY, HY, H-Mordenita) y concluyen que es mejor catalizada por la H-mordenita, por otro lado durante la alquilación del benceno con etileno su energía de acti-

vación aparente es baja (10 Kcal/mol) esta es una buena prueba de la transferencia de protones de los grupos OH zeolíticos. Por lo tanto es posible que sea el paso de velocidad controlante durante la alquilación de benceno (Figura IX-2). Aunque no queda descartada la posibilidad de que la difusión este involucrada en el paso determinante de la reacción.



P. Venuto (145) establece la posibilidad de que la alquilación de benceno sobre las zeolitas ocurre mediante un mecanismo de Rideal, en el caso anterior ($C_6H_6 + C_2H_4$) por ejemplo, el etileno se adsorbe en ciertos sitios activos, el otro reactante no se enlaza y se forma la fase homogénea. Debido a que los diámetros de las moléculas que penetran y los poros de las zeolitas son comparables, ninguna de las moléculas dentro de los poros puede considerarse libre y sin interactuar con el sólido, esto implica un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, pero no ocurre, porque las especies serían adsorbidas en el mismo tipo de sitio, es posible que las moléculas de etileno y benceno se adsorban en diferentes sitios adyacentes y las moléculas de benceno puedan parcialmente impedir que las especies de etileno alcancen los sitios de activación.

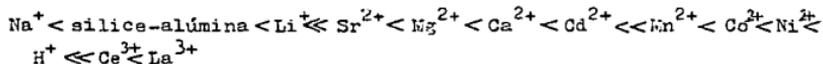
La alquilación de tolueno con metanol sobre la zeolita H-Y fué estudiada por T. Yashima y colaboradores (146) reportando que la posibilidad de obtener derivados orto y para es mayor en la producción del isomero "para", lo cual implica que existe una ope-

ración general de orientación en la zeolita.

Los sitios activos de los catalizadores zeolita para la alquilación han sido considerados del tipo ácido de Brønsted y se han clasificado según su acidez:

- 1.- Centros activos tipo ácido fuerte de Brønsted
- 2.- Centros activos tipo ácido medio de Brønsted
- 3.- Centros activos tipo ácido débil de Brønsted

Para comparar la actividad catalítica de las zeolitas tipo Y prepararon una serie de muestras con diferentes cationes (con métodos similares de activación, temperatura, tiempo, atmósfera y presión), la actividad catalítica de la zeolita tipo Y intercambiada con cationes para la reacción en discusión es en el siguiente orden:



En otras palabras la activación de los cationes monovalentes <divalentes <HY <REY, los catalizadores HY, LaY y CeY los cuales dan p-xileno selectivamente al inicio de la reacción tienen centros activos del primer tipo, los catalizadores NiY, CoY, MnY, CdY, MgY, y CaY los cuales invierten la orientación con el tiempo de reacción sus centros activos son del segundo tipo, y por último los catalizadores LiY, NaY, y SrY los cuales no dan p-xileno selectivamente poseen centros activos del tercer tipo.

Los sitios ácidos de Brønsted juegan un papel importante en la selectividad de p-xileno. La formación de agua en la reacción afecta el comportamiento de la zeolita y es más evidente en los catalizadores que invierten la orientación de la reacción, esto

se puede deber probablemente a la inversión de los sitios ácidos de Lewis a ácidos de Brönsted y esto produce un cambio de o-xileno a p-xileno.

La isomerización de o-xileno a p-xileno y viceversa (51) no ocurre ni aún sobre catalizadores NiY los cuales no han mostrado producción de p-xileno en cantidad significativa aunque el m-xileno se forma en cierta cantidad.

Venuto (108 y 147) estudió la alquilación de fenol en fase líquida con varios agentes alquilantes en la presencia de zeolitas sintéticas y reportó que la producción de isómeros meta de alquil fenoles de alto peso molecular es muy pequeña, pero aumenta a temperaturas altas o a tiempos de reacción mayores.

La alquilación de tolueno con alcoholes alifáticos C_2 a C_4 sobre la zeolita HY fué estudiada también por Yashima y colaboradores (148) el orden de reactividad de los alcoholes para formar alquil-toluenos coincide con la estabilidad de los iones carbonio correspondientes: etil < n-prooil \approx n-butyl < isopropil \approx secbutil < isobutil < ter - butil.

Durante la alquilación con alcoholes C_3 y C_4 la producción de isómeros orto de alquiltoluenos es pequeña y disminuye con el incremento de la temperatura de reacción. En el caso de los alcoholes iso- y tert-butilo no se produce o-tert-butiltolueno, lo cual es un ejemplo de impedimento estérico del grupo metil del tolueno y el grupo alquil del alcohol. En general la isomerización de alquilaromáticos depende de los iones carbonio del grupo sustituyente, en la alquilación con alcohol etílico la producción de m-etiltolueno es baja, caso similar es el caso del metanol (146), en la alquilación con alcohol propílico el m-isopropiltolueno es siempre el

producto principal en el rango de temperatura de 140 a 180°C.

En la alquilación de tolueno con alcoholes sobre zeolitas sintéticas, la actividad del catalizador cambia considerablemente con el tiempo. La composición de cada alquiltolueno isómero se aproxima a un valor constante con el tiempo de proceso. En la alquilación con alcohol n-propílico e isopropílico la producción del isómero meta es mayor que para el isómero "para". En el caso de los alcoholes n-butyl y secbutyl la producción es casi la del isómero para.

Generalmente, la alquilación de tolueno con alcoholes sobre un catalizador ácido es de orientación orto y para, la mayoría de isómeros meta de alquil toluenos se forman por isomerización de los isómeros que inicialmente se produjeron. La isomerización de propil-tolueno es más rápida que la del butyl-tolueno. La diferencia de isomerización entre el propil y butyl-toluenos no es causada por la estabilidad de los iones carbonio del agente alquilante por que no hay diferencia apreciable en la producción total de los alquil toluenos correspondientes en las mismas condiciones de reacción. Por tanto se sugiere que la isomerización secundaria de alquil-toluenos disminuye por efectos geométricos de la zeolita; es decir, esta limitada la libre migración de los grandes grupos alquilo en el enrejado de la zeolita.

La alquilación del tolueno con alcohol ter-butílico se efectúa a temperatura más baja que la del punto de ebullición del tolueno, a tal temperatura la selectividad del p-tert-butiltolueno alcanza 90% con un mínimo de isomerización secundaria.

La alquilación de tolueno con metanol sobre NH_4^+ , cationes tri- y divalentes intercambiados en zeolitas producen una mezcla

de xilenos, la reacción de alquilación no ocurre sobre el catión alcalino, excepto en LiY (a $T < 250^{\circ}\text{C}$), a mayor temperatura el tolueno se alquila con metanol y con formaldehído sobre el catión presente en las zeolitas y se convierte selectivamente a xilenos o a una mezcla de estireno y etilbenceno de acuerdo a la clase de cationes intercambiados. El estireno se produce por la alquilación de tolueno con formaldehído formado por la deshidrogenación del metanol y una parte del estireno se hidrogena a etilbenceno.

T. Yashima y colaboradores (149) estudiaron la alquilación de tolueno con formaldehído y metanol sobre la zeolita X intercambiada con varios cationes alcalinos, la actividad del catalizador cambia considerablemente con el tiempo de proceso, los cambios se pueden deber a la continúa desactivación del catalizador y a la reacción en paralelo que ocurre. En la mayoría de los casos cerca del 90% del metanol o formaldehído fué convertido, parte de los agentes alquilantes que no intervinieron en la formación de alquil aromáticos se consumieron produciendo dimetiléter, CO, H₂ y CO₂.

La zeolita 13X y SK40 conteniendo pequeñas cantidades de cationes multivalentes les dan propiedades ácidas y catalizan alquilaciones en el anillo aromático. Las zeolitas NaX y NaY producen estireno y etilbenceno los productos aromáticos de esta alquilación cambian dramáticamente con el tipo de catión alcalino intercambiado no obstante los productos son comunes, por lo que no hay diferencias entre el metanol y el formaldehído como agentes alquilantes, lo que comprueba que el metanol en el primer caso de reacción es transformado a formaldehído y entonces reacciona con el tolueno para producir estireno.

La actividad catalítica depende del tipo de zeolita (X, Y)

y de la basicidad del metal: $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, aunque la actividad de la CsX es baja porque destruye su cristalinidad.

Yashima en sus conclusiones establece lo siguiente:

- 1o. La alquilación de tolueno con metanol y con formaldehído es promovida sobre cationes alcalinos intercambiados en zeolitas a una temperatura de reacción alta ($> 350^\circ$), xilenos y una mezcla de estireno y etil-benceno son selectivamente formadas sobre las zeolitas intercambiadas con Li^+ y Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .
- 2o. El formaldehído es más reactivo que el metanol en la alquilación selectiva de tolueno, la alquilación de su anillo bencénico depende de la acidez del catalizador, el envenenamiento con anilina o con ácido (HCl) provoca la alquilación en cadena lateral del tolueno, este método ayuda a demostrar la basicidad catalítica.

Chen y Kaeding (15C) encontraron que es posible alquilar o dismutar ciertos compuestos monosustituídos del benceno para alcanzar casi el 100% de selectividad en la producción de derivados para-disustituídos con la zeolita ZSM-5. Un ejemplo es la alquilación de tolueno con metanol para dar principalmente o-xileno y agua. El tolueno produce para-xileno y benceno. Las reacciones químicas catalizadas por zeolitas ocurren principalmente dentro de la estructura interna, en especial la estructura de zeolita ZSM-5 es importante porque ciertos derivados del benceno caben en ella y son capaces de difundirse, alcanzar los sitios catalíticos, sufrir la reacción y el producto desorberse y salir de la estructura.

Quando el metanol reacciona sobre la ZSM-5 se produce una mezcla de productos aromáticos y alifáticos con un máximo de 10 átomos de carbón, esta limitación en peso molecular es un resultado de las reacciones que ocurren en un espacio limitado que determina el tamaño de las moléculas de producto (160).

Las entradas a los canales de la zeolita ZSM-5 están formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno, sus dimensiones son intermedias a las de la zeolita A y faujasita (8 y 12 respectivamente). La zeolita ZSM-5 adsorbe hidrocarburos monocíclicos y excluye moléculas con dimensiones mayores que las de el 1, 3, 5-trimetilbenceno. Los tres isómeros de xileno pueden entrar a los poros de la ZSM-5, no obstante este hecho la difusión del p-xileno es 10^3 veces más rápida que la del o y m-xilenos.

Quando se utilizan cristales de la ZSM-5 menores de 0.5 μm la distribución de isómeros de xileno está compuesto por 54% de meta, 23% de orto, y 23% de para a 500°C como se muestra en la tabla IX-8.

	alquilación	dismutación	equilibrio termodinámico
Temperatura, °C	500.0	550.0	
WHSV	6.6	30.0	
Alimentación	2:1 mol de tolueno/metanol	tolueno	
Conversión, % en peso		13.2	
tolueno	39		
metanol	99		
Distribución de producto % en peso			
C1-C5	2.6	40.1	
benceno	1.9	2.5	
tolueno	34.0	86.8	
xilenos			
para	17.9	2.6	
meta	14.0	3.5	
orto	7.0	1.4	
otros	3.3	0.1	
% de xilenos			
para	46	35	23
meta	34	4	51
orto	18	19	26
WHSV = espacio velocidad en peso por hora, (g de alimentación)/(g de cat.)/h.			
Tabla IX-8. Productos catalíticos con cristales grandes de la zeolita ZSM-5.			

Cuando el tamaño del cristal de la ZSM-5 se aumenta a 3μ , el p-xileno se produce en mayor cantidad que en el equilibrio. Las características difusionales de la ZSM-5 pueden modificarse significativamente mediante tratamiento con una variedad de reactivos químicos. Con estos modificadores químicos las zeolitas pueden poseer hasta una selectividad del isómero para del 97% en la reacción de alquilación del tolueno. En forma análoga esta selectividad se alcanza en la dismutación del tolueno para producir benceno y p-xileno como productos principales, los modificadores químicos que proponen Chen y Caeding son la impregnación del cristal zeolítico con ácido fosfórico (8.5%) y Mg (11% en peso) los cuales favorecen la formación del isómero para permitiendo que pequeñas moléculas salgan del cristal más rápido, los modificadores químicos propuestos reducen la abertura de los poros y las dimensiones de los canales.

OXIDACION

Addison (9) reporta la oxidación directa de H_2S a SO_2 y SO_3 a $100^\circ C$ sobre la zeolita 4A y a $200^\circ C$ sobre la Ca-13X. Inicialmente el H_2S fué admitido a $200^\circ C$, descomponiéndose en azufre e hidrógeno, el primero queda retenido en los poros de la zeolita y se extrae adsorbiendo oxígeno a $300^\circ C$ el cual es adsorbido irreversiblemente y desorbido a la misma temperatura como SO_2 . A medida que la proporción de oxígeno adsorbido a H_2S se aumenta de 0.6 a 2.0, la proporción de SO_2 a SO_3 en los productos aumenta de cero al infinito, respectivamente.

Fröster (161) nos reporta que en estudios infrarrojos de adsorción de H_2S uno de los productos detectado es agua producida por el H_2S adsorbido que reacciona con oxígeno molecular de la fase gas (reacción termodinámicamente favorecida), el origen

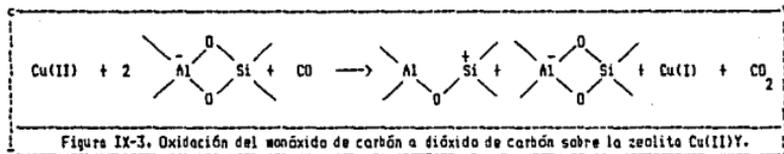
del oxígeno puede ser de los alrededores o bien se encuentra como contaminante en el H_2S . La reacción entre H_2S y los oxígenos estructurales es termodinámicamente imposible por lo que no se considera como causante de la formación de agua.

Kubo (162) estudió la oxidación de CO a CO_2 sobre la zeolita Y intercambiada con Fe (II), Cu(I), Cu(II), Cr(III) de acuerdo a la tabla IX-9

CATALIZADOR	% de Intercambio Na(I)	Temperatura de reacción, °C	Conversión %
Fe(II)	36	280	17.2
Cu(I)	34	200	38.7
Cu(II)	54	200	0.8
Cr(III)	38	280	5.4
Ni(II)	39	300	0.93

Tabla IX-9. Actividades catalíticas de algunas zeolitas tipo Y en la oxidación del monóxido de carbono. Condiciones: presión parcial del CO 0.099 atm, del O_2 0.179 atm. W/F = 7.4 g-cat-h/mol.

La figura IX-3 muestra la oxidación del CO a CO_2 sobre la zeolita Cu(II)-Y cuyo catión es reducido a Cu(I).



Por otro lado Kubo estudió la cinética de oxidación de el CO sobre Fe(II)-Y y Fe(II)-X a un grado de intercambio de 36 y 42% respectivamente, la reacción procede via un mecanismo de Ri-deal donde el monóxido de carbono en fase gas ataca al oxígeno el cual es adsorbido disociativamente sobre el catalizador, lo ante-

rior tiene como base la gráfica del recíproco de la velocidad contra el recíproco de la raíz cuadrada de la presión parcial del oxígeno la cual da una línea recta y su ecuación es:

$$\frac{1}{r_{CO_2}} = \frac{1}{k \sqrt{K} P_{CO}} + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}} + \frac{1}{k P_{CO}}$$

Rearreglando se obtiene:

$$r_{CO_2} = \frac{k \sqrt{K} P_{CO}}{1 + \sqrt{K P_{O_2}}} P_{CO}$$

Los parámetros cinéticos obtenidos por Kubo son:

	Fe(II)-X (220°C)	Fe(II)-Y (240°C)
(mol/gcat. hr. atm ⁻¹)	1.95 x 10 ⁻²	2.73 x 10 ⁻²
(atm ⁻¹)	365	1.16

La diferencia en las temperaturas de reacción para la Fe(II)-X y Fe(II)-Y y la interpretación de los parámetros cinéticos muestran que la Fe(II)-X adsorbe mayor cantidad de oxígeno que la Fe(II)-Y en el rango de 200 a 300°C. Estas diferencias pueden atribuirse a la existencia de campos electrostáticos fuertes cercanos a los iones metálicos que afectan o alteran la actividad catalítica.

El tamiz molecular 13X con menos del 1% de intercambio de iones sodio por cationes rodio, paladio, iridio y platino han catalizado la oxidación completa del metano a CO₂ y agua. Las energías de activación mostraron que el paso determinante probable de la reacción es la formación de una molécula de agua adsorbida, el cual es el mismo para cada reacción para cada catalizador, el agua formada es un fragmento de metano y un grupo hidroxilo contiguo al catión de metal de transición, en particular Rudham y Sanders (163) prepararon y experimentaron la oxidación de metano, el catalizador empleado fue la zeolita 13X intercambiada con Cr(19),

Mn(19), Fe(19), Co(13), Ni(19), Cu(19), Cu(19)P, Zn(19), Pd(17), Pd(17)P, H(22), H(41) y sin intercambio, (el número entre paréntesis indica el porcentaje de intercambio y la P indica que las muestras fueron tratadas para producirles una capa de sílice que envenena el catalizador en su actividad catalítica de superficie pero no en su actividad estructural).

Cuando el grado de oxidación del CH_4 es de 0.05% se produce la siguiente serie de actividades:

$$\begin{aligned} 13\text{X}/\text{Pd(II)} &> 13\text{X}/\text{Pd(17)P} >> 13\text{X}/\text{Cu(19)} > 13\text{X}/\text{Cu(19)P} > \\ 13\text{X}/\text{Cr(19)} &> 13\text{X}/\text{Ni(19)} > 13\text{X}/\text{Fe(19)} \sim 13\text{X}/\text{Mn(19)} > \\ 13\text{X}/\text{Co(13)} &= 13\text{X}/\text{H(22)} \approx 13\text{X}/\text{H(41)} > 13\text{X}/\text{SI} > 13\text{X}/\text{Zn(19)} \end{aligned}$$

SI= sin intercambio

A cualquier otro valor menor a 0.05% de oxidación es válida la misma serie sólo con la inversión en la posición de 13X/Fe(19) y 13X/Mn(19).

Para la reacción $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, la constante de velocidad k_n , para una cinética de orden n esta dada por:

$$k_n = \frac{f}{mp^n} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n}$$

donde: f = velocidad de flujo del metano

m = masa del catalizador

p = presión parcial del metano en la mezcla reactante

x = grado de oxidación

El valor de n (n=0,0.5,1.0 y 1.5) queda definido cuando los datos experimentales introducidos en la gráfica Arrhenius representan una línea recta, la ecuación es válida para la gran mayoría de los catalizadores más activos 13X/Pd(17), 13X/Pd(17)P,

13X/Cu(19) y 13X/Cu(19)P, principalmente para los dos últimos cuando el grado de oxidación no es mayor a 0.59.

Para 13X/Pd(17) y 13X/Pd(17)P el grado de oxidación es alto (0.95) y ningún valor de n resulta para el rango completo de x , en las gráficas que hay cambios de dirección indican la aparición del control de reacción por difusión, el cual no es significativo en el resto de muestras de catalizador.

Las gráficas de Arrhenius para todos los catalizadores son de primer orden excepto para 13X/Pd(17), 13X/Pd(17)P y 13X/Zn(19), el último posee actividad irreproducible.

Los catalizadores conteniendo cationes metálicos (8 por molécula) muestran actividades similares, energías de activación y factores preexponenciales con respecto a 13X/SI, 13X/H(22) y 13X/H(41) por lo que las propiedades ácidas de los catalizadores no son importantes en oxidación de metano.

Es probable que los cationes localizados en los sitios II son accesibles al metano y por tanto contribuyen a la catálisis. Los cationes en los sitios I' y II' de la zeolita y también los I son inaccesibles aunque pueden constituir un origen de cationes activos si ellos migran a los sitios II.

Mochida y colaboradores (164) encontraron que el catalizador zeolita Cu(II)-Y en comparación a los catalizadores Pd(II), Ag(I), Ni(II), Zn(II) y Cr(III)-Y es el mejor catalizador selectivo en la deshidrogenación oxidante de ciclohexano para la formar benceno, por otro lado los cationes ferrosos catalizan la formación de ciclohexeno a partir de ciclohexano mediante la deshidrogenación oxidante a baja presión de oxígeno, esto les permitió describir el

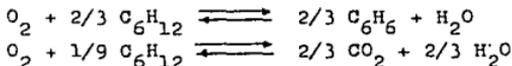
papel catalítico del oxígeno adsorbido y disociado.

Para la primera reacción la velocidad de formación de benceno y CO_2 es descrita por:

$$\begin{aligned} V(\text{benceno}) &= k p_2 p_1^0 \\ V(\text{CO}_2) &= k p_2^{1/2} p_1^0 \end{aligned}$$

donde 1= oxígeno
2= ciclohexano
p= presión parcial

Esta velocidad de reacción queda determinada por la conversión de ciclohexano a benceno y CO_2 , las cantidades de éstos dos compuestos producidos dan la cantidad de oxígeno adsorbido, de acuerdo a las reacciones:



La selectividad para producir benceno es del 99% a 320°C , la adsorción de oxígeno cubre aproximadamente el 8% del total de iones cúpricos presentes en el enrejado. La reactividad de ciclohexano adsorbido es muy similar al caso en el que el oxígeno se adsorbe pero el único producto es CO_2 , la cantidad de ciclohexano adsorbida es de una molécula por 25 iones cúpricos.

Durante la adsorción de ciclohexano sobre Cu(II)-Y en la deshidrogenación oxidante se encontró que se oxida a CO_2 y cuando el O_2 se preadsorbe se produce benceno en menor cantidad que los productos de descomposición observándose que la temperatura de reacción al disminuirse de 320 a 200°C la selectividad aumenta para el benceno. La utilización de la zeolita Y intercambiada con otros metales de transición: Cu^{2+} , Pd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Ag^{1+} , excepto para los primeros el grupo mostró poca actividad de adsorción

y de catálisis. La zeolita Pd(II)-Y posee mayor actividad para la formación de benceno a partir de ciclohexano, la ausencia de agua (en los productos) y la conservación de la actividad catalítica indican que es una reacción simple de deshidrogenación, también que la adsorción de oxígeno es pequeña, la adsorción de ciclohexano es mucho mayor que en Cu(II)-Y, pero en ambos casos se oxida a CO_2 .

Mochida también experimentó la reacción de deshidrogenación oxidante del ciclohexano sobre la zeolita Y a varios niveles de intercambio, desde Na(I)-Y a Cu(II)-Y, encontró que con bajo contenido de iones cobre se formó ciclohexeno (con alta selectividad) e inmediatamente se convirtió en benceno, con alto contenido de cationes cúpricos no detectó ciclohexeno y benceno pero la producción de CO_2 aumentó linealmente hasta un 15% de conversión.

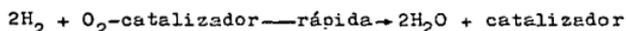
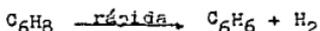
Para demostrar que no existe relación del carácter ácido-base de la zeolita Na(I)-Y en la conversión de ciclohexano a CO_2 experimentó la oxidación del ciclohexano sobre sílice-alúmina, alúmina y NaOH- gel de sílice.

Por otro lado la formación del benceno sobre la zeolita Cu(II)-Y se efectúa a través de 5 mecanismos posibles:

- 1- Adsorción de oxígeno como paso determinante de velocidad
- 2- Mecanismo del tipo I de Langmuir-Hinshelwood, el paso determinante de reacción es la reacción en la superficie de las dos especies adsorbidas en diferentes sitios activos
- 3- Mecanismo del tipo II de Langmuir-Hinshelwood, el paso determinante de reacción en la superficie de las dos especies adsorbidas en el mismo sitio activo.
- 4- Mecanismo del tipo I de Rideal, la reacción del ciclohexano adsorbido con el oxígeno en fase gas es el paso determinante.

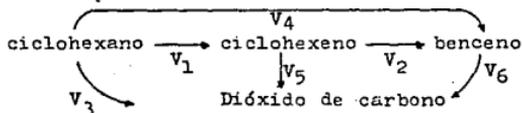
- 5: Mecanismo del tipo II de Rideal, la reacción del oxígeno adsorbido con el ciclohexano en fase vapor es el paso determinante de reacción, pero la adsorción de ciclohexano es fuerte e inhibe la adsorción de O_2 .

La reacción de deshidrogenación oxidante del ciclohexano propuesta por Mochida es:



El primero es el paso determinante porque la velocidad de adsorción del oxígeno es menor que la velocidad de reacción.

Al experimentar con zeolitas intercambiadas con metales de transición se encontró que metales que no sean de transición y estén presentes en la zeolita son capaces de empezar la oxidación, un perfil de la reacción de deshidrogenación oxidante del ciclohexano se representa como:



Sobre un tamiz de bajo contenido de iones cúpricos V_1 es catalizada por iones sodio y es mayor que V_4 que es catalizada por iones cobre de tal forma que la formación de benceno es una reacción consecutiva. Con el aumento de iones cúpricos V_1 disminuye y V_4 aumenta y V_3 es constante no importando el nivel de intercambio.

La oxidación de alcohol bencílico sobre la zeolita Cu(II)-Y ha sido reportada por Tsuruya y colaboradores (165) en la cual encontraron que la actividad catalítica de oxidación aumenta en presencia de alguna amina, (cuando el amoniaco se adsorbe los cationes Cu^{2+} de la zeolita migran de las pequeñas cavidades-jaulas sodalita-a las superjaulas formando el complejo tetra-coordinado cobre-amina, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).

La actividad de oxidación del alcohol bencílico sobre el catalizador Cu(II)NaY-amina varía con la clase de amina y la cantidad adicionada, si se usa piperidina la oxidación se incrementa con su aumento, la adición de piridina disminuye la oxidación con su incremento.

Para el sistema catalítico Co(II)Na-Y-piperidina y alcohol bencílico estudiado por Tsuruya, (166) el producto principal (benzaldehído) fué obtenido casi selectivamente, aunque CO y CO_2 tendieron a formarse al aumentar la proporción mol de piperidina a alcohol bencílico. A diferencia del catalizador Cu(II)Na-Y la adición de piridina a la zeolita Co(II)Na-Y mostró su efectividad en la oxidación, pequeñas cantidades de piridina causaron aumento en la producción de benzaldehído pero con una cantidad adicional esta disminuye. En resumen la adición de piperidina y piridina al Co(II)Na-Y es efectiva para la oxidación del alcohol bencílico. Es importante notar que las moléculas de piperidina y piridina coordinadas con los iones Co(II) en la zeolita Co(II)Na-Y permanecen estables aún en condiciones severas.

En la oxidación de alcohol bencílico también estudiada por Tsuruya y colaboradores sobre Co(II)Na-Y a un nivel de intercambio de 19 a 83%, el principal producto de oxidación fué benzalde-

hído, en menor cantidad se detectó tolueno, ácido benzoico y benceno. A 370°C y siendo la presión parcial del alcohol bencílico de 0.026 atm. no hubo formación de CO y CO₂ y la selectividad de formación de benzaldehído es casi de 100%. Para esta misma reacción la selectividad para la oxidación de producto principal sobre Co(II)Na-Y en comparación al Cu(II)Na-Y es relativamente baja.

Por otro lado Tokatsu y Fujii encontraron que en la oxidación del alcohol bencílico sobre el catalizador NaY el benzaldehído formado es oxidado a ácido benzoico. Al aumentar el intercambio de cationes Co(II) en el catalizador Co(II)-Na-Y la producción de benzaldehído no aumenta mucho a bajos niveles de intercambio pero la producción aumenta casi linealmente al aumento del mismo (a partir del 25%).

Yoshida y colaboradores (167) reportaron la isomerización del 1-buteno con el catalizador Co(II)Na-Y en la cual la actividad aumenta casi linealmente al aumentar el grado de intercambio (a partir del 5%) de iones Co(II).

En la oxidación de alcohol bencílico la producción de benzaldehído alcanza su máximo cuando el nivel de intercambio de cationes Co(II) en la zeolita es casi del 70% y tiende a disminuir a mayor proporción. Por otro lado la acidez de Co(II)Na-Y aumenta casi linealmente al aumentar el intercambio de iones Co(II) al 100% esto es, a un alto contenido de iones Co(II) se promueve la actividad de oxidación del alcohol bencílico, pero al aumentar la acidez del catalizador se desactiva la oxidación.

Los catalizadores Cu(II)Na-Y y Co(II)Na-Y son sometidos a pretratamiento a 400°C, debido a que el exceso de moléculas de agua aleja a los cationes Co(II) inhiben la actividad de oxidación, pero en poca cantidad son necesarias para la función del catalizador.

La figura IX-4 muestra el modelo de reacción para la oxidación de alcohol bencílico sobre el catalizador Co(II)Na-Y, una molécula de oxígeno interactúa con los iones Co(II) para disociarse y dar Co-O

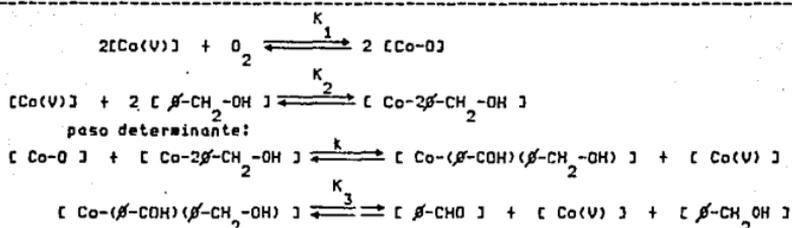


Figura IX-4. Oxidación del alcohol bencílico sobre la zeolita Co(II)Na-Y.

El Co(V) es el catión Co(II) sin moléculas adsorbidas, el paso determinante muestra la reacción en la superficie de las especies adsorbidas en sitios activos separados en el catalizador y la ecuación cinética de formación de benzaldehído está representada por:

$$r_{\beta\text{-CHO}} = k [\beta\text{CH}_2\text{OH}]^2 [\text{O}_2]^{1/2}$$

su energía de activación es de 25.6 kcal/mol en el rango de 320 a 390°C. La actividad del catalizador Co(II)Na-Y se atribuye a su capacidad de disociar el oxígeno adsorbido en los cationes cobalto.

HIDROGENACION Y DESHIDROGENACION

La función dual catalítica se explota intensamente en procesos comerciales de hidrocracking y refinación. Uno de los sistemas más usados es el níquel dispersado en varios soportes ácidos. La actividad específica del níquel en la hidrogenación del benceno y en la hidrogenólisis de etano y n-hexano disminuyen con el incremento de la acidez del soporte, Richardson (111) reporta

el siguiente orden $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 >$ faujasita Y, permaneciendo las actividades constantes en todo el rango de intercambio desde Na-Y a Mg-Y, propone la existencia de dos tipos de sitios activos en la zeolita Ni-Y, los del tipo I son los más activos (aproximadamente el 35% de la superficie total) y son los responsables de la hidrogenólisis del n-hexano, los sitios del tipo II son los responsables de la isomerización e hidrocracking de n-hexano e hidrogenación de benceno.

Weisz y Frielle (9) reportan la hidrogenación selectiva de una olefina normal comparada a la de una olefina de cadena ramificada sobre la zeolita tipo-A impregnada con platino. De esta forma el 50% de una mezcla de iguales volúmenes de 1-buteno y 2-metil-propeno, el 50% del 1-buteno fue hidrogenado mientras que no lo es el 2-metil propeno, esto no ocurre cuando cantidades iguales de ambas olefinas se hidrogenan sobre un catalizador de platino sobre aluminio.

En la deshidrosulfuración del petróleo (9) sobre la zeolita Na-13X intercambiada con cobalto y molibdeno (0.3 y 10% en peso) es efectiva en la extracción de azufre de crudos conteniendo 0.3% de azufre, dependiendo del espacio velocidad empleado se logra disminuir de 1.5 a 3.40 p.p.m. Por otro lado Richardson (111) encontró que el H_2S envenena los sitios del catalizador Ni-NaX principalmente los sitios del tipo II con un átomo de azufre por cada dos de níquel.

Borunova (9) estudió la hidrogenación del octeno a 130°C sobre la zeolita Ni-Na-4A conteniendo 3.8% de níquel y una relación de níquel a sodio de 0.2 a 1.0 y obtuvo 81.5% en peso de producto.

La hidrogenación de isoamileno a 50°C , de di-isoamileno a 160°C y la del benceno a 180°C no son posibles, por otro lado existe información en la literatura que se ha intentado hidroge-

nar al benceno a 63°C con H_2 a 30psi sobre el tamiz molecular Pt-5A y sobre el catalizador Pt-SiO₂ para el segundo catalizador la producción de producto hidrogenado es 6 veces mayor que con la zeolita, esto se debe a que el platino esta pobremente dispersado y las moléculas de benceno son demasiado grandes para penetrar en las cavidades de la zeolita 5A.

Burd y Maziuk (172) estudiaron el selectoformado (proceso de hidrogenación mediana) en el cual se utiliza como soporte del catalizador una zeolita de la que se explota su característica de funcionalidad dual, no obstante que ya se describió en el inicio de este capítulo, no esta por demás recordar que la zeolita es un catalizador selectivo del tamaño de moléculas que pueden entrar y reaccionar en los sitios internos catalíticamente activos. Los catalizadores de selectoformado rompen térmicamente n-parafinas C₅ a C₉ para producir predominantemente propano, de esta forma gasolinas de bajo octanaje son transformadas a gasolinas de alto octanaje y buena cantidad de LPG. El selectoformado representa una forma para mejorar el octanaje de las unidades en operación o nuevas. Por último el selectoformado puede ser un proceso atractivo adicional al reformado por las siguientes razones:

- 1.- Para producir el mismo producto (octano), las condiciones severas del reformador pueden reducirse y prolongar su ciclo de operación.
- 2.- Para aumentar la producción de octano, es más barato utilizar un catalizador de selectoformado en lugar de un catalizador de platino.
- 3.- La distribución de producto puede ser más favorable.

Los productos del selectoformado poseen bajo contenido de aromáticos con respecto a los productos provenientes del reformado con el mismo número de octano. El proceso de selectoformado es muy simple, una corriente conteniendo hidrógeno-gas y una corriente que contengan las parafinas se calientan y se hacen pasar a través del lecho fijo, el efluente del reactor es enfriado y separado.

Galich (9) estudió la hidrogenación catalítica de n-hexano a 475-525°C sobre las zeolitas NiA, CaA y CaX. La zeolita CaA produce producto gaseoso y promueve la reacción de cracking. La introducción de cromo a esta zeolita a 500°C produce 7.7% de olefina líquida, su actividad es constante durante dos horas de operación. La zeolita Na-Ni-A da 5.6% de producto gaseoso conteniendo 33.7% de hidrógeno, el líquido contiene olefinas y un máximo de 1.5% de aromáticos.

Galich además encontró que la zeolita CaA en comparación con los catalizadores aluminocromo deshidrogenan n-olefinas a olefinas lineales sin ciclizar o producir isomerizaciones en esqueletos de átomos de carbono.

DESHIDRATACION DE ALCOHOLES

Nitta (173) estudió el cambio en la acidez superficial y la deshidratación de etanol de las zeolitas tipo-A conteniendo Ca^{2+} y Zn^{2+} . La máxima fuerza ácida de la zeolita Ca-Zn-A fué de $\text{H}_0 = -5.6$ y no varía con el contenido de Zn. La cantidad total de sitios ácidos de $\text{H}_0 \leq +4.8$ aumentó con el grado de intercambio. Los sitios ácidos sobre Ca-A y Zn-A precalentadas a 400°C son sitios ácidos de Brønsted.

Ward (174) reportó que los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita tipo Y aumentan con el incremento del campo electrostático (e/r_i), donde r_i es el radio iónico de el catión intercambiado. El valor de r_i para el Zn^{2+} es más pequeño que para el Ca^{2+} y por lo tanto los cationes Zn^{2+} disocian moléculas de agua coordinados con ellas y forman más protones que los cationes Ca^{2+} produciendo más sitios ácidos de Brønsted. De la misma forma que los cationes Ca^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} los cationes Zn^{2+} tienen preferencia por los sitios S_I . Lo anterior fué demostrado por Nitta en la deshidratación de etanol a $350^\circ C$ sobre la zeolita Ca-Zn-A. La actividad de este zeolita precalentada a $400^\circ C$ aumenta linealmente con el grado de intercambio iónico por lo que los sitios ácidos de Brønsted son los responsables de la deshidratación, cuando a la misma zeolita es precalentada a $600^\circ C$ y usada como catalizador la actividad de deshidratación disminuye, esto se debe a la pérdida de los sitios de mayor acidez ($H_0 = -5.6$ y -3.0) al mismo tiempo pequeñas cantidades de acetaldehído están presentes en los productos a causa de la existencia de los sitios ácidos de Lewis.

Butler (175) estudió la deshidratación de 1 y 2 propanol sobre el tamiz molecular 13X, a presiones arriba de 10 torr, la velocidad de formación de propeno de ambos alcoholes obedece una cinética de primer orden, con ambos alcoholes experimentó su deshidratación a 270 y $240^\circ C$, a temperaturas menores de $240^\circ C$ y presiones mayores de tres torr existe la formación del di-n-propil éter. La probabilidad de formación de éter a partir de la deshidratación de dos moléculas de alcohol es mayor para el 1-propanol con respecto al 2-propanol ($\Delta G^\circ = +1.0$ y $+4.5$ kcal/mol respectivamente).

El número de sitios activos para la zeolita 13X es de casi 10^{14} sitios/cm², este valor supone que la superficie interna de

la zeolita esta libremente disponible a la molécula de alcohol, esto puede ser cierto debido a que el diámetro de poro del enrejado es de 9 Å, casi dos veces el tamaño de la molécula de alcohol. El cambio de energía de adsorción (ΔH_{ads}^0) es de -17 kcal/mol para el 1-propanol y -3.7 kcal/mol para el 2-propanol en el rango de 240 a 270°C, la diferencia de estos valores representan la interacción del alcohol con la superficie.

En la zeolita Na-X no existen sitios ácidos de Brønsted y solamente posee sitios ácidos de Lewis (178) las zeolitas con cationes alcalinos no catalizan reacciones vía iones carbonio, por ejemplo el cracking de cumeno, pero los cationes alcalino-térreos son necesarios para la reacción de cracking y los sitios ácidos de Brønsted se localizan en los oxhidrilos ácidos de el enrejado zeolita. La consecuencia de la transferencia de protones entre el catalizador y la molécula de alcohol da como resultado un ión oxonio o carbonio intermediario el cual no es necesario para la deshidratación de propanoles para producir propeno, la tendencia de los alcoholes para formar éteres además de olefinas depende de la facilidad de formación de un alcóxido superficial, la ausencia de grupos oxhidrilo en el enrejado de la NaX indica que los propanoles no pueden adsorberse mediante puentes de hidrógeno a estos grupos como ocurre en la superficie alúmina. La escasez de átomos de aluminio tricoordinados presentes en la Na-X limitan la formación de propóxido de aluminio y los sitios potencialmente activos son los cationes de metales alcalinos del enrejado en los sitios SII y SIII. Los campos electrostáticos polarizantes en la vecindad de estos cationes son responsables de la actividad de deshidratación. Otra característica de la reacción usando el catalizador NaX es la fácil desorción de los productos de reacción implícitos por la desaparición

de primer orden del propanol.

Weisz (9) efectuó la deshidratación de isobutanol en la presencia del 1-butanol y encontró que la zeolita Ca-A deshidrata selectivamente el 1-butanol, mientras que los catalizadores sílico-aluminato amorfos estándar deshidratan a ambos alcoholes en proporciones comparables.

La zeolita Cd-X es un catalizador que se utiliza para la deshidratación de alcoholes primarios en particular el etanol a etileno.

La deshidratación de alcohol isopropílico se efectúa más fácilmente sobre la zeolita X descationada que sobre las zeolitas NaX y CaA, en el rango de temperatura de 240 a 270°C la energía de activación para la deshidratación fué de 7.4 kcal/mol sobre la zeolita Na-X y sobre la zeolita descationada 27 kcal/mol. En la investigación sobre la deshidratación de alcoholes sobre la zeolita CaY en un sistema de flujo a 250°C todos los alcoholes primarios se deshidrataron lentamente a olefinas, de tal forma el alcohol etílico da 100% de etileno, (en comparación con los sílico-aluminatos amorfos que efectúan esta reacción al 100% a 150°C), el alcohol n-propílico da propileno con un rendimiento del 90% a 250°C y del 100% a 275°C. El alcohol isopropílico que es más reactivo se deshidrata fácilmente a 230°C. La deshidratación de ciclohexano se efectúa fácilmente a 150°C produciendo 68% de ciclohexeno y da 95 a 33% a 160°C y 100% a 170°C. Es difícil obtener una deshidratación selectiva de los alcoholes n-e iso-butílico porque las olefinas producidas sufren polimerización extensiva. El alcohol isobutílico produce a 250°C solamente el 65% del valor teórico de isobutileno.

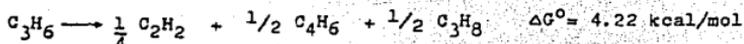
Ignace y Gates (176) estudiaron la velocidad inicial de deshidratación del alcohol t-butílico catalizada con H-mordenita a temperaturas entre 45 y 75°C, la velocidad no se afecta por la adición de n-heptano como diluyente para el reactante, pero cuando el n-heptano o metil-ciclohexano inicialmente llenaron los poros de la mordenita, la velocidad a 75°C fué reducida a 81 y 44% del valor inicial, respectivamente. La reacción se efectúa dentro de los poros intracristalinos, estando estos ocupados por moléculas extrañas la reacción es impedida y las moléculas de reactante no pueden penetrar y las que lo logran hacer ya transformadas en producto no pueden salir. Las moléculas con diámetros críticos de casi 13Å son capaces de pasar de uno a otro poro no obstante que la abertura más angosta mide 6.7 x 7.0 Å.

La acidez de Lewis de las zeolitas intercambiadas iónicamente promueve la catálisis en la misma manera como muchos compuestos de coordinación lo hacen, pocas reacciones son catalizadas exclusivamente por sitios ácidos de Lewis. Las zeolitas X, L y Y (177) catalizan la conversión de propileno en acetileno a 250°C. Aunque la actividad fué perdida muy fácilmente y se produce coque, la formación de acetileno fué muy significativa en la primera etapa de reacción. Los productos encontrados son: acetileno, butanos, propanos, butadieno y hexano, y no obstante que existe hidrógeno en los productos no se detectó etileno, etano y metano. En la formación de acetileno a partir de propileno sobre zeolitas intercambiadas con fierro se identifican etileno, butadieno, butenos, hexenos y propano pero el balance de masa demostró que el producto final fue solamente el 40% de la alimentación dependiendo de las condiciones de reacción, una gran parte de la pérdida de material se atribuye a la formación de coque. Siempre se encontraron en los productos acetileno y butadieno sin detectar sustancias poliméricas. La cantidad de productos disminuyó con-

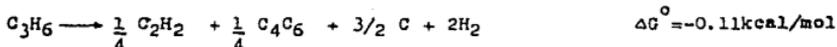
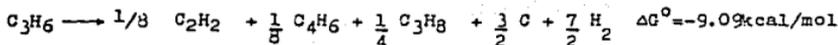
forme avanza la reacción, esta empieza significativamente cerca de los 150°C y la cantidad de producto aumenta con el aumento de la temperatura por debajo de los 250°C, la temperatura óptima fué de 250°C. La cantidad de producto depende de la presión parcial del propileno si se sobrepasa un límite, la actividad disminuye rápidamente. En la producción de acetileno a partir de propileno sobre las zeolitas Y el orden de actividad es: Ca-Y > Zn-Y > Mn-Y > H-Y > Ni-Y > Ag-Y > Co-Y > Mg-Y > Fe-Y > Cu-Y, para las Fe-Y y Cu-Y fueron muy bajos y las zeolitas Na-Y y Zn-Y no tienen actividad.

Las zeolitas sintéticas X, Z, L, y Y han sido conocidas porque poseen muchos poros grandes para permitir el acceso de compuestos orgánicos involucrados en reacciones catalíticas, los productos en estos zeolones fueron el acetileno, butadieno y butenos. La reacción se detiene casi completamente después de 50 min. de tiempo de reacción, no hay formación de coque, pero una cantidad significativa de propileno quedó atrapada en el zeolon. La zeolita Ca-L no muestra actividad en la formación de acetileno ni formación de coque en comparación de la alta actividad reportada en la desalquilación de iso-propil-benceno. La producción de acetileno a partir de propileno sobre algunas zeolitas se efectúa a temperaturas tan bajas como 150°C y el cracking térmico de nafta para producir el acetileno ocurre a 1000°C. Los sitios ácidos de Lewis juegan un papel de suma importancia en este tipo de reacciones.

La formación de acetileno y butadieno según los autores debe discutirse desde el punto de vista termodinámico debido a que la reacción no puede proceder termodinámicamente si se considera una ecuación química simple porque el cambio de energía libre es positivo.



Pero si se considera la formación de coque, el cambio de energía libre es negativo:



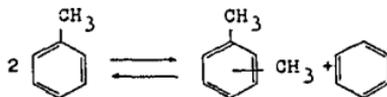
En las zeolitas Z y Ag-Y no hay producción de coque existiendo fuerte adsorción exotérmica irreversible de propileno.

Los detalles del mecanismo son completamente desconocidos pero se cree que existen similitudes con el mecanismo de la dismutación de olefinas catalizadas con molibdeno u óxido de tungsteno en la cual el propileno es transformado a etileno y buteno.

La reacción descrita anteriormente (propileno a acetileno y butadieno es un proceso a baja temperatura), se considera de aplicación práctica, la mayor producción de acetileno alcanza el 41.1% a 250°C con la zeolita Ca-Y después de 10 min. de que la reacción se inicia, tiene el inconveniente de que la mitad del reactante es convertido a coque el cual es un inhibidor catalítico. Las distribuciones de productos en ambas reacciones no es estequiométrica y no hay polimerización sucesiva del propileno y butadieno.

DISMUTACION DE TOLUENO

La dismutación de tolueno primero fue reportada por Anscnütz en 1884 sobre cloruro de aluminio AlCl_3 , a partir de entonces se ha efectuado sobre muchos haluros metálicos y actúan de la misma forma como lo hacen los catalizadores clásicos de FriedelCrafts.



$$\Delta H_r = 0.8 \text{ kJ/mol de tolueno (300}^\circ\text{K)}$$

La reacción también se ha efectuado en fase vapor sobre catalizadores sólidos tales como sílice-alúmina y zeolitas naturales y sintéticas. La mordenita y faujasita se sabe que son muy superiores en muchos aspectos a la sílice-alúmina. La mordenita, la zeolita R.E.X (zeolita tipo X intercambiada con cationes de tierras raras) y la zeolita Y (intercambiada con cationes) poseen alta actividad para esta reacción. Desafortunadamente muchos de estos catalizadores inicialmente muy activos muestran baja selectividad para la dismutación como resultado de hidrodessalquilación y reacciones de cracking. Además, la velocidad a la cual su actividad disminuye con la formación de coque es tan rápida que su actividad disminuye en pocas horas, esto indujo al mejoramiento de catalizadores de dismutación de tolueno al uso de catalizadores compuestos, como una consecuencia se han publicado actividades y estabildades satisfactorias con combinaciones de alúmina- AlF_3 -mordenita, clinoptilolita- AlF_3 -Cu y mordenita- AlF_3 -Cu. Aneke y colaboradores reportan en dos partes (180 y 181) la dismutación de tolueno sobre el catalizador zeolita HY/ $-\text{AlF}_3$ /Cu, en la primera reporta su preparación y caracterización y en la segunda la cinética de la reacción. La composición óptima del catalizador fué 72% en peso de HY, 18% en peso de $-\text{AlF}_3$ y 10% en peso de

Cu, no logran aclarar el efecto benéfico del β -AlF₃ y del Cu en la selectividad y estabilidad. Los resultados demostraron que el catalizador se comporta satisfactoriamente y a 500°C se alcanza la temperatura óptima de activación. Los resultados de actividad sugieren que la actividad de dismutación se localiza en los poros transicionales y los microporos sirven para acumular los productos de reacción, lo que finalmente conduce a la desactivación.

Por último encontraron que los sitios ácidos de Brønsted formados durante el período de activación son los responsables de la actividad y aproximadamente el 10% de los sitios superficiales del catalizador activado son ácidos.

La desactivación del catalizador se reduce cuando existe alta proporción de hidrógeno/tolueno acompañada de alta presión, esto puede deberse a la adsorción del hidrógeno o a la formación de un complejo superficial, la última posibilidad se aproxima a la suposición de que la concentración de iones superficiales disminuye.

La ecuación cinética Aneke la describe mediante tres modelos de velocidad de Hougen - Watson. El modelo número uno postula la adsorción molecular de tolueno e hidrógeno y la formación de un complejo superficial no-reactivo formado por hidrógeno y tolueno. El mecanismo del modelo dos es igual que el modelo uno excepto que considera la adsorción disociativa del hidrógeno. El modelo tres considera que el tolueno adsorbido pasa a un estado activado y se convierte en benceno y xilenos, por lo tanto supone la adsorción molecular del hidrógeno pero no hay formación de algún complejo y la formación de las es-

pecies activadas se supone que es el paso determinante de velocidad. Desde un punto de vista estadístico es difícil seleccionar uno de los modelos, tampoco es posible a partir de los datos cinéticos identificar la naturaleza del complejo y de las especies activadas.

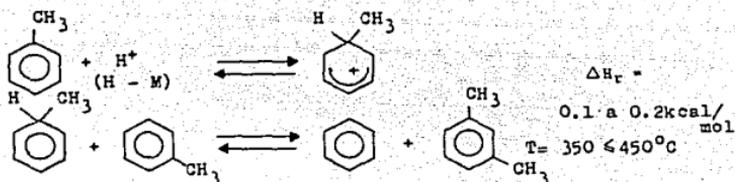
Los experimentos adicionales en que los productos de la reacción son mezclados con la alimentación han demostrado que el benceno no tiene una marcada influencia en la velocidad de dismutación del tolueno, por otro lado, los xilenos tienen efecto negativo en la velocidad de dismutación, el efecto retardante del m-xileno puede explicarse suponiendo que los xilenos son adsorbidos competitivamente en los sitios de la dismutación por tanto disminuye la superficie total disponible para la reacción.

La adsorción del m-xileno es más fuerte que la del tolueno y es consistente con la alta basicidad del tolueno y con la naturaleza ácida del catalizador.

La dismutación de tolueno se ha demostrado que es alta sobre las zeolitas pero los resultados cinéticos han sido pocos. En 1970 Yashima la reportó sobre la H-mordenita y en 1979 Aneke sobre un catalizador conteniendo la zeolita H-Y, AlF_3 y Cu (180 y 181), en 1981 Shashidhar y colaboradores (182) nos reportan la reacción sobre la mordenita-H conteniendo níquel (0.2% en peso) y una relación Si/Al=23. La reacción fué de segundo orden y se basó en la siguiente reacción:



A partir de los datos de Wang y Lunsford (183) usando como catalizador la zeolita AlHY, propone el siguiente mecanismo:



La expresión de velocidad esta dada por:

$$\frac{W}{F} = \frac{\sqrt{K}}{kP_{T_0}^2} \ln \left| \frac{2Ax + B - \sqrt{1/K}}{2Ax + B + \sqrt{1/K}} \right| - \ln \left| \frac{B - \sqrt{1/K}}{B + \sqrt{1/K}} \right|$$

Donde: $A=1-1/4K$, $B=-2$, x = conversión de tolueno (fracción mol), P_{T_0} presión parcial del tolueno en la alimentación, K es la constante de equilibrio y varía de 0.385 a 350°C a 0.392 a 450°C .

El catalizador mantiene su actividad no importando el número de veces que sea regenerado, la selectividad para la reacción para producir benceno y xileno entre 350 y 400°C es mayor del 90%, esta alta conversión es el resultado de que los coeficientes de resistencia difusionales externos no son importantes. Esta reacción no es la excepción y su constante de velocidad es representada por la ecuación de Arrhennius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

Donde: $E = 14.5$ kcal/gr-mol y el factor de frecuencias es

$$k_0 = 17,624 \text{ gr-mol/hr atm}^2.$$

No obstante que el catalizador mantiene su actividad en períodos hasta de una hora de uso continuo, esta disminuye a medi-

da que este período se aumenta y el catalizador muestra desactivación exponencial que cumple con la ecuación: $Q = Q_0 e^{-mt}$, $m = 3 \times 10^{-3}$ si t se expresa en minutos y Q_0 es la actividad del catalizador.

Dadidova (184) estudió la acción bifuncional del catalizador Ni-zeolita en la conversión de tolueno y confirmó el comportamiento aditivo de ambos componentes desde tres puntos de vista, catálisis bifuncional, catálisis sobre el metal y catálisis sobre el componente ácido.

La zeolita que sólo contenía níquel metálico no es activa para la dismutación de tolueno, las especies activas para esta reacción son las que contienen iones níquel en el enrejado cristalino u óxido de Níquel sobre su superficie, el efecto del ión níquel fue observado con el incremento de la acidez de la zeolita CaNaY, lográndose con la adición de pequeñas cantidades de fluoro-tolueno, bromo-benceno, vapor u otros promotores, para explicar la acción bifuncional del catalizador níquel-zeolita conteniendo níquel metálico sobre la superficie se parte de la desactivación observada del catalizador ácido durante el depósito de coque en su superficie, el hidrógeno activado por el metal promueve la hidrogenación y la desorción de productos de alto peso molecular, permitiendo mantener alta la actividad del componente ácido.

La acción del catalizador zeolita no puede separarse como catálisis bifuncional, catálisis metálica o catálisis sobre el componente ácido. Su acción o efecto depende fuertemente de las condiciones de trabajo (temperatura, gas acarreador, concentración de metal y sitios ácidos, etc.).

Dadidova desarrolló un nuevo catalizador de dos componentes NiO/CaNaY_{3.2-5.0} (contenido de níquel de 2.5 a 7.5% en peso)

después de su reducción, este catalizador es activo para la desalquilación de tolueno y bajo ciertas condiciones para la dismutación de tolueno, este catalizador se puede utilizar para la producción de benceno y xilenos, a partir de tolueno.

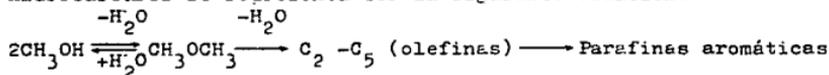
Mobil Chemical Co. (117) ha desarrollado zeolitas para el procesamiento aromático, si el proceso se efectúa a baja temperatura (400 y 500°F) con aromáticos C_8 en fase líquida produce isómeros del xileno, pero si la temperatura del proceso esta entre 500 y 600°F se lleva a cabo la dismutación de tolueno a xilenos y benceno (también en fase líquida). Los procesos en fase vapor normalmente requieren de temperaturas entre 700 y 1000°F y recirculación de hidrógeno o regeneración frecuente del catalizador para mantener niveles bajos en la formación de coque y la actividad de el catalizador. El proceso Mobil a baja temperatura no utiliza hidrógeno y la regeneración del catalizador es poco frecuente.

SINTESIS DE HIDROCARBUROS

M. A. Vannice (186) estudió la síntesis de metano a partir de mezclas H_2/CO sobre platino y paladio soportados, el soporte consistió de SiO_2 , Al_2O_3 y la zeolita H-Y, comparó los resultados obtenidos y mostró evidencias de que el soporte altera la actividad catalítica del metal. La alteración puede ser indirecta como en el caso de Pt, donde el papel principal del soporte es producir estabilidad, el Pt altamente dispersado en pequeños cristales tiene mayor actividad específica que en donde existen cristales muy grandes. Sin embargo la alteración directa metal-soporte muy posiblemente involucra la transferencia electrónica,

la cual es posible que exista en catalizadores Pd y Ru (157), relativamente independiente del tamaño de partícula metálica cuando son menores de 100 Å el soporte cambiará la actividad específica y aumenta la adsorción de CO débilmente enlazado dando como resultado el aumento en la velocidad de metanación. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos por Dalla, Betta y Boudart con platino/zeolita quienes consideran la disminución de la concentración electrónica en las partículas metálicas debido a su transferencia al soporte. Un caso digno de estudio es la hidrogenación del CO sobre la zeolita ZSM-5, la cual muestra alta eficiencia en el proceso de formación de metano (158).

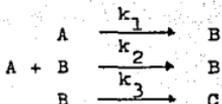
Chen y Reagan (187) estudiaron desde el punto de vista cinético las etapas iniciales de formación de hidrocarburos a partir de metanol sobre la zeolita ZSM-5, se interesaron también en separar los efectos térmicos posibles de la cinética de reacción en la etapa inicial, hicieron un análisis cuantitativo de la acidez del catalizador requerida para la conversión del metanol y otras reacciones con un catalizador ácido en el cracking de hidrocarburos. La trayectoria de reacción para la conversión de metanol a hidrocarburos se representa por la siguiente ecuación:



La reacción inicial de deshidratación es lo suficientemente rápida que se establece el equilibrio entre el metanol, el dimetil éter y el agua, de tal forma que la conversión de oxigenados a hidrocarburos es el paso determinante de este proceso.

La velocidad de conversión de metanol - dimetil éter a hidrocarburos es muy baja, no obstante la velocidad aumenta rápidamente a medida que la concentración de hidrocarburo aumenta.

La ecuación cinética que representa esto es un caso autocatalítico intermedio:



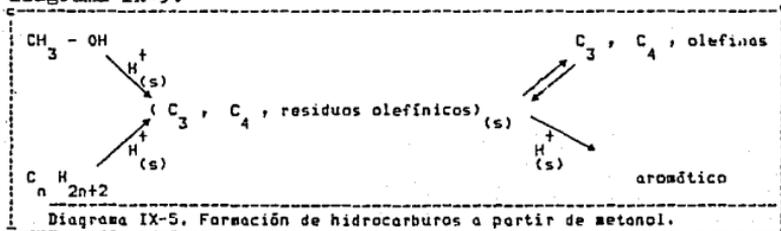
$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 AB$$

Donde A= oxigenados B= olefinas, C= aromáticos + parafinas.

Cuando k_3 es muy pequeño $k_2 = 55$ y $k_1 = 0.02k_2$, valen a una conversión casi del 50% de oxigenados. A mayores niveles de conversión la velocidad observada es más baja que la que el modelo predice y k_3 no puede ser despreciada.

La comparación de varios catalizadores ácidos demuestra que poseen sitios catalíticos cuantitativamente similares (sitios ácidos de Brønsted) los cuales son responsables de las reacciones.

Por otro lado Anderson (125) y Engelen (127) reportan la alta actividad de la ZSM-5-H en la conversión de metanol a hidrocarburos, los sitios involucrados en la reacción son probablemente los sitios ácidos de Brønsted, el agua producida en la reacción del metanol disminuye la acidez de Lewis. Durante la formación de hidrocarburos a partir de metanol las olefinas C_3 y C_4 son intermediarios importantes en la formación de aromáticos. El esquema general de reacción propuesto por Anderson se muestra en el diagrama IX-5.

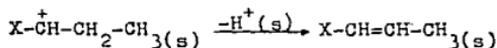
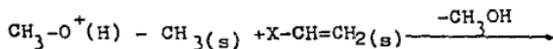


donde $H^+_{(s)}$ indica el sitio ácido sobre el catalizador. Es obvio que también se forman productos de cracking saturados relativamente inertes y no se muestran en el esquema de reacción, la reacción entre los residuos olefinicos C_3 , C_4 y la olefina correspondiente es reversible pero no necesariamente ocurre en la adsorción de equilibrio. La deducción del esquema de reacción de la formación de los residuos olefinicos C_3 y C_4 a partir del metanol es sencilla pero en el caso de alcanos es complicada, Anderson reporta que probablemente su formación se inicia vía iones carbonio, inicialmente se produce deshidratación del metanol para formar el dimetil-éter, el esquema de reacción que propone Anderson es el mismo esquema propuesto por Chen y Reagan (187), en la reacción se forma poca cantidad de etileno posiblemente mediante una trayectoria de reacción paralela del tipo:



El hecho de que la zeolita ZSM-5-H produce poco etileno con respecto al catalizador ZSM-5-Na (menos activo y menos ácido) implica que la conversión de $(CH_3)_2O$ a residuos adsorbidos C_3 y C_4 involucra la reacción en un sitio ácido, mientras que la reacción (1) no involucra un sitio ácido o necesita un sitio ácido de diferente tipo.

Una ruta probable para la propagación de la formación de enlaces c-c es por medio de la protonación del dimetil éter a $CH_3-O^+(H)-CH_3$ seguida por la metilación catiónica de las olefinas.



La formación de un ión carbonio $H_2C^+-OCH_3$ a partir del dimetil éter es posible si se considera la química de iones car-

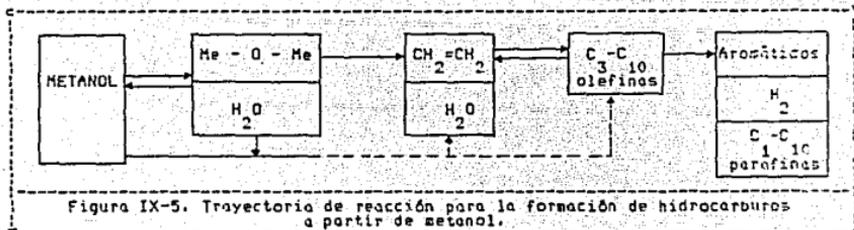
bonio pero en trabajos del mismo autor rechaza esta idea para la reacción general de propagación. La formación del enlace carbón-carbón a partir del dimetil éter (o a partir de metanol) se desconoce. La generación posible de una especie carbenoide en la superficie $\text{CH}_2(\text{s})$, a partir de metanol en un sitio ácido sobre la zeolita H-Y, ha sido sugerido por Venuto (8).

Un trabajo posterior al de Anderson (125) es el de Kaeding (188) cuyo enfoque fue la producción de aromáticos y olefinas (C_2 a C_4) las cuales son producto de mayor valor comercial, en especial el etileno, tratando de evitar la producción de parafinas y alifáticos de alto peso molecular, en su trabajo reporta que la producción de olefinas (C_2 a C_4) a parafinas fue de 0.6 entre 400-500°C. La reacción del metanol sobre la zeolita ZSM-5 produce inicialmente metil éter y agua a altas proporciones, si la temperatura de reacción es de 250°C el éter se produce como producto principal en excelente cantidad, a mayores temperaturas el éter reacciona sucesivamente con la eliminación de agua y produce una mezcla de hidrocarburos.

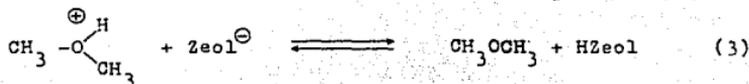
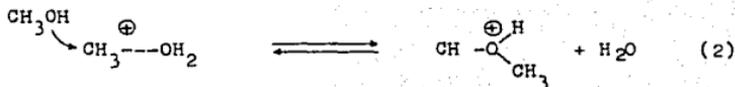
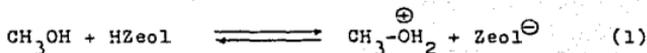
El esquema de la reacción en discusión en páginas anteriores se ilustra más claramente en la figura IX-5 propuesta por Chang (189).

Las líneas punteadas indican que el metanol o dimetil éter pueden reaccionar con etileno u olefinas de mayor peso molecular que las que están siendo transformadas a C_3 - C_{10} .

La producción inicial de metil éter y agua a partir de metanol es vista como una alquilación con un catalizador ácido de metanol con metanol, a 300°C casi el 90% de metanol se convierte a éter y agua con poca producción de hidrocarburos. Si la tem-



peratura de reacción se reduce a 250 C la producción de metil éter y agua alcanza una conversión de otros productos. El mecanismo de reacción propuesto es el siguiente:

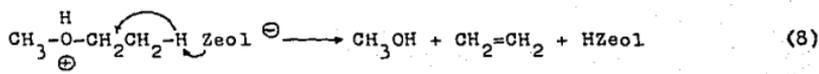
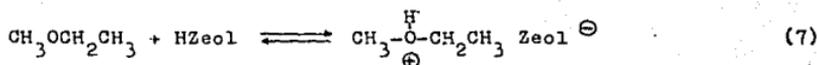
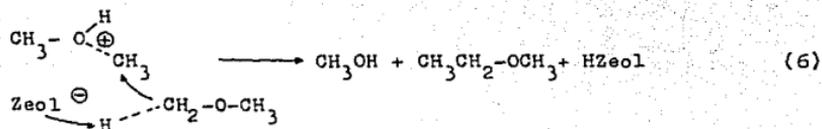
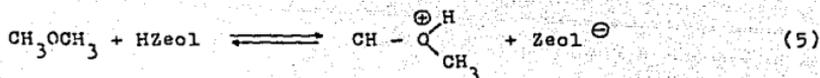


NETO:

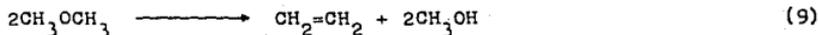


Bajo condiciones medianas de reacción el metanol y/o su éter se convierte sólo a etileno a bajas conversiones.

Una secuencia posible de reacción es la siguiente:

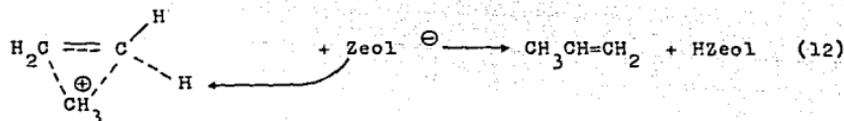
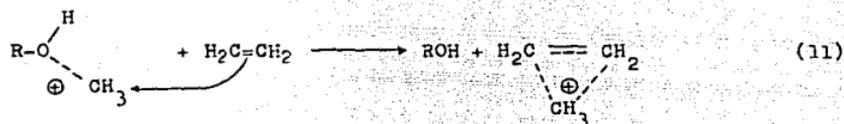
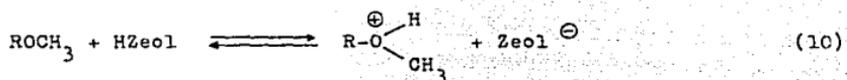


NETO:

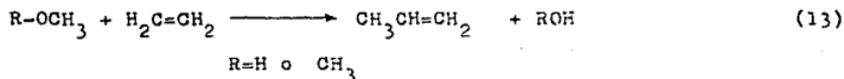


En la secuencia anterior el metil étil éter es un intermediario y se detecta en la mezcla de productos. El paso clave propuesto en la generación de un centro negativo sobre un grupo metílico del éter metílico (o metanol) es ayudado por un sitio aniónico del catalizador seguido por el ataque sobre un ión carbonio metílico inestable a partir de un éter metílico protonado (o metanol) ecuación 6. La conversión subsecuente del éter metílico (ec. 7 y 8) se refieren a la relación estructural del éter etílico y etanol los cuales se sabe que producen etileno con gran facilidad. La ec. 6 la utiliza Kaeding para proponer la formación del primer enlace carbón-carbón a partir del metanol o su éter.

Para demostrar la alquilación de olefinas con metanol usieron en contacto sobre el catalizador cantidades equimolares de metanol y etileno bajo condiciones medianas, el metanol fue convertido a su éter en un 82% y se produjo solamente 3.8 de hidrocarburos, el propileno fue el producto principal y como subproducto olefinas C₄ y C₅. El propileno producido puede ser subsecuentemente alquilado para dar butilenos de acuerdo al siguiente mecanismo.



NETO:



El producto en mayor cantidad producción cuando el metanol y el propileno están en contacto es el butileno. En otros experimentos en donde una mezcla de propileno y éter metílico se pasó sobre la zeolita ZSM-5 se produce casi exclusivamente butilenos a bajos niveles de conversión, pero a medida que se aumenta la temperatura de 250-400°C hay metilación del butileno para pro-

ducir productos C_5 :



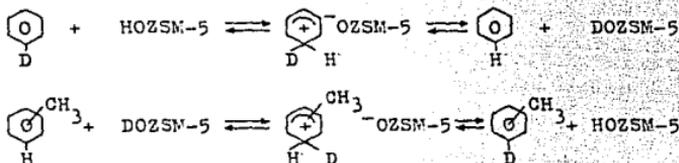
La zeolita ZSM-5 es importante porque industrialmente puede intervenir en la conversión de metanol a aromáticos, hidrocarburos análogos de la gasolina (85) y una gran variedad de reacciones que involucran sustitución, migración o removimiento de grupos alquilo al anillo bencénico. La zeolita ZSM-5 es más activa en su forma protonada (HZSM-5) pero no se ha descubierto cómo un catalizador ácido interviene en la conversión de metanol a hidrocarburos de mayor peso molecular.

Chang (189) sugiere que el metanol da un carbeno o una especie carbenoide ($-CH_2-$) la cual es responsable de la formación del enlace carbón-carbón, Derouane (190) publica que el metanol se deshidrata vía dimetil éter a etileno con lo cual entonces se producen mayores hidrocarburos y el metanol se adiciona a las olefinas para dar alquil-metil-éter, los cuales se deshidratan a olefinas mayores.

Anderson y colaboradores (191) estudiaron la labilidad de los enlaces C-H importantes en la conversión de metanol principalmente en la metilación de benceno a tolueno, la etilación de benceno a étil-benceno y las conversiones de propileno y etileno encontrando que la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 reside en los sitios ácidos de Brönsted, la forma HZSM-5 es activa durante un período mayor que la forma NaZSM-5, la actividad de la forma ácida es interrumpida por el NH_3 u otras bases nitrogenadas (NO_2). La actividad de la forma ácida (HZSM-5) para la conversión de metanol no se interrumpe por la presencia de agua, la cual es un producto de reacción tanto en esta reacción como

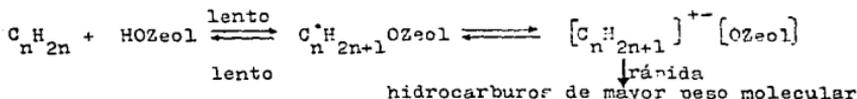
en la alquilación de benceno procediendo fácilmente en presencia de agua. Estos resultados ponen en claro que los sitios activos no son sitios ácidos de Lewis.

Juando mezclaron el tolueno con el deuterio-benceno la reacción se efectuó en los sitios ácidos de Brónsted de la zeolita para la cual proponen la siguiente reacción:



Y no excluyen la posibilidad de que exista la transferencia del metilo entre los núcleos aromáticos.

La reacción del propileno sobre la zeolita HZSM-5 en la presencia de D_2O mostró una conversión a C_4 y C_5 del 70% mol a 241°C y el propileno que no reaccionó solo se deuteroó al 50%, mientras con el etileno a 282°C dió una conversión del 25% mol a C_3 y C_5 , lo cual muestra que la olefina una vez protonada reacciona rápidamente para producir hidrocarburos de mayor peso molecular siendo tan rápida la reacción que el hidrocarburo protonado no tiene la oportunidad de regresar a su estado inicial de acuerdo a la siguiente reacción:

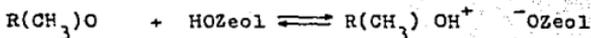


La reacción de metilación del benceno procede probablemente de la formación del éter que se forma con el metanol cuya formación

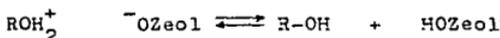
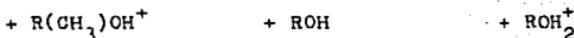
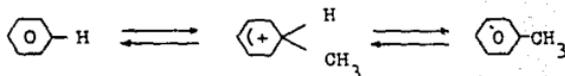
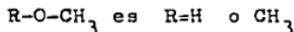
es mayor del 98% de acuerdo a la siguiente reacción.



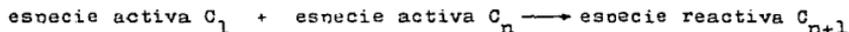
El producto de esta reacción y el metanol reaccionan con el benceno:



donde:

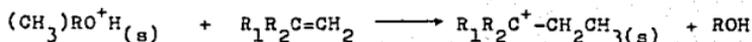


Anderson (125) y Hunter (185) sugieren que la síntesis de hidrocarburos a partir de un precursor C_1 sobre la HZSM-5 procede mediante un proceso en el cual una especie activada C_1 se incorpora a una especie reactiva adecuada C_n tal como una olefina. Esto es hoy un mecanismo general de propagación del tipo:



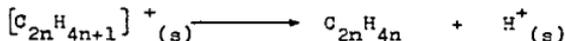
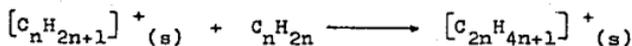
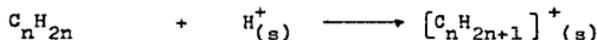
Esta reacción no nos conduce a compuestos de muy alto peso molecular porque el grado de polimerización está restringido por el tamaño de los canales del catalizador y por la formación de alifáticos C_6 a aromáticos si la temperatura de reacción es lo bastante alta.

En resumen cuando la especie activa C_1 es una especie del tipo $(CH_3)RO^+H$ y ($R=H$ o CH_3) la reacción de metilación se traduce como:



$R_1, R_2 =$ alquilo, H

Cuando la especie activa es de más de C_3 se pueden escribir las siguientes secuencias de reacción:



La reacción anterior implica que existirá oligomerización, pero sólo se presentará la formación de una olefina lineal predominante ramificada. Como resultado final el peso molecular de los productos dependerá del tamaño de los canales de la zeolita ZSM-5 y de la longitud de la cadena de los reactantes, los cuales controlan la velocidad de adsorción y el volumen de productos.

En 1977 Chang y Silvestri (19C) reportan la formación de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etil-benceno, metil-benceno y aromáticos con número de átomos de carbono ≥ 10) con la zeolita ZSM-5 protonada, en 1979 Fogar y colaboradores (192) dan como posibles reactantes al metanol, propanol, ter-butanol y

heptanol. En 1980 Rajadhyaksha (193) estudiaron la misma reacción para el etanol y el etileno sobre la misma zeolita solamente que ahora comparan producción de productos al variar el método de preparación de zeolita. La zeolita ZSM-5 protonada la prepararon de dos formas: La primera consistió de un intercambio con NH_4NO_3 produciendo la ZSM-5-NH₄. La cual fue sometida a tratamiento térmico para producir la ZSM-5-H. El segundo método utilizó la zeolita ya preparada ZSM-5-H sometida a otro tratamiento con ácidos minerales (HCl, HF) y posteriormente tratada con NH₃. Los catalizadores preparados con el segundo método muestran alta actividad reproducible para la conversión de etanol y etileno a aromáticos. La relación Si/Al no se ve afectada a menos que la concentración del ácido mineral sea alta, si esto sucede retiene su actividad y por lo tanto la cantidad de iones sodio presentes disminuye y esto se refleja en el incremento de la actividad catalítica debido a la formación de sitios ácidos más fuertes. El catalizador se puede activar sin necesidad de agregarle HCl acuoso directamente, se puede hacer adicionando al metanol HCl gas con lo que se produce cloruro de etilo, la constante de equilibrio a las condiciones de reacción (673°K) es lo suficientemente grande para que no se forme. Otro método es la adición de 1-2 dicloroetano al etanol, el cual se descompone a HCl y cloruro vinílico. La activación del catalizador en esta forma es permanente, no obstante las regeneraciones del catalizador se desactiva más rápido con etanol que con el metanol, porque con el etanol se cuenta con dos átomos de carbono y con el metanol con uno en la producción de compuestos de alto peso molecular, incluyendo productos de desactivación.

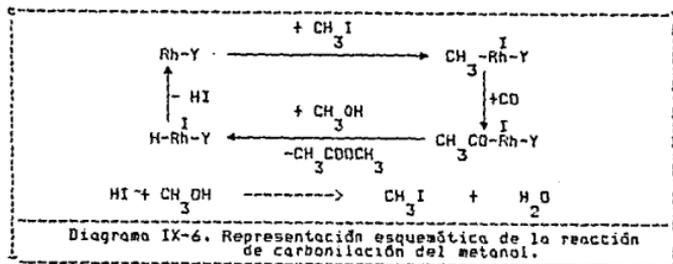
La síntesis de ácido acético, a partir del metanol y CO₂ es un proceso empleado en la industria química, la reacción es común-

mente catalizada con un complejo de cobalto a 473°K y algunos cientos de atmósferas de CO_2 . El descubrimiento de catalizadores homogéneos altamente activos y selectivos en las que esta presente el Rh como complejo han demostrado acelerar la reacción a condiciones notablemente medianas en comparación con el catalizador de cobalto-complejo. Los catalizadores homogéneos como ya se dijo a menudo muestran alta actividad y selectividad, pero su uso es poco frecuente en procesos industriales debido a su difícil separación de los productos. Esta desventaja se elimina impregnando el catalizador homogéneo sobre un material sólido. Las zeolitas son impregnadas con cationes de metales de transición mediante procesos de intercambio iónico, los cuales muestran mayor dispersión de estos cationes que los catalizadores convencionales de gel de sílice, alúmina y otros materiales sólidos. Las ventajas de usar las zeolitas con metales de transición son por su alta estabilidad térmica, por su actividad catalítica similar a los catalizadores de metales de transición complejos, por ejemplo la zeolita Cr-Y cataliza la polimerización del etileno en la misma forma como el catalizador Cr^0 , la zeolita Ni-Y muestra actividad catalítica en la dimerización del etileno, lo cual es catalizada por un catalizador homogéneo de Ni complejo. La zeolita Rh-Y en forma análoga al catalizador de Rh complejo promueve la dimerización del etileno, la zeolita Rh-Y muestra comportamiento similar que el catalizador homogéneo de Rh complejo en la carbonilación de metanol. Yashima y sus colaboradores (194) continuaron el estudio de carbonilación del metanol sobre la zeolita Rh-Y en la presencia de CH_3I . La actividad catalítica de esta zeolita fue muy superior a la que presentan otros catalizadores tales como $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh-Cl}_3/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{RhCl}_3/\text{SiO}_2$ y resinas intercambiadas con rodio. El acetato de metilo es el producto principal, aunque la producción de ácido acético aumenta con el tiempo de

contacto y la presión parcial del CH_3I . La velocidad de formación del acetato de metilo aumenta con el contenido de rodio en la zeolita a un nivel mayor del 0.6% en peso, si este nivel se aumenta, la velocidad disminuye a medida que se aumenta el tiempo de proceso, las especies de rodio abandonan la estructura de la zeolita y se destruye, el precursor de los sitios activos es un catión Rh^{3+} el cual está fuertemente ligado sobre la zeolita y las moléculas de agua adsorbidas inhiben la formación de los sitios activos Rh, los cuales son estables a 473°K pero a más de 493°K se desactivan irreversiblemente.

Takahashi y colaboradores (195) estudiaron la carbonilación del metanol sobre la zeolita Rh-Y ($428-473^\circ\text{K}$) a presión atmosférica. A bajas conversiones de metanol el único producto observado es el metil acetato siempre y cuando está presente el CH_3I .

Para lo cual establecen la siguiente secuencia de reacción. Representada en el diagrama IX-6.



La reacción es de primer orden en el CH_3I y de orden cero con el metanol y el CO . La ecuación cinética que representa esto es:

$$r_{MA} = k P_{MeI} P_{CO}^{\circ} P_{MeOH}^{\circ}$$

$$E = 5.65 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

Esta ecuación es muy parecida a la ecuación cinética del rodio en forma de complejo para la misma reacción:

$$r = k' [MeI] [CO]^{\circ} [MeOH]^{\circ}$$

$$E = 6.15 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

La comparación de las dos ecuaciones cinéticas anteriores demuestran que los mecanismos de reacción son los mismos para la zeolita RhY y para el catalizador homogéneo de rodio en forma de complejo. El catalizador RhY no carbonila directamente al metanol, pero sí al CH_3I . Principalmente la formación de acetato de metilo sobre la zeolita RhY procede primero por la adición oxidante del CH_3I en los sitios activos de rodio, segundo por la inserción del monóxido de carbono en el enlace del CH_3-Rh , tercero la formación de acetato de metilo mediante metanólisis del enlace acetyl-Rh, cuarto la disociación reductiva del HI provenientes de las especies de rodio para reformar los sitios activos de rodio y por último la regeneración del CH_3I de la reacción del HI con el CH_3OH (ver diagrama IX-6).

Riekert (196) reporta la cinética de dimerización del etileno a bajas presiones sobre la zeolita NiNaY y propone que el proceso de adsorción-desorción de los reactivos en las zeolitas puede considerarse como la formación de soluciones sólidas, por lo que una reacción catalítica puede considerarse como una reacción homogénea en un sólido que presenta la transferencia de reactivos y productos del gas hacia el sólido y viceversa. Esta reacción ejemplifica la secuencia adsorción/difusión/reacción/desorción,

la desorción es el paso determinante a 70°C, donde el etileno se dimeriza con una velocidad finita a productos que permanecen adsorvidos. A 350°C la velocidad de consumo de C₂H₄ es inicialmente mucho mayor que la velocidad de desorción, el sólido alcanza el estado estacionario, finalmente es saturado con material polimerizado y la desorción de productos limita el consumo adicional de C₂H₄ y por lo tanto la velocidad global del proceso. La ecuación de velocidad que nos representa la dimerización del etileno es:

$$-\frac{dm_{C_2H_4}}{dt} = k_2 \cdot m_{C_2H_4}^2$$

donde k_2 caracteriza la velocidad de reacción en el sólido:

$$k_2 = 10^{14} \exp \frac{-21 \text{ Kcal}}{RT} \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

El coeficiente de temperatura da una energía de activación verdadera de 21 Kcal/mol. Riekert analizó cuantitativamente los dos primeros pasos en la secuencia (adsorción/difusión) + (reacción/desorción) pero excluyó la desorción porque es posible que la desorción controle la velocidad global de formación de producto gaseoso. A 350°C y $P_{C_2H_4} \gg 50$ torr, el sólido primero se satura con polímeros, en el estado estacionario hay baja desorción del C₄H₈ y otros hidrocarburos que controlan el consumo de reactante, despreciando la alta movilidad en la zeolita. Con respecto a la desorción, la situación en una zeolita es diferente a la de un sólido macroporoso, en el sistema macroporoso la fase gas se extiende en la estructura porosa, en la zeolita se presenta discontinuidad en la fase frontera debido a que los reactivos o productos entran o salen de el campo del sólido. La desorción se asocia con la energía de activación la cual es por lo menos igual al valor de adsorción.

Hassoun (197) estudió la oligomerización de propileno sobre la zeolita faujasita sintética intercambiada con una serie de metales a 190°C, el orden de actividad fue:

LaY ≈ LaX ≈ CeX ≈ MgY > NiY > CoY > AlY > MgX > MnY > NiX > CoX > CaX.

PRODUCTO	C A T A L I Z A D O R								
	MgY	NiY	CoY	CaY	AlY	LaX	CaX	CeX	LaX
Isobutano	7.68	3.85	2.51	3.72	0.28	0.10	0.00	0.83	5.34
Butano	0.89	0.24	0.03	4.52	0.03	0.00	0.00	2.54	0.48
2-Metilbuteno	26.05	21.4	17.83	11.22	6.59	5.02	2.77	18.11	23.11
Pentano	0.09	0.54	0.13	0.80	0.23	0.39	0.00	0.98	0.98
2,3-Dimetilbutano +									
2-Metilpentano	27.63	32.47	32.47	23.15	22.18	29.25	11.29	24.62	31.92
3-Metilpentano	2.90	18.43	11.65	6.74	7.70	12.92	4.62	13.11	14.81
Hexano	0.89	3.17	0.33	0.00	0.02	0.97	0.74	1.39	1.16
2,4-Dimetilpentano	4.43	3.21	8.17	8.00	6.47	4.47	5.74	3.61	3.50
2-Metilhexano	5.02	4.72	5.77	6.32	5.39	9.91	9.44	7.62	5.51
2,3-Dimetilpentano	6.21	3.47	6.55	10.40	8.68	6.21	15.14	4.92	3.05
3-Metilhexano	4.88	4.15	7.77	6.98	6.32	11.66	8.51	8.19	6.48
3-Etilpentano	0.00	0.14	0.24	0.00	0.18	0.49	1.11	0.39	0.20
Heptano	0.00	0.17	0.30	0.00	0.28	0.47	0.00	0.08	0.00
2,2-Dimetilhexano	0.34	0.04	0.17	1.00	2.59	1.63	0.00	1.18	0.28
2,4 + 2,5-Dimetilhexano	2.17	1.39	0.41	4.28	5.54	3.17	12.76	2.52	0.38
2,3,4-Trimetilpentano	0.59	0.04	0.02	0.33	0.05	0.00	0.02	0.03	0.71
2,3,3-Trimetilpentano									
2-Metilheptano	0.93	0.82	0.64	3.72	2.95	2.38	9.07	1.71	0.56
2,3-Metiletilpentano	1.25	0.34	0.30	0.40	1.90	1.28	0.00	0.10	0.02
2,3-Dimetilhexano	0.00	0.00	0.00	0.00	2.22	0.48	0.00	0.28	0.01
4-Metilheptano	0.35	0.29	0.21	0.46	0.92	1.04	2.04	0.72	0.02
3-Metilheptano									
+ 3,4-Dimetilhexano	1.14	0.97	0.45	1.55	0.24	3.15	4.31	2.52	0.66
3-Etilhexano	0.22	0.18	0.16	0.31	0.10	0.28	1.32	0.24	0.00
Total C ₉	1.04	2.97	4.15	0.00	16.13	3.58	12.62	4.26	0.92
Numero de octano calculado	83.1	89.0	85.0	78.0	--	--	--	--	82.0

Tabla IX-10. Conversión de propileno a 190°C sobre las zeolitas Y y X.

En la tabla IX-10 la cual representa la conversión de propileno se observa que en todas excepto en la NiX sólo se forman hidrocarburos parafínicos, la presencia de hexano, metil pentanos y dimetil butano da evidencia de que se efectúa la reacción de hidrodimerización. Las parafinas C₉ se forman por la hidrotrimerización del propileno y adicionalmente están presentes C₂, C₄, C₅, C₇ y C₈ esto indica que la hidrodimerización de propileno a trímeros y tetrameros es acompañada por cracking y subsiguiente transferencia de hidrógeno a productos de cracking. La zeolita más importante es la NiX, sus productos de reacción son oligómeros puros 95.49% de los cuales son dímeros, ellos contienen más de 34% de hexenos, mientras que en otros cataliza-

dores ácidos no excede del 10%. En la presencia de la NiX con alto grado de intercambio de iones níquel (80%) se forman olefinas C₅, C₇ y C₈.

OLIGOMERO DEL PROPILENO	% EN PESO
2-Metil-2-penteno	27.46
trans-2-Hexeno	23.50
trans-3-Metil-2-penteno + cis-2-hexeno	11.50
trans- y cis-3-hexeno	10.24
cis-4-Metil-2-penteno	1.57
trans-4-Metil-2-penteno	8.35
2-Metil-1-penteno + 1-hexeno	8.53
cis-4-Metil-1-penteno	0.79
cis-3-Metil-2-penteno	1.26
2,3-Dimetil-2-buteno	1.09
2,3-Dimetil-1-buteno	1.26
Trixeros	4.51
Número de octano	94.00

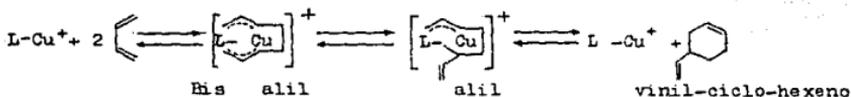
Tabla IX-11. Composición de los oligómeros del propileno obtenidos sobre la zeolita NiX a 170°C y 0.025 h

La diferencia en la selectividad de las zeolitas intercambiadas con varios cationes se debe a la existencia de dos tipos de sitios con diferente fuerza ácida, los sitios ácidos débiles son los sitios fácilmente intercambiables, de tal forma la hidrooligomerización y la reacción de cracking requieren de sitios activos más fuertes con respecto a la oligomerización (ver tabla IX.11).

El intercambio de los cationes Na⁺ que son más difíciles de intercambiar por cationes níquel conduce a la obtención de catalizadores que producen cracking de algunos oligómeros de propileno, la proporción de sitios ácido fuertes al total de sitios fuertes y débiles de la faujasita aumenta con el incremento en la relación Si/Al, esto explica la razón de por qué la hidrooligomerización se efectúa sobre la Ni-Y (Si/Al=4.8) y la oligomerización sobre la

Ni-X(Si/Al=2.4). Por último la diferencia en selectividad de las zeolitas intercambiadas con cationes para la conversión de propileno esta en función del cambio en la distribución de la fuerte acidez de los sitios activos sobre la superficie zeolita lo cual es debido a la relación Si/Al y al efecto de cada catión.

Una característica notable de la faujasita como catalizador es su habilidad para producir a partir de la ciclo dimerización del butadieno (198) casi cuantitativamente el 4-vinil-ciclohexeno, dos moléculas de butadieno dan una cadena de 8 miembros (una especie σ -alil y π -alil) que es la precursora a 4 vinilciclohexeno, un ligando simple coordinado fuertemente favorece la formación del intermediario vis- π -alil, mientras que se requiere la presencia de dos ligandos en la esfera de coordinación para la formación del σ -alil y π -alil, por analogía es probable que el sistema para el Cu^+ isoeléctrico la especie intermedia es también un complejo π -alil, π -alil de acuerdo a el siguiente esquema:



donde L representa un oxígeno de la estructura zeolita. El vinil ciclo-hexeno se forma selectivamente aún en la ausencia de ligandos fuertes. La selectividad de igual forma que en la oligomerización del propileno reside en la estructura electrónica del catión intercambiado en este caso en el ión cuproso.

En la zeolita Y intercambiada con Cu^+ la función del soporte es simplemente estabilizar los cationes Cu^+ de la superficie sin tener ningún efecto específico en la selectividad para la producción del vinil-ciclohexeno.

A continuación se dan otros ejemplos de reacciones en las que intervienen las zeolitas.

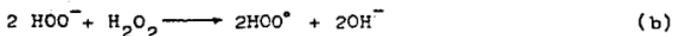
DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO

Mochida y Takeshita (199) estudiaron esta reacción sobre la zeolita-Y intercambiada con cationes de metales de transición con la idea de establecer una utilización más de los iones aislados y dispersos sobre el tamiz, donde la naturaleza de los iones metálicos pueden fácilmente modificarse mediante la coordinación de ligandos, las actividades de la descomposición del H_2O_2 guarda el siguiente orden:

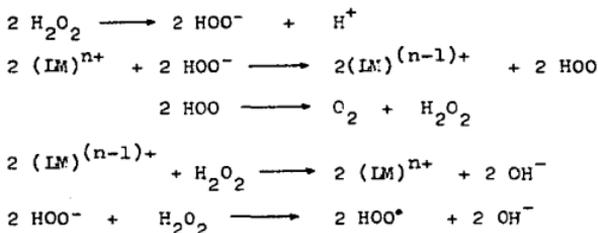
$Pd(II) < Fe(III) < Ni(II) < Ag(I) > Mn(II) > Co(II) > Co(III) > Ag(II)$
 $Cu(II) > Tl(I) > Cr(III) > Zn(II)$.

Las actividades catalíticas del $Mn(II)$, $Ag(I)$ y $Cu(II)$ se mejoran por la coordinación de ligandos diamina como se observa en sistemas homogéneos. Moshida establece una similitud entre el mecanismo de descomposición del H_2O_2 , homogénea y heterogénea, el mecanismo se sitúa en dos categorías: una es el mecanismo en cadena de radicales en el cual la reacción inicial de producción de radicales HOO^- ó ^-OH es catalizada por los iones metálicos y la otra es la reacción con la esfera de coordinación del ión metálico, este último mecanismo esta dividido en reacciones redox en el ión metálico, el cual esta involucrado en un mecanismo y no en el otro.

El mecanismo de reacción que considera un radical HOO^- es esencialmente el mismo que el del catalizador con iones férricos, la ecuación global es:

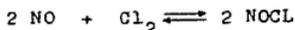


El cambio de potencial para la reacción es de -0.389e.v. el ión metálico más efectivo para la zeolita Y es el que posee un potencial redox de -0.195e.v. , la mitad del cambio de potencial de la reacción (b), la actividad catalítica de un ión metálico aumenta a medida que el potencial redox disminuye. Cuando el paso determinante de reacción es la descomposición de la especie HOO^- a HOO^* en la superficie del catalizador la disminución del potencial redox da como resultado la disminución de la actividad catalítica, si el paso determinante de reacción es la regeneración del sitio activo y la formación de OH^- de acuerdo a las siguientes reacciones:



El efecto que provocan los ligandos en coordinación con metales del catalizador es particularmente notable en el potencial redox, en la reactividad de sustitución y en la activación del sustrato en comparación con catalizadores homogéneos de iones metálicos.

Reacción de cloración del óxido nítrico



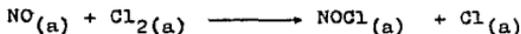
Recientemente Isao y colaboradores (200) estudiaron la reacción de cloración del óxido nítrico, para producir el cloruro de nitrosil la cual procede mediante dos caminos, el mecanismo homogéneo y el heterogéneo, el homogéneo se descubrió que se efectúa en las paredes del reactor pyrex y el heterogéneo en la zeolita H-mordenita, la cantidad de sitios ácidos de Lewis obtenidos por la adsorción de piridina o trinitro benceno aumenta a medida que la temperatura de calcinación se aumenta, pero la cantidad de sitios ácidos de Brønsted disminuye.

Las actividades catalíticas para la reacción tienen cierta relación con la cantidad de sitios ácidos de Lewis que con los de Brønsted de la zeolita.

La velocidad de reacción de producción de NOCl se representa por:

$$r_o = k P_{NO} \frac{K P_{Cl_2}}{1 + K P_{Cl_2}}$$

donde: k y K son constantes y P_{NO} y P_{Cl_2} son las presiones iniciales del óxido nítrico y cloro sobre la H-mordenita el paso determinante de la reacción es la reacción en la superficie, óxido nítrico y cloruro adsorbidos.



donde: $NO_{(a)}$, $Cl_{2(a)}$, $NOCl_{(a)}$, $Cl_{(a)}$ son especies adsorbidas. La constante de velocidad de reacción (k) es:

$$k = k_o \exp - [(\Delta E_a, - \Delta H_a) \quad RT]$$

ΔE_a = Energía de activación de la reacción

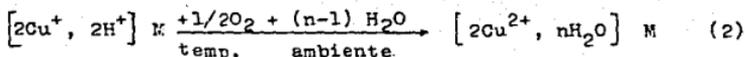
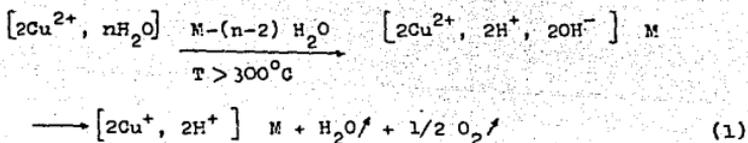
ΔH_a = Calor de adsorción del óxido nítrico

El calor de adsorción ΔH_a reduce la energía de adsorción aparente de la reacción global. La velocidad muestra que los sitios de adsorción (sitios ácidos de Lewis) con alto calor de adsorción del NO aumentan a medida que la temperatura de calcinación de la zeolita se aumenta.

Otra reacción interesante es que la que nos reporta Kasal (201), esta es la descomposición termoquímica del agua. Muchos ciclos de reacción termoquímicos que muestran la descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno consisten de 4 o más pasos de reacción y a menudo involucran reactivos químicos tales como metales alcalinos, halógenos ó haluros de hidrógeno.

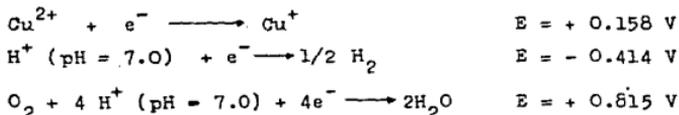
Kasal describe la descomposición termoquímica del agua sobre las zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes introducidos a través de un proceso de intercambio convencional, el proceso de descomposición es posible gracias a las propiedades de electrolito fuerte o ionizante de las zeolitas (ver capítulo acidez y basicidad de las zeolitas). El poder de ionización es evidente en la disolución de electrolitos fuertes tales como NaCl en su estado ionizado, en la ionización de moléculas adsorbidas tales como HX (haluros de hidrógeno) en la inducción de reacciones de transferencia de hidrógeno entre moléculas adsorbidas y en la reducción de cationes multivalentes (Cu^{2+} , Cr^{3+} , In^{3+} , etc.) situados en la superficie zeolita mediante moléculas adsorbidas.

La reacción de descomposición termoquímica del agua sobre la mordenita (M) intercambiada con cobre, cromo e indio se representa como:



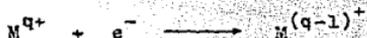
La reacción (1) se puede ver como manifestación de las propiedades electrolíticas de las zeolitas anhidras, la ionización del agua residual es seguida por la reducción del Cu^{2+} por los iones oxhidrilo. La reacción (2) representa el comportamiento químico de los cationes Cu^{2+} en un ambiente acuoso ácido y oxigenado.

Las reacciones (1) y (2) constituyen un proceso cíclico, el efecto neto es la liberación de oxígeno (90% de la mezcla de agua y oxígeno producida) a partir de agua durante la activación de la zeolita a 300°C Kasal examinó la reacción (2) en términos de los potenciales de reducción:

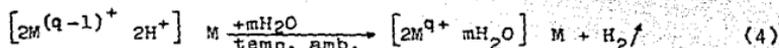
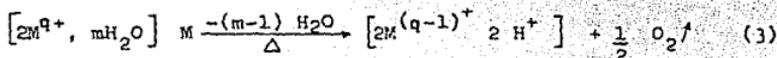


En base a estos es fácil notar que son indispensables el oxígeno y el agua para reoxidar el Cu^+ a Cu^{2+} por eso es necesario que la reactivación del catalizador sea efectuada en presencia de oxígeno, normalmente este se usa como gas acarreador. También notó que si la zeolita se intercambia con una cantidad suficiente de

cationes multivalentes M^{q+} para los cuales el potencial de reducción para la reacción de media celda:



es más negativa que $-0.414e.v.$, los cationes reducidos con agua durante la activación son oxidados (con agua) generando hidrógeno

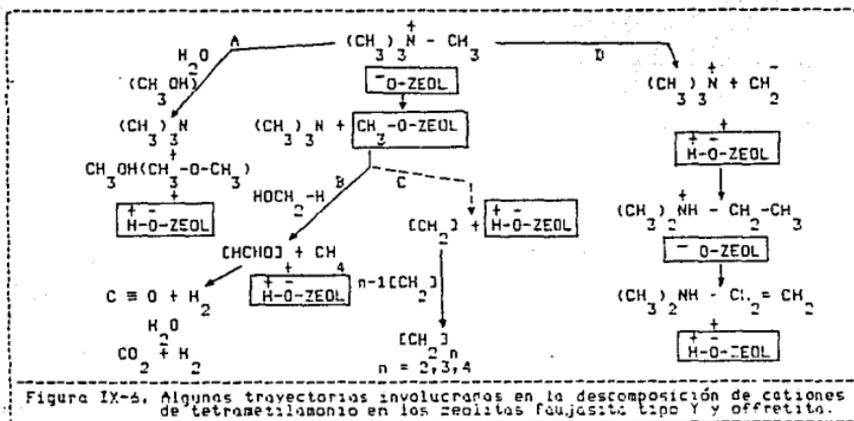


El potencial de reducción para el Cr^{3+}/Cr^{2+} es de $-0.41V$, es por esto por lo que Kasal preparó dos muestras de mordenita, una intercambiada con Cr^{3+} y otra con In^{3+} encontrando que existe una reacción cíclica entre las ecuaciones (3) y (4) en las cuales se genera O_2 e H_2 en pasos alternados.

Venuto (108) estudió la descomposición del tetra-metil-amonio entre 135 y $140^{\circ}C$ para formar la trimetil amina y el dimetil éter o metanol dependiendo de las condiciones. En la faujasita-Y y en la ofretita los cationes de tetrametil amonio se descompusieron con la generación asociada de sitios protónicos ácidos en el rango de temperatura de $150-450^{\circ}C$ produciendo mezclas complejas de productos orgánicos. En la siguiente figura IX-6 se muestra tal situación.

En la trayectoria A se observa un ataque nucleofílico elemental sobre los cationes TMA con agua para formar $(CH_3)_3N$ y metanol, similarmente el dimetil éter se forma. Los caminos B y C muestran la descomposición de los cationes de tetra metil amonio para formar especies superficiales metoxil, tales intermediarios ya han

sido reportados. En la trayectoria B la transferencia intermolecular de un hidrido a partir de otro fragmento C_1 metanol, se presentan grupos metoxilsuperficiales formando metano, CO_2 , CO y H_2 . En la trayectoria C la ruptura del metoxil superficial a hidroxilos ácidos y un fragmento de carbeno es menos probable. La trayectoria D involucra la formación de un flido a partir de los cationes de tetra metil amonio como primer paso, seguido por un ataque intermolecular carbaniónico (rearrreglo de Stevens) para formar dimetil etil amina. La retronación, seguida por la eliminación de Hoffmann produce etileno. A las temperaturas de estas transformaciones los oxígenos aniónicos de la zeolita es posible que tengan alto carácter básico para generar élidos y estabilizarlos suficientemente para permitir reacciones características de éstos. Finalmente Venuto destaca que visualiza el enrejado zeolita como un pseudosolvente gmelinita.



El caso anterior muestra una reacción sobre sitios ácido fuerte, pero hay otras reacciones que no necesitan de éstos sitios.

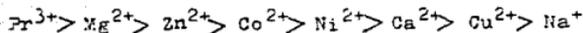
Un ejemplo es la reacción del bencil-mercaptano para formar el trans-estil-beno.



Las zeolitas NaX y CaX catalizan la reacción. La presencia de la superficie zeolita altera la secuencia de reacción incrementando la actividad y selectividad para producir etilbencenos. La falta de especificidad de las zeolitas se observa en reacciones de deshidrohalogenación y otras de eliminación β donde la presencia de una superficie con alta polaridad parece ser una necesidad básica.

Kladnig y Noller (202) estudiaron la reacción de deshidrohalogenación del 1-cloro-butano y 2-cloro-butano sobre las zeolitas tipo 13X y 4A. La zeolita 13X fue intercambiada con Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Pr^{3+} y la zeolita 4A fue intercambiada con Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , si el intercambio es mayor de 80% conduce al colapso del enrejado. Sobre las zeolitas tipo X además de producirse HCl, cracking y otros productos se producen isómeros de 4-buteno, ningún isobuteno se detecta sobre las zeolitas 4A.

Para las dos zeolitas la cinética de reacción es de primer orden con respecto a los reactantes. Entre 150 y 250°C el siguiente orden de actividad (conversión) sobre la zeolita X se obtiene:

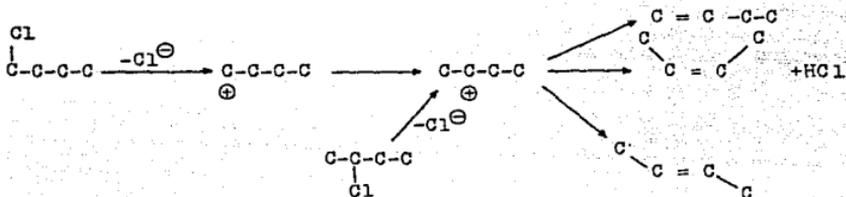


El 2-clorobutano es más reactivo que el 1-clorobutano. La energía de activación de la zeolita intercambiada con los cationes

anteriores es muy similar, la máxima diferencia es de 6Kcal/mol y la zeolita Na-A presenta a mayor energía de activación menor actividad. La interpretación de la energía de activación y actividades se basa en la interacción del catalizador y el reactante, esta interacción siempre se efectúa entre un par electrónico aceptor y otro donador. En un punto del catalizador esta el par electrónico aceptor y en el reactante el par electrónico donador. Las propiedades del par electrónico aceptor y donador del catalizador se atribuyen a sus cationes y aniones respectivamente. En el reactante, los grupos que salen Cl^- y H^+ operan como par electrónico donador o par electrónico aceptor respectivamente. Con la zeolita X las diferencias de actividades y energías de activación se deben principalmente a las diferencias en la fuerza del par electrónico aceptor de los cationes, esta propiedad depende muy poco de su campo electrostático, con las zeolitas X, la mayor energía de activación coincide con la mayor actividad, la actividad se debe al campo eléctrico del catión.

En un sistema catalítico se presentan dos tipos de mecanismos de reacción el E_1 y el E_2 . El E_1 es un mecanismo en dos pasos en el cual un enlace es roto primero y se forma un ión carbonio y en un mecanismo E_2 los enlaces son rotos al mismo tiempo, el mecanismo que se encuentra en un sistema depende de la fuerza relativa de las interacciones entre el reactante y el catalizador. El mecanismo E_1 se presentará si la influencia del sitio electrón par aceptor del catalizador es alta comparada a la del sitio par electrónico donador, este fenómeno se encuentra en la zeolita tipo X intercambiada con cationes divalentes. La zeolita NaX debido a que posee baja fuerza de electrón par aceptor muestra alto carácter E_2 a baja temperatura y a medida que se incrementa la temperatura el mecanismo cambia a E_1 . Sobre las zeolitas A el mecanismo E_2 se presenta a cualquier temperatura, son un caso especial las zeolitas Zn-A porque el Zn(II) es uno de los cationes más activos,

principalmente porque su localización es en la superficie externa y presentan menor campo eléctrico que en el enrejado de la zeolita X. En la isomerización de isobuteno, lo cual es una isomerización estructural, presentó un mecanismo E_1 ; es decir, el catalizador posee capacidad para producir iones carbonio, lo anterior es útil para explicar la igualdad de productos que se obtienen del 1 y 2-clorobutano, el catión 1-butilo que se forma en el primer paso de reacción a partir del 1-clorobutano se transforma inmediatamente al catión 2-butilo, el cual es más estable y es el producto que se forma inicialmente con el 2-cloro-butano.

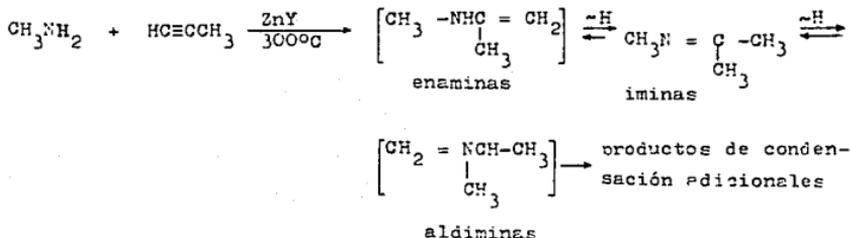


De la ecuación anterior es interesante notar que el ión carbonio que se forma inicialmente en el primer paso de la reacción no es capaz de convertirse a isobuteno, el isobuteno es un producto secundario y se forma por un paso de adsorción secundario a partir del n-buteno, especialmente a partir del trans-2-buteno. Esto permite concluir que los iones carbonio que participan en la formación de isobutenos son diferentes pero no es fácil demostrarlo.

Han fracasado los intentos para preparar iminas directamente de la aminación de acetilenos, no obstante es fácil y eficiente la adición de aminas a acetilenos activados por grupos carbonilo ad-

vacantes, la reacción de acetileno con aminas alifáticas primarias produce productos solamente cuando los reactantes se calientan a algunas atmósferas de presión, siguiendo esta idea Neale (203) reporta una nueva técnica para la síntesis de cetiminas la cual utiliza la condensación directa y continua de aminas y acetilenos a presión atmosférica, utilizando a la zeolita tipo Y intercambiada con cationes de Zn(II), la zeolita mantiene estables sus cationes metálicos intercambiados y aislados unos de otros. Una vez que se somete a deshidratación tres de los orbitales de coordinación del zinc, estar fuertemente asociados con la superficie zeolita. La coordinación de una o dos moléculas diferentes en los orbitales sobrantes se consideran probables para facilitar reacciones de adición de moléculas orgánicas.

La reacción que más fue estudiada por Neale es la del metil acetileno y metil amina en la que se produce el 1-cetona-N-metil-imina.



Las zeolitas usadas fueron Zn-Y, Cd-Y, Hf-Y y Cu-Y con las dos primeras la reacción que se efectúa es la ya descrita y con las dos segundas se forma Hf⁺ y Cu⁺.

Si la temperatura de reacción se disminuye existe disminución en la producción, esta dependencia de la temperatura probablemente ayude a un balance que necesita la reacción para expulsar los productos de los poros de la zeolita y es diferente para cada par de reactivos que se describen en los párrafos siguientes.

Dos reacciones usando aleno en lugar de propino isomérico no produce la imina, pero el grado de formación del producto fue menor que cuando se usó el propino. Neole también experimentó con los sistemas metil-acetileno-metil amina, propino-etil-amina, propino-isopropil amina y propino anilina, con todos estos sistemas produjo aldíminas, pero se descomponen a productos de alto punto de ebullición vía reacciones aldol, la descomposición de estos productos se puede deber a la presencia (menor que 1%) de aminas, es también probable que la reacción de metil amina con acetileno no se efectúe a causa de la rápida obstrucción de los poros de la zeolita con polímeros aldólicos ya que el producto esperado es $\text{CH}_3\text{OH}=\text{NCH}_3$ el cual es uno de los más reactivos de las aldíminas simples.

El uso de isopropil amina y 2-butino da baja producción de imina debido a efectos estéricos, a causa de que los productos no tienen acceso a los poros de la zeolita y por lo tanto no existe difusión de la molécula.

Las zeolitas también tienen aplicación en la transformación de heterociclos en compuestos que contienen anillos diferentes de la sustancia inicial y es un método para la síntesis de algunos heterociclos, un ejemplo es la reacción de la γ -butirolactona y amoníaco para producir 2-pirrolidinona (204) normalmente la reacción se efectúa en fase líquida baja presión, en cambio en las zeolitas las transformaciones de éteres cíclicos o lactonas en las

correspondientes iminas cíclicas o lactamas se efectúan en fase vapor, sobre la zeolita Cu-Y la 2-pirrolidinona a partir de la γ -butirolactona se produce de 80 a 90%. La actividad de selectividad para la producción de 1-propil-2-pirrolidinona sobre varias formas de la zeolita se dan en la tabla IX-12.

CATION	CONVERSION % DE (I)	PRODUCCION % DE (II)	SELECTIVIDAD %, DE (II)
H	23	15	65
Li	47	36	77
Na	36	30	80
K	58	50	86
Rb	54	46	85
Cs	54	44	81
Mg	34	15	63
Ca	73	62	85
Sr	20	10	50
Ba	16	6	38
Cu	37	34	92
Ni	35	27	77
Co	23	16	70
Zn	16	6	38

Tabla IX-12. Actividad y selectividad para las reacciones de γ -butirolactona (I) para producir 1-propil-2-pirrolidinona (II) sobre varias zeolitas. Catalizador 1g, temperatura de reacción 260°C.

La mayor producción de pirrolidinona se obtiene sobre la zeolita CaY, seguida de las formas alcalinas, la mejor selectividad (de acuerdo a la tabla anterior) para la producción de pirrolidinona se observa en la forma CuY, el cual es el catalizador más estable para la reacción.

C A P I T U L O X

LAS ZEOLITAS EN MEXICO

Con el advenimiento de la importancia industrial de las zeolitas ha crecido el número de trabajos que reportan la existencia de yacimientos en la mayor parte del mundo, en lo que respecta a nuestro país hay posibilidades de contar con enormes yacimientos de zeolitas de rocas tobacéas del mesozoico superior y cenozoico; el primero fué reportado por Mumpton en 1973 quien describe la existencia de mordenita y clinoptilolita en el valle del río Atoyac cerca de Etna, Oaxaca. Este material fué utilizado desde tiempos prehispánicos como material de construcción en la ciudad de Oaxaca. Por el mismo año L. Pablo localizó un yacimiento de clinoptilolita en San Luis Potosí a casi 350 km. de la ciudad de México que en aquel entonces fué examinado por la Comisión Atómica de México con el propósito de extraer iones radioactivos de cesio y estroncio de corrientes de desecho de reactores nucleares. En 1973 Ferrusquía, Rodríguez-Torres y Mumpton reportan un nuevo hallazgo de clinoptilolita, mordenita y analcima en el estado de Oaxaca cerca de Boquerincite, Teotlán, Tejumpán y Mitatlán.

Wilson y Clabaugh (1970) reportan la existencia de una ignimbrita de composición similar a la de Etna en los sitios arqueológicos de Yagul y Mitla.

La formación de Suchilquitongo en la vecindad de Etna, Oaxaca contiene varios millones de toneladas de material zeolítico de alta pureza en mordenita y clinoptilolita (206).

En 1978 Raquel Ríos R. y Ramón Badilla C. (207) reportan un yacimiento localizado en San Pedro municipio de Ures en el estado

de Sonora, el tipo de zeolita localizado en ese sitio es una mezcla de clinoptilolita-heulandita.

Sólo existe una empresa registrada en INFOTEC como fabricante de zeolitas en la República Mexicana (en particular de la zeolita sintética del tipo A), esta es:

- Arcillas Tratadas, S. A.
Vicente Guerrero No. 6
San Juan Ixhuatpec
Tlanepantla, Edo. de México

En lo que respecta a sus usos en México, se detectó que se utilizan como intercambiadores iónicos en la suavización de agua para uso industrial.

C A P I T U L O X I

USOS ADICIONALES DE LAS ZEOLITAS

INTRODUCCION.

La aplicación de las zeolitas en adsorción y catálisis dió como consecuencia el título de esta tesis, durante la búsqueda de información se localizó mucha y muy interesante de la cual una parte fue la base de este capítulo, de él se deduce que el uso de las zeolitas no es limitado y que tienen aplicación en otras áreas, como más adelante se puede constatar es muy diversa pero los principios básicos que inducen su aplicabilidad son sus propiedades de adsorción e intercambio.

A. RECUPERACION DE CATIONES

La existencia cada vez mayor de plantas nucleares dará como resultado la producción de grandes cantidades de desechos radioactivos, las zeolitas naturales no sólo son considerablemente menos caras que las resinas orgánicas de intercambio iónico, sino también son mucho más resistentes a la degradación nuclear, son capaces de extraer selectivamente especies tales como Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} , Cr^{51} en presencia de altas concentraciones de iones competitivos, después de que son liberadas de estos mantienen sus propiedades de intercambio (214).

En 1959 L. L. Ames (Land) demostró la especificidad de la clinoptilolita para remover cesio y estroncio radioactivos en baja concentración de corrientes provenientes de instalaciones nucleares, los cationes pueden extraerse de los efluentes con alta eficiencia y almacenarse indefinidamente sobre la zeolita o removerse por medio de químicos para purificación y recuperación

subsecuente. No son pocos los trabajos que reportan este proceso, por ejemplo, hay publicaciones de investigaciones Canadienses que dan a conocer la fijación de productos de fisión de gran vida utilizando como intercambiadores iónicos a la zeolita clinoptilolita con lo que se han logrado extraer más de 700 curies de Cs^{137} y Sr^{90} de una solución de 8 200 lts.

En 1970 Daiev reporta que más de el 98% de Cs^{137} , Ti^{204} , As^{110} , Sr^{90} y Ca^{45} pueden recuperarse con la clinoptilolita, en 1976 Vdovina mostró que la clinoptilolita es capaz de extraer el 94% Cs radioactivo presente en corrientes que contienen 10g/1000 lts. En Italia se ha utilizado una mezcla de la zeolita chabazita y phillipsita con capacidades de intercambio iónico de 2.1 meq de Cs/g y 0.7 meq de Sr/g .

King (214) reporta la desmineralización de 3000 m³ de agua proveniente de la unidad No. 2 de la planta nucleoelectrónica de la isla de "Tres Millas" la cual contenía Cs^{137} y Sr^{90} .

Hertzenberg (215) en 1983 reporta la recuperación de cationes en aguas utilizadas para electrodepósitos, la zeolita Na-A (0.5g/lit). Fue usada en el tratamiento terciario de metales que se encuentran en suspensión después de que el metal pesado se ha removido por precipitación del hidróxido correspondiente, la concentración de cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+} disminuye de 1-2ppm a 0.3 ppm en menos de 5 minutos mediante una zeolita a una concentración de 0.25 gr/lit.

Los reportes iniciales de el uso de las zeolitas naturales aparecen en 1974 (5) su aplicación fue en la concentración de metales pesados a partir de aguas de desecho en operaciones mineras y metalúrgicas, por ejemplo la clinoptilolita-Na y mordenita

remueven casi todo el Cd^{2+} de soluciones de 10ppm de esos iones, la erionita y chabazita son capaces de extraer más del 90% de cationes Pb^{2+} , y Cu^+ presentes en soluciones 2.5×10^{-3} M. En 1974 se reporta que se pueden extraer cationes presentes en soluciones en las que hay complejos, la selectividad para este proceso guarda el siguiente orden: $\text{Pb} > \text{Ag} > \text{Cd}$, Zn , $\text{Cu} > \text{Na}$.

B. EN LA PRODUCCION DE OXIGENO

Las zeolitas naturales son las mejores para la producción de oxígeno las cuales compiten con las zeolitas sintéticas CaA, el proceso de adsorción en la zeolita se utiliza para producir corrientes enriquecidas de oxígeno de varios grados de pureza a bajo costo, la pureza alcanzada esta entre 90 y más de 95% (5).

Arkharov (217) reporta un sistema para preparar aire enriquecido con oxígeno, el sistema opera continuamente y su ciclo consiste de 2 etapas: 1) adsorción selectiva de nitrógeno con la zeolita NaX a alta presión y 2) desorción de los gases a la atmósfera mediante caída de presión instantánea.

Basu y Rov (229) prepararon oxígeno enriquecido con las zeolitas A y X en sus formas Na^+ y Ca^{++} en ambos casos las zeolitas mostraron alta eficiencia hacia el proceso.

PURIFICACION DE GASES

Las zeolitas naturales han sido empleadas en 1968 para remover el CO_2 del gas natural, en 1975 en Arizona, E.U.A. se puso en operación una planta de recuperación y purificación de metano producido por decaimiento de materia orgánica, el gas contenía 50% de metano, 40% de CO_2 , agua, H_2S , mercaptanos, etc., las zeolitas utilizadas es una mezcla de chabazita-erionita, lo-

grando producir un millón de pies cúbicos de metano por día.

Los rellenos sanitarios generan metano, su contenido de CO_2 es normalmente alto este hecho provoca que las zeolitas tengan aplicación en este sistema con objeto de remover el CO_2 e incrementar el contenido de BTU'S del gas, este tipo de procesos son aplicables en sistemas de desechos municipales, en sistemas de incineración de desechos sólidos y durante la digestión de abonos a partir de basura, las zeolitas adsorben el H_2S y otros componentes ácidos que presentan serios problemas de corrosión a válvulas y bombas.

Jaeger y Pils (230) separaron y recuperan el metano proveniente de los gases de ventilación de minas de carbón, los filtran para eliminar el polvo y utilizan una zeolita como adsorbente.

Las zeolitas también se utilizan en la extracción de SO_2 y otros contaminantes producidos por la combustión de petróleo y carbón en plantas de generación eléctrica, los gases que separan son: CO_2 , SO_2 y varios hidrocarburos, las mordenita y clinoptilolita son capaces de adsorber hasta 200mg de SO_2/g de zeolita bajo condiciones estáticas y 40mg/g bajo condiciones dinámicas en la presencia de CO_2 (5).

En la limpieza de gases de salida de motores de combustión interna Fu, Duba y Hall (50) muestran que las zeolitas Fe (II)-Y Cu (II)Na-Y y Ni (II)-Y conteniendo cationes que oscilan entre dos estados de oxidación pueden bajo condiciones favorables funcionar como catalizadores del tipo redox, la temperatura a la cual el sistema es muy estable tiene un mínimo de 700°C , con la ventaja que durante el proceso el metal no se reduce.

Banakh (218) utiliza las zeolitas en columnas de cromatografía gaseosa para determinar el contenido de CO presente en el aire, la adsorción del monóxido de carbono sobre una zeolita natural modificada con AgNO_3 es más efectiva que sobre una zeolita sintética, el material modificado es más fácil de separar, más barato, de fácil disponibilidad y altamente durable, lo cual garantiza una operación confiable de la columna.

EN LA RECUPERACION DE PETROLEO

Un uso que en 1974 fué dado a las zeolitas fué como adsorbente de petróleo en derramamientos, la zeolita utilizada fué activada y colocada en un soporte de tal forma que la densidad de el producto fué $0.5\text{gr}/\text{cm}^3$ teniendo capacidad para adsorber 0.97 gr de petróleo /gr de zeolita, el material demostró la propiedad de flotar durante más de 200 horas y adsorber el petróleo de la superficie (5).

EN LA ADSORCION DE CONTAMINANTES

Un trabajo ruso reporta que es posible reducir el envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados en la hidrogenación de aceite de semilla de algodón, para lograr esto se someten a pretratamiento las micelas del aceite haciéndolas pasar sobre las zeolitas NaX y CaX a temperaturas entre $350\text{-}400^\circ\text{C}$.

EN EL APROVECHAMIENTO DE LA ENERGIA SOLAR

Los primeros estudios del aprovechamiento de la energía solar mediante el uso de las zeolitas tienen su origen en la Universidad de Texas y en el Instituto Tecnológico de Massachusetts utilizando las zeolitas naturales chabazita y clinoptilolita para adsorber y liberar calor a partir de la radiación solar en siste-

mas de aire acondicionado, fabricación de hielo (286) y calentamiento de agua, la deshidratación de la zeolita en el día y su rehidratación durante la noche da como resultado el intercambio de varios cientos de BTU'S por libra de zeolita suficientes para utilizarse en pequeñas construcciones.

En 1975 Tchernev estimó que una tonelada de zeolita colocada en paneles solares repartida en un techo de 200 ft² produce una tonelada de aire acondicionado (5).

TRATAMIENTO DE EFLUENTES

La enorme demanda de proteína animal en Estados Unidos ha hecho que de la misma manera que se aumenta la actividad ganadera y avícola venga a ser un serio problema la acumulación de desechos sólidos y líquidos los cuales son origen de contaminación de ríos y corrientes, grandes cantidades de proteínas sin digerir están presentes en los desechos, las zeolitas tienen aplicación potencial en este campo, por ejemplo, reduciendo el mal olor de los desechos animales (227), controlando la humedad para facilitar su manejo y en la purificación de metano producido mediante la digestión anaeróbica, para solucionar estos problemas desde 1974 en Japón se han venido utilizando casi 100 toneladas de clinoptilolita. La clinoptilolita es altamente selectiva hacia los iones amonio y ha sido útil en la extracción de nitrógeno amoniacal de desechos y efluentes avícolas, el amoniaco es tóxico a peces y otras formas acuáticas (5) también contribuye a el rápido crecimiento de algas, la clinoptilolita extrae el 99% de los iones amonio presentes en efluentes, en los Estados Unidos hasta 1977 habían cuatro plantas para tales fines la mayor utiliza 2000 toneladas de zeolita y trata 54,000 gal/día, en Japón estas plantas se usan en pequeña escala en hoteles, fábricas pequeñas, criaderos de peces y en pequeñas comunidades.

EN LA AGRICULTURA

Desde hace más de 100 años en Japón (5, 234) se han conocido las propiedades de las zeolitas como fertilizantes y acondicionadores de suelos, actualmente se sabe que controlan el contenido de humedad, el mal olor del estiércol de los animales, en los campos de cultivo neutralizan el bajo pH de los suelos. En particular la clinoptilolita es usada en la preparación de fertilizantes químicos los cuales tienden a mejorar la retención de nitrógeno de los suelos permitiendo una liberación más controlada de los iones amonio, Sang-Bae (224) investigó la posibilidad de aplicar zeolitas para mejorar las características físicas y químicas de suelos arenosos, la zeolita mezclada con fertilizante nitrogenado puede sustituir la tierra roja de textura densa para mejorar la producción de arroz.

Soilov y Gorvanov (225) experimentaron la adición de un mineral zeolita a la tierra de cultivo de tomate y lograron determinar que las plantas sometidas al tratamiento poseen mayor cantidad de hojas, mayor peso y tienen mayor contenido de semillas.

Otro uso dentro de este mismo campo fué reportado en 1973 (5) y 1984 (226) por Yoshinaga y Shinkyō Sangyo Co. quienes haciendo uso de las propiedades de intercambio y adsorción utilizan la zeolita clinoptilolita como acarreador de herbicidas y pesticidas.

La zeolita clinoptilolita ha estado presente en la dieta de animales de corral, cerdos y vacas en cantidades de hasta un 10%, en los últimos 11 años han habido muchas publicaciones al respecto y en la mayoría de ellas se reportan los beneficios que generan su uso.

EN LA PRODUCCION DE ELASTOMEROS

Gramov (216) reporta la adición al cloropreno la zeolita $\text{NH}_4\text{-Z}$ la cual adicionada en una proporción de 5-10% le proporciona a este elastómero propiedades de resistencia a la tensión, a la deformación y propiedades de protección al esfuerzo cortante.

EN LA PRODUCCION DE CEMENTOS

Sersale (222) preparó diferentes cementos utilizando las zeolitas como aditivos con lo que obtuvo un cemento con mejores características de comportamiento. Chistyakova (223) estudió el efecto que tienen las zeolitas en las propiedades de morteros de relleno, de sus resultados concluye que las zeolitas reaccionan con el Ca(OH)_2 produciendo hidrosilicatos de calcio los cuales imparten resistencia química y mecánica a cementos utilizados en pozos petroleros, excelentes cementos se obtienen a partir de mezclas 90:10 de cemento portland-zeolita clinoptilolita.

En Europa (234) particularmente en Alemania Occidental las zeolitas han sido usadas como constituyente del cemento o como aislantes de baja densidad, son útiles en la producción de cementos hidráulicos resistentes a la acción química por ejemplo a la del agua de mar.

COMO ADITIVOS A DETERGENTES.

La idea de la sustitución de los fosfatos por zeolitas sintéticas del tipo 4A ha tenido gran aceptación principalmente en Europa (234), los fosfatos suavizan el agua, adsorben colorantes, suciedad y actúan como sustrato para extraer sales solubles pero tienen el inconveniente que en cantidades excesivas es un contaminante, debido a que promueve la formación de algas, reducen la

cantidad de oxígeno contenido en el agua y termina en el desarrollo de eutroficación severa.

PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS

Recientemente la zeolita 4A se han venido usando en la preparación de compuestos utilizados en el recubrimiento superficial de maderas porosas (223) sin necesidad de recubrimientos adicionales de esta forma se preparan barnices con inmejorables propiedades resistentes a atmósferas húmedas.

EN LA PRODUCCION DE VIDRIO

La composición química de las zeolitas ha hecho posible su aplicación en la formulación de cierta clase de vidrios (231) los cuales pueden usarse como recipientes, hojas, hojuelas, burbujas y fibras, un vidrio preparado con 55% en peso de zeolita, 30% de limestone, 10% de dolomita y 5% de Al_2O_3 posee temperatura de fusión de $1450^{\circ}C$ y buena resistencia alcalina.

EN LA FABRICACION DE PAPEL

Casi 3000 toneladas de clinoptilolita fueron usadas en Japón en 1975 (5) y en 1979 (234) el consumo fué de 18 000 toneladas por año. Pulverizada a tamaños inferiores de 10 micro-metros posee un índice de abrasión de 3% y un factor de brillantes de casi 80, el papel kraft adicionado con clinoptilolita resulta ser más voluminoso, más opaco, más fácil de cortar y menos susceptible a corrimientos de tinta que normalmente ocurren en papeles adicionados con arcillas. Breck (5) en 1975 encontró que la adición de 5 a 30% de chabazita natural o zeolitas sintéticas A ó X es útil en la producción de papel conductivo utilizado en reproducciones electrostáticas.

El uso de las zeolitas en la fabricación de papel tuvo su origen en Japón debido a que ese país no posee los materiales elementales o cargas utilizadas en su fabricación, en especial el alúmina.

EN APLICACIONES BIOMEDICAS

Peludi (221) describe en su patente la composición de tabletas utilizadas en la limpieza de prótesis dental, las cuales contienen una zeolita intercambiada con plata como compuesto proveedor de oxígeno y una base fuerte.

En 1969-1970 (5) se encontró que la clinoptilolita es útil como agente pulidor en pastas dentríficas que contienen fluoruro, no es tan abrasiva como el CaHPO_4 y permite que la mayoría de los iones fluoruro permanezcan en su forma aniónica.

Por otro lado Wells (220) infectó a ratas con nemato de *Nippostrongylus Brasilenius*, con el objetivo de investigar el uso de las zeolitas para contrarrestar una infección de tal naturaleza, para esto le añadió a la alimentación de la rata la zeolita clinoptilolita en una concentración de 50g/kg de alimento, finalmente las ratas perecieron pero al realizar la autopsia en el intestino de la rata encontró que las enzimas dañadas tenían vestigios de restablecimiento de su actividad y por lo tanto las ratas se recuperaban de la infección.

OTROS USOS

A continuación haremos referencia a dos usos que tienen pocas referencias bibliográficas debido a su recién descubrimiento, el primero es la preparación de cátodos plásticos (232) utilizados en baterías Zn-Br, el cátodo está formado por zeolita sinté-

tica (10%), polietileno (50%), negro de humo (20%) y grafito (20%), la función del cátodo es la de controlar la difusión de bromo. El segundo y último uso es en el que las zeolitas son mezcladas en los electrolitos de las baterías para que actúen como estabilizadores y agentes secantes (233, 235).

CONCLUSIONES

La importancia de los volúmenes de catalizadores zeolíticos que actualmente se utilizan y las múltiples aplicaciones comerciales, que son objeto condujo a la elaboración de esta tesis.

Resultó asombrosa la cantidad de trabajos en que las encontramos involucradas. En muchos de ellos se habla de su preparación, para lo cual mediante investigación directa se comprobó que es muy sencilla y reproducible. De acuerdo con la información recopilada las zeolitas han venido a sustituir a muchos catalizadores principalmente a la sílice-alúmina en la producción de gasolina y de productos de cracking. Inicialmente se utilizaron las zeolitas naturales pero en años recientes las zeolitas sintéticas han tenido gran aceptación, en especial la zeolita ZSM-5.

Las zeolitas también son importantes por sus propiedades de adsorción, tienen el inconveniente que sus adsorciones son muy lentas debido al tamaño de sus aberturas porosas, pero gracias a esta característica las convierte en compuestos altamente selectivos.

El ámbito de aplicación de las zeolitas es cada vez más amplio para lo cual solo nos resta concluir que son materiales altamente versátiles que han evolucionado el mercado de los materiales convencionales.

B I B L I O G R A F I A

- 1 Enciclopedia Britannica
Macropaedia, Vol. 19
Enciclopedia Britannica Inc.
Helen Heminway Benton, Publisher, (1973-1974).
- 2 Cotton and Wilkinson
Advanced Inorganic Chemistry, a compresive text
Third edition, John & Wiley & Sons Inc., (1972).
- 3 Encyclopedia of Science & Technology
Vol. 14, McGraw Hill, (1977).
- 4 G. T. Kerr
Cat. Rev.- Sci. Eng. 23 (1-2), 281-291, (1981)
- 5 Natural Zeolites. Ocurrence, propieties, use
L. B. Sand, F. A. Mumpton
Pergamon Press, Ltd. 1978. First edition
- 6 Molecular sieves. Advances in Chemistry Series 121,
American Chemical Society, (1973)
W. M. Meier & J. B. Uytterhoeven
- 7 Molecular Sieve Zeolites I, II
Advances in Chemistry series 101-102, (1971)
American Chemical Society
E. M. Flanigen and L. B. Sand
- 8 P. B. Venuto y P. S. Landis
Advances in Catalyisis 18, (1968)
- 9 John Turkevich
Catalysis Reviews Vol. 1, (1968)
Editor Heinz Heinemann
- 10 P. Flanigan
Nature (London) 271, 512-520, (1978)
- 11 N. Y. Chen
Journal of Physical Chemistry, 80-1, 60-64, (1976)

- 12 D. W. Breck, W. G. Eversole y R. M. Milton
Journal of the American Chemical Society, 78, 5963-5965,
(1956)
- 13 R. M. Barrer , P. J. Denny
Journal Chemical Society, 971, (1961)
- 14 D. G. Van Sinckle
Journal of Catalysis 19, 209-215, (1970)
- 15 I. Mochida
Journal of Catalysis 23, 31-38, (1971)
- 16 P. Pickard
Journal of Catalysis 32, 190-194, (1970)
- 17 A. Coughlan
Journal of Catalysis 49, 97-105, (1977)
- 18 G. D. Chadle
Hydrocarbon Processing 45, 103-105, (1966)
- 19 T. Yashima
Journal of Catalysis 36, 320-323, (1975)
- 20 K. M. Wang y J. H. Lundsford
Journal of Catalysis 24, 262-271, (1972)
- 21 G. H. K hl
Journal of Catalysis 29, 270-277, (1973)
- 22 Y. Ono, K. Susuki y T. Kei
Journal of Physical Chemistry 78-3, 218-220, (1974)
- 23 Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaka y S. Teranishi
Journal of Catalysis 58, 82-94, (1979)
- 24 M. Nitta y Sh. Matsumoto
Journal of Catalysis 38, 498-500, (1975)
- 25 Y. Huang
Journal of Catalysis 61, 461-476, (1980)
- 26 T. Yashima y N. Hara
Journal of Catalysis 27, 329-333, (1972)

- 27 I. Mochida, A. Kato y T. Seiyama
Bulletin of the Chemical Society of Japan 45, 2230-2231,
(1972)
- 28 C. P. Madhusudhan, M. D. Patil y M. L. Good
Inorganic Chemistry 18, 9, 2384-2389, (1979)
- 29 P-S. E. Dai y J. H. Lundsford
Journal of Catalysis 64, 173-183, (1980)
- 30 Ph. Fletcher y B. P. Townsend
Journal Chemical Society, Faraday Trans. 77, 1, 497-509,
(1981)
- 31 T. Kubo, H. Arai, H. Tominaga y T. Kunugi
Bulletin of the Chemical Society of Japan 45
607-612, (1972)
- 32 P. A. Jacobs, H. Nijs y J. Verdonk . Bullentin of the Chemical
Society of Japan 47(5),1196-1205,(1974)
- 33 J. Jeanjean, D. Delafosse y P. Gallezot
Journal of Physical Chemistry 83, 21, 2761-2763, (1979)
- 34 G. T. Kerr y G. T. Kokotailo
Journal of the American Chemical Society 83, 4675-4682,
(1961)
- 35 J. F. Tempere y D. Delafosse
Journal of Catalysis 39, 1-9, (1975)
- 36 B. D. McNicol y G. T. Pott
Journal of Catalysis 25, 223-229, (1972)
- 37 J. Scherzer y J. L. Bass
Journal of Catalysis 28, 101-115, (1973)
- 38 G. T. Kerr
Journal of Catalysis 35, 476-477, (1974)
- 39 B. D. Flaoekhart y L. McLoughlin
Journal of Catalysis 9, 45-52, (1967)

- 40 H. K. Bever, A. Kiss P. A. Jacobs y J. B. Uytterhoeven
883-891, Journal of Physical Chemistry 84,11,883-891,(1980).
- 41 B. D. Flockhart, L. McLoughlin y R. C. Pirk
Journal of Catalysis 25, 305-313, (1972)
- 42 K. Tsutsumi, H. Kajiwara y H. Tokanashi
Bulletin of the Chemical Society of Japan 47(4), 801-805,
(1974)
- 43 G. T. Kerr
Journal of Catalysis 37, 186-194, (1975)
- 44 R. Beaumont y D. Barthomeuf
Journal of Catalysis 27 (1), 45-51, (1972)
- 45 V. Bosáček, V. Patzelová, Z. Tvaružková, D. Freude,
U. Sohse
Journal of Catalysis 61, 345-442, (1980)
- 46 P. Gallezot, R. Beaumont y D. Barthomeuf
The Journal of Physical Chemistry 76 (15), 1550-1553, (1974)
- 47 J. L. Herce Vigil y V. Bolis
Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
76-80, 17-2, febrero, (1976)
- 48 H. Heinemann
Catalysis reviews - Science and Engineering 23 (1 y 2),
315-328, (1981)
- 49 W. G. Renan, A. H. Ali y G. C. A. Schuit
Journal of Catalysis 20, 374-392, (1971)
- 50 Chla-Min Fu, M. Duba y W. Keith Hall
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 1980, 19, 299-304, (1980)
- 51 S. Narayanan
J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 75 (2), 434-439, (1979)
- 52 Hennebert, P.; Hemidy, J. P. y Cornet D.
J. C. S. Faraday I, 76, 952-962, (1980)
- 53 Jacobs, P. C. y Heylen, C. P.
Journal of Catalysis 34, 267-274, (1974)

- 54 Jacobs, P. A.; Luman H. E. y Uytherhoeven, J. B.
Journal of Catalysis 33, 17-30, (1974)
- 55 Benesi, P.
Journal of Catalysis 28, 176-183, (1973)
- 56 Ward J. W.
Journal of Catalysis 26, 451-454, (1972)
- 57 Miradatos C.; Aboa A. K.; Vedrine J. C.; Pichat P. y
D. Barthomuef
Journal of Physical Chemistry 80, 21, 2366-2371, (1976)
- 58 Ward J.
Journal of Catalysis 17, 355-358, (1970)
- 59 Kladnig W.
Journal of Physical Chemistry 80, 3, (1976)
- 60 Moscou L. y Moné R.
Journal of Catalysis 30, 417-422, (1973)
- 61 Atkinson D.; Curthoys
Journal of Physical Chemistry 84, 11, 1358-1360, (1980)
- 62 Beaumont R.; Barthomeuf D.
Journal of Catalysis 26, 218-225, (1972)
- 63 Imelek B.; Naccache C.; Tearit Y. B.; Vedrine J. C.
Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier
Scientific publishing Co. (1980)
- 64 Ohgushi T.; Yusa A.; Kinoshita K.; Yatsurugi Y.
Bulletin of The Chemical Society of Japan 51 (2),
419-421, (1978)
- 65 Tas-ool L. Rh.; Kubasov A. A. y Topchieva K. V.
Kinetics; Kataliz, 19, 1, 253-256, (1978)
- 66 Coughland B. y McCann W. A.
Journal Chemical Society Faraday Trans. 1, 73, 504-509,
(1981)
- 67 Carter J. W.; y Husain A.
Chemical Engineering Science, 29, 267-273, (1974)

- 68 Beyer H. K.
Journal of Catalysis 61, 553-558, (1980)
- 69 Goodwin J.; y Naccache
Journal Catalysis 64, 432-486, (1980)
- 70 Jermyrn J. W.; Johnson T. J.; Vasant E. F. y Lunsford J. H.
The Journal of Physical Chemistry 77, 25, 2964-2969, (1973)
- 71 Kasai
Journal Amer. Chem. Soc. 94, 5560, (1972)
- 72 Becila R.; Jose J.; y Vergnaud J-M
Journal de Chimie Physique 77, 10, 953-957, (1980)
- 73 Datka J.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. K, 77, 511-517, (1981)
- 74 Hopkins P. A.
Journal of Catalysis 29, 112-119, (1973)
- 75 Huang Y-Y; y Vassant E. F.
Journal of the Physical Chemistry 77, 5, 663-667, (1973)
- 76 Priment M.; Fouilloux P. y Imelik B.
Journal of Catalysis 61, 553-558, (1980)
- 77 Priment M. y Garbowshi E.
Chemical Physics Letters 72, 472-476, (1980)
- 78 Gallezot E.; Taarit Ben y Smelik B.
J. Catal. 26, 295-298, (1972)
- 79 Eisenbach D. y Gallei E.
Journal of Catalysis 56, 377-389, (1979)
- 80 Eberly P. E.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 10, 433-437, (1971)
- 81 Block J. H. y Zei M. S.
Surfaces Science 27, 419-437, (1971)
- 82 Vergnaud J. M.
Dev. Food Sci 12, 803-811, (1986)
- 83 Mo. W. Thomas, Wei J.
Chem. Eng. Sci. 4 (14), 703-710, (1986)

- 84 Iwamoto M.; Tajima M.; Kagawa Sh.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 8, 598-600, (1986)
- 85 Mc. Lellan G. D.; Howe R. F.; Parher L. M.; Bibby D. M.
J. Catal. 99 (2), 486-491, (1986)
- 86 Aromson M. T.; Gorte, R. J.; Farneth W. E.
J. Catal 98,2, 434-443, (1986)
- 87 E. J. Davis; M. E. Hanson
J. Catal. 96, 2, 563-573, (1985)
- 88 Copperthwaite R. G.; Hutehings G. J.; Vander Riet M.
J. Chem. Educ. 63, 7, 632-634, (1982)
- 89 Lercher J.; Ritler G.; Vinek H.
J. Colloid Interface Sci 106, 1, 215-221, (1985)
- 90 Shyu J. Z.; Skopinski E. T.; Goodwin J. G.; Sayari A.
Appl. Surf. Sci 21, 1-4, 297-303, (1985)
- 91 Liu, X.; Klinowski, J. y Thomas, J. M.
Journal Chem. Soc., Chem. Commun, 8, 582-584, (1986)
- 92 Mikashoili, A.; Epricass, T. G. y Shoili, L. G.
Journal of Chromatografy 286, 3-10, (1984)
- 93 Sagnetong, P.; Gilbert, H. y Angelino, H.
Chemie et Industrie, Génie Chimique, 1972, 105, 1825-1827,
(1972)
- 94 Smith, J. M.
Chemical Engineering Kinetics
McGraw Hill Co., (1980)
- 95 Satterfield. Ch. N.
Heterogeneous Catalysis in Practice
McGraw Hill Chemical Engineering Series, (1980)
- 96 Hua Ma. Y. y Mancel, C.
Aiche Journal Nov. 18 (69), 1148-1153, (1972)
- 97 Hashimoto, N. y Smith, J. M.
Ind. Eng. Chem. Fundam., 12 (3), 353-359, (1973)
- 98 Habgood, H. W. y McDonald, W. R.
Analytical Chemistry, Abril 42, 543-546, (1970)

- 99 Loughlin, K. F. y Ruthven, D. M.
Chemical Engineering Science, 27, 1401-1407, (1972)
- 100 Ruthven, D. M. y Doetsch, I. H.
Aiche Journal, Sept. 22 (5), 332-336, (1976)
- 101 Ruthven, D. M.
Journal of Catalysis 25, 259-264, (1972)
- 102 Kärger, J.
Surface Science 59, 749-754, (1976)
- 103 Gard, D. R. y Ruthven D. M.
Chemical Engineering Science, 29, 1951-1967, (1974)
- 104 Pearce, J. R.; Sherwood, D. E.; Hall, M. E. y Lunsford, J. H.
Journal of Physical Chemistry, 84, 3215-3223, (1980)
- 105 Yung-yang, H.
Journal of the American Chemical Society, 95 (30),
oct. 3, 6636-6640, (1973)
- 106 Hopkins, D. P.
Journal of Catalysis 29 (1), 112-119, (1973)
- 107 Katzer, J. R.
Aiche Journal, julio, 18 (4), 816-824, (1972)
- 108 Venuto, P. E.
Chemical Technology abril, 215-224, (1971)
- 109 Voorkies, A. y Bryant, A.
Aiche Journal, 14, 853-860, (1968)
- 110 Bolton, A. P. y Lanewala, M. A.
Journal of Catalysis 18, 1-11, (1970)
- 111 Richardson, J. T.
Journal of Catalysis 21, 122-129, (1971)
- 112 Flockhart, B. D.; McLoughlin, L. y Pink, R. G.
Journal of Chem. Soc., Chem. Comm. 818-819, (1970)
- 113 Wada, Y.; Otsuka, K. y Morikawa A.
Journal of Catalysis 64, 417-425, (1980)
- 114 Miradatos, A.
Journal of Physical Chemistry, 80, 1335-1339, (1976)

- 115 Otsuka, K.
Journal of Catalysis 56, 88-94, (1979)
- 116 Schulz, H. P. y Weitkamp, J. H.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (1), 46-53, (1972)
- 117 Grandio, P.; Schneider, F. H. y Schwartz, A.
The oil and gas Journal 69 (48), 62-64, (1971)
- 118 Duncan, S.
Journal of Catalysis 98 (1), 1-6, (1986)
- 119 Abbot, J.; Corma, A. y Wojciechowski, B. W.
Journal of Catalysis 92 (2), 398-408, (1985)
- 120 Egerton, T. A.; Hardin, A. H.; Kozirovski, Y. y Sheppard, N.
Journal of Catalysis 32, 343-361, (1974)
- 121 Nishimura, Y. y Takahashi, H.
Bulletin of Japan Petroleum Institute 13 (2), 201-204, (1971)
- 122 Herbert, J.
Oil and Gas Journal mayo 19, 63-66, (1970)
- 123 McLaughlin, J. R. y Pope, C. R.
Journal of Catalysis 26, 370-379, (1972)
- 124 Bolton, A. P. y Bujalski, R. L.
Journal of Catalysis 23, 331-339, (1971)
- 125 Anderson, J. R.; Foger, K.; Mole, T.; Rajadyaksha, R. A.
y Sanders, V.
Journal of Catalysis 58, 114-130, (1979)
- 126 Franco, C. P.; Ballivet, D. y Barthoneuf, D.
Journal of Catalysis 40, 52-60, (1975)
- 127 Engelen, Ch.; Wolthuizen, J. y Van Hoff, J.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 5, 300-301, (1985)
- 128 Hopkins, J.
Journal of Catalysis 12, 325-331, (1968)
- 129 Weeks, Th. J.; Ladd, J. R. y Bolton A. P.
Journal of Chemical Society, Faraday I, 76, 84-91, (1980)
- 130 Strother, C. W.; Vermillion, W. L. y Conner, A. L.
Hydrocarbon Processing, Mayo, 88-92, (1972)

- 146 Yashima, T.; Ahmad, H.; Yamazaki, K.; Katsuta, M. y Hara, N.
Journal of Catalysis, 16, 273-280, (1970)
- 147 Venuto, P. B.
Journal of Catalysis 5, 81-88, (1966)
- 148 Yashima, T.; Yokoi, N. y Hara N.
Bulletin of the Japan Petroleum Institute 13 (2), 215-220,
(1971)
- 149 Tatsuki, Y.; Keishi, S.; Tomoki, H. y Nobuyoshi, H.
Journal of Catalysis 26, 303-312, (1972)
- 150 Chen, N. Y.; Kaeding, W. y Dwyer, F. S.
Journal of the American Chemical Society 101 (22),
6783-6784, (1979)
- 151 Katsanos, N. A. y Kotinopulus, N.
Journal of Chemical Society, Faraday Trans. 1, 81 (4),
951-959, (1985)
- 152 Abbot, J. y Wojciechowski, B.
Can. J. Chem. Eng. 63 (3), 462-469, (1985)
- 153 Benesi, P.
Journal of Catalysis 38 (2), 307-311, (1975).
- 154 Garbowski, E. D. y Praliaud, H.
Journal de Physique, Physique- Chimie et Biologique
7 (8), 687-692, (1979)
- 155 Angell, C. L.
Journal of Physical Chemistry 77 (2), 222-227, (1973)
- 156 Olson, D. H.; Nikovsky, R. J.; Shipman, G. F. y Demsey, E.
Journal of Catalysis, 24, 161-169, (1972)
- 157 Stephen, R. M.; Moyes, R.; Wells, P. B. y Whiman, R.
Journal of Catalysis 96 (1), 23-31, (1985)
- 158 Varma, R. L.; Bakhshi, N. N. y Mathus, J. F.
Can. J. Chem. Eng. 63 (4), 612-617, (1985)
- 159 Kaeding, W.
Journal of Catalysis 95 (2), 512-519, (1985)
- 160 Fort, A. y Davis, B. H.
Journal of Catalysis 96 (2), 357-362, (1985)

- 131 Pril, A. ; Maineman, H. y McKee, W. M.
Journal of Catalysis 66, 463-464, (1980)
- 132 Otuma, H.; Arai, Y. y Urihashi, H.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 42, 2449-2453,
(1969)
- 133 Corma, A. y Wojciechowski, B.
The Canadian Journal of Chemical Engineering 58, 620-625,
(1980)
- 134 Tsutsumi, K.; Fuji, Sh. y Takahashi, H.
Journal of Catalysis 24, 146-152, (1972)
- 135 Campbell, D. R. y Wojciechowski, B.
Journal of Catalysis, 20, 217-225, (1970)
- 136 Campbell, D. R. y Wojciechowski, B.
Journal of Catalysis, 23, 307-314, (1971)
- 137 Eberly, P. E.; Kimberly, Ch. y Voordhies, A.
Journal of Catalysis, 22, 419-426, (1971)
- 138 Turkevich, J. y Ono, J.
Journal of Catalysis 57 (2), 124-137, (1979).
- 139 Borodzinski, A.; Corma, A. y Wojciechowski, B.
The Canadian Journal of Chemical Engineering 58, 219-229,
(1980)
- 140 Ye, J. J. y Wojciechowski, B.
The Canadian Journal of Chemical Engineering 57, 292-296,
(1979)
- 141 Chester, A. W. y Stover, W. A.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 16 (4), 285-290, (1977)
- 142 Chen, N. J.; Mitchell, Th. O.; Olson, D. H. y Petrins, B. P.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 16 (3), 244-247, (1977)
- 143 Bocher, K. A.; Karge, H. G. y Streubel, W. D.
Journal of Catalysis 28, 403-413, (1973)
- 144 Corma, A.; Panelles, J. y Thomas, F.
Journal of Catalysis 94 (2), 445-454, (1985)
- 145 Venuto, P. B.
Journal of Catalysis 5, 484-490, (1966)

- 161 Foster, H. y Schuldt, K.
Journal of Catalysis 40, 391-394, (1975)
- 162 Kubo, T.; Tominaga, H. y Kumugi, T.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 46, 3549-3552,
(1973)
- 163 Rudham, R. y Sanders, M. K.
Journal of Catalysis, 27, 287-292, (1972)
- 164 Kochida, J.; Jisutatsu, T.; Kato, A. y Seiyama, T.
Journal of Catalysis 36, 361-370, (1975)
- 165 Tsuruya, S.; Okamoto, Y. y Kuwada, T.
Journal of Catalysis 56, 52-59, (1979)
- 166 Tsuruya, S.; Miyamoto, H.; Sakae, T. y Masai, M.
Journal of Catalysis 64, 260-271, (1980)
- 167 Nakajima, M. y Yashida, S.
Bull. Unst. Chem. Res. Kyoto Univ. 52, 567-9, (1974)
- 168 Gustafson, B. L.; Li M-J. y Lunsford, J. H.
J. Phys. Chem. 84, 3211-3215, (1980)
- 169 Derouane, E. G.; Mestdagh, M. y Vielvoige, L.
Journal of Catalysis 33, 169-175, (1974)
- 170 Elliott, D. J. y Lunsford, J. H.
Journal of Catalysis 57 (1), 11-26, (1979)
- 171 Maatman, R.
Journal of Catalysis 55, 108-112, (1978)
- 172 Burd, E. D. y Maziuk, J.
Hydrocarbon Processing, mayo, 97-102, (1972)
- 173 Heilbron, M. A. y Vickerman, H.
Journal of Catalysis 33, 434-447, (1974)
- 174 Ward, J.
Journal of Catalysis 10, 34-42, (1968)
- 175 Butler, J. D., Poles, T. C. y Wood, B. T.
Journal of Catalysis 16, 239-244, (1970)
- 176 Ignace, J. W. y Gates, B. C.
Journal of Catalysis 29, 292-295, (1973)

- 177 Mochida, I.; Ikeda, Y.; Fujitsu, H. y Takeshita, K.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 16 (3), 227-232, (1977)
- 178 Birk, R. H.; Thomas, W. J. y Yue, P. L.
Chem. Eng. Res. Dev. 63 (5), 338-344, (1985)
- 179 Ivamoto, M.; Tajima, M. y Kagawa, S.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 4, 228-230, (1985)
- 180 Aneke, L. E.; Garritsen, L. A.; Vander Berg, P. J. y
De jong, W. A. Journal of Catalysis 59 (1), 26-36, (1979)
- 181 Aneke, L. E.; Garritsen, L. A.; Eilers, J. y Trion, R.
Journal of Catalysis 59 (1), 37-44, (1979)
- 182 Bhavikatti, Sh. S. y Patwardham, S. R.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 20, 106-109, (1981)
- 183 Wang, K. M. y Lunsford, J. H.
Journal of Catalysis 24, 262-271, (1972).
- 184 Davidova, N.; Peshev, N. y Shopov, D.
Journal of Catalysis 58, 198-205, (1979)
- 185 Hunter, R. y Hutchings, G. J.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 22, 1643-1645, (1985)
- 186 Vannice, M. A.
Journal of Catalysis 40, 129-134, (1975)
- 187 Chen, N. Y. y Reagan, W. J.
Journal of Catalysis 59, 123-129, (1979)
- 188 Kaeding, W. y Bitter, S.
Journal of Catalysis 61, 155-164, (1980)
- 189 Chang, J. y Silvestri, P.
Journal of Catalysis 47, 249-253, (1977)
- 190 Derouane, D.
Journal of Catalysis 53, 40-46, (1978)
- 191 Anderson, J. R., Mole, J. y Christob, V.
Journal of Catalysis 61, 477-484, (1980)
- 192 Fogar, J.
Journal of Catalysis 58, 144-150, (1979)

- 193 Rajadhyaksha, R. A. y Anderson, J. R.
Journal of Catalysis 63, 510-514, (1980)
- 194 Hara, N.
Journal of Catalysis 59, 53-60, (1979)
- 195 Yashima, T.; Oriyasa, Y. y Takahashi, N.
Journal of Catalysis 59, 61-66, (1979)
- 196 Rickert, L.
Journal of Catalysis 19, 8-14, (1970)
- 197 Hassan, S. M.; Pachencov, G. M. y Kuznetsov, O. J.
Bulletin of Chemical Society of Japan 50 (10), 2597-2601,
(1977)
- 198 Maxwell, I. E.; De Boer, J. J. y Downing, R. S.
Journal of Catalysis 61, 493-502, (1980)
- 199 Mochida, I. y Takeshita, K.
Journal of the Physical Chemistry 78 (16), 1653-1657, (1974)
- 200 Susuki, I.; Sasaki, K. y Kameko, Y.
Journal of Catalysis 37, 550-557, (1975)
- 201 Kasal, P. H. Y Bishop, R. J.
Journal of Physical Chemistry 81 (15), 1527-1529, (1977)
- 202 Kladnig, W. y Möller, H.
Journal of Catalysis 29, 335-394, (1972)
- 203 Neale, R. S.; Elek, L. y Malz, R. E.
Journal of Catalysis 27, 432-441, (1972)
- 204 Hatada, K. y Ono, Y.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (10), 2517-2521, (1977)
- 205 Olson, D. M., Haag, W. O. y Lago, R. M.
Journal of Catalysis 61, 390-396, (1980)
- 206 Mumpton, F. A.
Tropical Soils, 1975
International Clays Conference
- 207 Ríos, G. R. y Badilla, C. R.
Bol. Soc. Geol. Mexicana, XXXI (2), 136-145, (1978)

- 208 De Boer, J. J. y Maxwell, I. E.
The Journal of Physical Chemistry 78 (23), 2395-2399, (1974)
- 209 Pedersen, L. A. y Lundsford J. H.
Journal of Catalysis 61, 39-47, (1980)
- 210 Kim, Y. y Seff, K.
J. Phys. Chem. 84, 2823-2827, (1980).
- 211 Subramanian, V. y Seff, K.
J. Phys. Chem. 83 (16), 2166-2169, (1979)
- 212 Che, M.; Richard, M. y Olivier, D.
J. Chem. Soc., Faraday I, 76, 1526-1534, (1980)
- 213 Pearce, J. R., Mortier, W. J. y Uytterhoeven, J. B.
J. Chem. Soc., Faraday I, 77, 937-946, (1981)
- 214 King, L.
Proc. Int. Zeolite Conf. 6th, 1983, 660-8, pub. (1984)
- 215 Hertzenberg, E. P.
Proc. Int. Zeolite Conf. 6th, 1983, 975-83, pub. 1984
- 216 Gramov, A. y Manin, Y. N.
Kauch Rezina (6), 9-10, (1985)
- 217 Arkhrov, A. M.
Kim. Neft Mashinostr. (8), 7-18, (1984); Chemical Abstracts
101: 232 547 r, (1984)
- 218 Banakh, O. S.
Gig. Sanit. 1984, (7), 67-8, (1984) Chemical Abstracts 101:
234-749g, (1984)
- 219 Suvanova, F. U.
Maslo- Zhir. Prom-st. 1985, (4), 18, (1985)
Chemical Abstracts 103: 24, 060r, (1985)
- 220 Wello, Phyllis
Zeolitas 5 (3), 145-152, (1985)
- 221 Feludi, J.
Hungria, 32 247, 06 oct. 1982, 7pp. Chemical Abstracts 101:
235 411c, (1984)
- 222 Sersale, R.
Chim. In. Millan 67, 46-4, 177-180, (1985)

- 223 Chistyakova, Z. A.
Puluch, Primen. Promyvochnykh Tamponazhnikh Dispersii Buren,
163-9, (1984)
- 224 Sang-Bae, Ahn.
Hanguk T'oyang Piryo Hakhaechi, 1984, 17 (4), 381-8, (1984);
Chemical Abstracts. 103: 36 698t, (1985)
- 225 Stoilov, G.; Gorvanov S.
Pochnozn, Agrokhim. Rastil. Zaslst. 20 (2), 41-55, (1985)
- 226 Shinkyō Sangyō Co.
Jpn. Kokai Tokkyō Koho, JP 59, 111, 990 (84, 111, 990)
28 JUN 1983, 1982; 3pp.
- 227 Miner, J. R.
Zeol-Agric.: Use Nat. Zeolites, Agric. Aquacult., 1982 (PUB.
1984), 257-262, Chemical Abstracts 103, 26 696b, (1985).
- 228 J. P. N. Kokai Tokkyō Koho, J.P. 59, 117, 656 (84, 117, 566)
Jul 1984. 4pp.
- 229 Basu, P. K; Roy, S. K
Fuel Science, Technol. 1 (1), 35-4, (1982)
- 230 Jaeger, H; Pilz, B.
Ger. Offen. DE 3, 103, 550 03 Feb 1981, 13pp.
- 231 PCT Int. Appl. WO85 01, 498 11 Apr 1985, U.S.
Appl 537, 254; 28 sep 1983, 26pp. Chemical Abstracts 103:
26, 177k, (1985)
- 232 Maidensha Electric Mfg. Co. LTD.
JPN Kokai Tokkyō Koho JP59; 139, 574, (84, 139, 574) 10AG
1984, 9pp. Chemical Abstracts 102: 28 448a, (1985)
- 233 Sanyo Electric Co. LTD
JPN Kokai Tokkyō Koho JP58, 172, 802 (83, 172, 802)
11 de Oct 83 1982; 3pp.
- 234 Clarke, G
Industrial Minerals 149, 21-38, Febrero, 1980
- 235 Sanyo Electric Co. LTD
JPN. Kokai Tokkyō Koho JP82, 84, 571, 26 May 1982 1980; 3pp.
- 236 Tchérnev, D. I., Sci. Tech. Froid (3), 209-15, (1982)