



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

ZEOLITAS

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a :

Enrique Martínez Alor



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

TESIS 1938
M. T. ~~200~~ 273



A mis padres:

Sr. Carlos Martínez V.

Sra. Flora Alor de Martínez,
por su infinita ayuda.

A mis hermanos:

Marisela (Q.E.P.D.), Carlos y Flora,
deseando logren sus metas.

A mis suegros:

Sr. Antonio Ayala R.

Sra. Ma. de los Angeles García de Ayala,
con afecto y respeto.

A mi esposa:

Sra. Ma. Antonieta Ayala de Martínez,
por su incommensurable apoyo.

A mis hijos:

Luis Enrique, Ma. de los Angeles, Flora Lilibiana y Jorge,
cuya presencia sirve de acicate para lograr mis más
caros anhelos.

A quienes han tenido fé en mí.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE, Prof. JORGE SPAMER GARCIA CONDE

VOCAL " ENRIQUE GARCIA LOPEZ

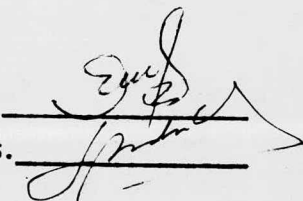
SECRETARIO " LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ

1er.SUPLENTE " JORGE RAMIREZ SOLIS

2do.SUPLENTE " LENA RUIZ DE RAMIREZ

SUSTENTANTE: Sr. ENRIQUE MARTINEZ ALOR

ASESOR DE TEMA: Ing. LEOPOLDO RODRIGUEZ S.

Handwritten signatures and lines. The signature for Sr. Enrique Martinez Alor is written above a horizontal line. The signature for Ing. Leopoldo Rodriguez S. is written below a horizontal line. There is a large, stylized signature or mark to the right of the lines.

Z E O L I T A S

	Pág.
PARTE I.- INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS ZEOLITAS ..	4
PARTE II.- QUE SON LAS ZEOLITAS	11
PARTE III.- USOS COMERCIALES Y POTENCIALES MAS IMPOR- TANTES DE LAS ZEOLITAS	83
TABLAS	147
BIBLIOGRAFIA	169

PARTE I

INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS ZEOLITAS

El descubrimiento y posterior aplicación y desarrollo de las zeolitas, ha sido uno de los acontecimientos de mayor interés científico en --- nuestra época tecnológica.

Las propiedades y usos de las zeolitas están siendo exploradas en muchas disciplinas científicas, tales como la química actual, en la -- bioquímica, mineralogía, geología, cristalografía, catálisis y en --- muchos tipos de procesos en la tecnología química. La amplia variedad de aplicaciones incluye la separación y la recuperación de hidrocar -- buros parafínicos normales, catálisis en reacciones de hidrocarburos, -- separación de los componentes del aire, recuperación de iones radio--- activos, solubilización de enzimas, separación de los isótopos de --- hidrógeno, remoción de contaminantes atmosféricos, etc.

Los catalizadores de descomposición térmica (cracking) a base - de zeolitas cristalinas, fueron utilizados por primera vez en 1962 con gran ahorro económico.

En 1945, Barrer realizó experimentos sobre la separación de --- gases utilizando para ello la zeolita mineral cabacita; además clasi-- ficó a las zeolitas en tres grupos en función de su habilidad para --- adsorber ó excluir especies moleculares de talla diferente. En 1948 -- se sintetizaron las primeras zeolitas.

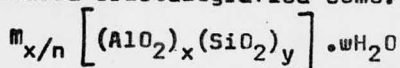
Tipos de adsorbentes.- Los adsorbentes comerciales incluyen a los --- carbones activados, a las arcillas activadas, a las geles inorgánicas- y a las zeolitas cristalinas. A excepción de las zeolitas, ninguna de- las especies anteriores posee uniformidad de diámetro de poros, ya que pueden ser de 20 a 50 Angstroms, ó de 20 a varios miles de Angstroms, -- como en el caso de algunos carbones activados. El diámetro uniforme de los poros de las zeolitas, es únicamente determinado por la celda ---

unitaria del cristal. El término "filtro molecular", fué aplicado por J.W. Mc Bain en virtud de la habilidad mostrada para separar moléculas en base de su tamaño. El área externa de los materiales adsorbentes, contribuye en una ínfima parte al área total de las partículas.

Aunque las zeolitas se usan en diversas aplicaciones tales como catálisis e intercambio iónico, el término "filtro molecular" - empleado como sinónimo, no implica completamente esta amplia esfera de aplicación.

Las zeolitas como filtros moleculares.- Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados de los elementos de los grupos I y II y en particular, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} . Estructuralmente, las zeolitas son esqueletos de aluminosilicatos basados en una red tridimensional de tetrahedros de AlO_4^{5-} y SiO_4^{4-} , unidos al compartir todos sus oxígenos. Las zeolitas pueden ser representadas por la fórmula empírica $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. En esta fórmula de óxidos, x es generalmente igual ó mayor que 2, ya que los tetrahedros de AlO_4^{5-} sólo están unidos a tetrahedros SiO_4^{4-} ; n es la valencia del catión M. El esqueleto contiene canales y conductos interconectados los cuales son ocupados por el catión y las moléculas de agua. En algunas zeolitas (minerales ó sintéticas) el intercambio iónico ó la deshidratación, pueden producir cambios estructurales en el esqueleto. En algunas zeolitas sintéticas, los cationes de Al^{3+} pueden ser sustituidos por iones Ga^{3+} y los iones Si^{4+} por los iones Ge^{4+} ó P^{5+} .

La fórmula estructural de una zeolita se expresa mejor por la celda unitaria cristalográfica como:



donde M es el catión de valencia n; w es el número de moléculas de agua y la razón y/x usualmente tiene valores de 1 a 5; la suma de x e y es el número total de tetrahedros en la celda unitaria; la

porción entre corchetes representa la composición del esqueleto. Aunque existen alrededor de 40 zeolitas minerales y aproximadamente 100 sintéticas, solo unas cuantas tienen significación práctica actual.

Para que pueda ser usada como filtro molecular, la estructura de la zeolita después de la deshidratación completa, debe permanecer intacta.

Primeras observaciones.- Las zeolitas fueron descubiertas y bautizadas por el mineralogista sueco Cronstedt; la primera especie descubierta fue la estilbita. Observó que el mineral parecía hervir al ser calentado, y por eso lo bautizó genéricamente como zeolita, que significa "piedra que hierve" en griego.

El abuso del término "zeolita" para incluir todos los materiales que exhibían intercambio iónico, se originó durante los primeros estudios de dicho fenómeno en ciertos tipos de suelo. En 1845, H.S. Thompson, demostró que ciertos suelos tenían la propiedad de "descomponer" y retener las sales de amonio. Más tarde J.T. Way, demostró -- que los silicatos hidratados provocaban dichos fenómenos. Varios años después, H. Eichhorn demostró que el fenómeno de intercambio era reversible.

El término aceptado para los aluminosilicatos sintéticos - que son cristalográficamente amorfos y que son preparados por sus propiedades de intercambio iónico, es el de "permutita", cuya composición química está representada generalmente en término de sus óxidos: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. En esta fórmula, x tiene un valor de 5 a 6. Estos materiales no son cristalinos, y por lo tanto, una fórmula estructural no puede ser empleada; la capacidad de intercambio iónico está relacionada al contenido de aluminio de la gel.

En la primera mitad del siglo XX, se emplearon aluminosilicatos para el tratamiento de aguas, por ejemplo, usaron las glauconitas que son

aluminosilicatos ferrosos que contienen potasio intercambiable. Algunos minerales arcillosos como la bentonita también se emplearon y -- algunas veces el producto en el mercado ha sido erróneamente etiquetado como "zeolita".

Sobre las zeolitas minerales que conservaban su estructura - al deshidratarse, fueron conducidas las primeras observaciones en la adsorción de gases. Fué en 1840 cuando A. Damour observó que los cristales de zeolitas podían ser reversiblemente deshidratados, sin cambio aparente en su morfología. La idea de que las estructuras de las zeolitas deshidratadas consisten de esqueletos tipo esponja, se debe a G. Friedel, quien observó que varios líquidos (alcohol, benceno, sulfuro de carbono y otros) fueron ocluidos por las zeolitas. En 1909 F. Grandjean, observó que la capacidad adsorbía gases tales como el amoníaco, aire, hidrógeno, etc., no adsorbiendo otros, como los - de la acetona, éter ó benceno. De aquí surgió de Mc Bain el término "filtro molecular". Barrer e Ibbitson, determinaron la adsorción de - hidrocarburos en la capacidad, adsorbiéndose el n butano, el n heptano y el n pentano; sin embargo el isooctano y el isobutano fueron ex-- cluidos. Barrer clasificó a las zeolitas en tres grupos, en función - de la habilidad para adsorber ó excluir a ciertas especies molecu --- lares. Por otra parte, se encontró que las variaciones en la composición química afectan la adsorción, así, el intercambio del Ca^{2+} por el Na^+ en la mordenita, reduce la adsorción de metano y etano a una can-- tidad insignificante. No todos los especímenes de la analcima fueron encontrados con capacidad de adsorción; los análisis mostraron que el espécimen adsorbente contenía Ca^{2+} en contraste con los otros que tenían Na^+ como catión. Las zeolitas llamadas laminares y fibrosas, general-- mente no se comportaron como filtros moleculares después de la des-- hidratación completa.

Clasificación y Nomenclatura.- En 1930, Taylor reportó el primer análisis de la estructura cristalina de una zeolita: la analcima; asimismo, Pauling propuso estructuras de los esqueletos de la natrolita, y en 1933 se reportaron estudios de las estructuras de las zeolitas fibrosas. Desde ese año hasta la publicación de la estructura de la nueva zeolita sintética A en 1956 por Reed y Breck, esencialmente no han sido reportadas otras estructuras.

Durante este período, tres tipos de armazones zeolíticos se consideraron: 1.- estructuras de esqueletos tridimensionales con enlaces uniformes, 2.- estructuras de tipo laminar con hojas de aluminosilicatos débilmente unidas entre sí y 3.- estructuras de tipo fibroso con unidades encadenadas de aluminosilicatos con uniones transversales débiles. Esta clasificación la introdujo Bragg y se usó hasta años recientes. Aunque todas las estructuras zeolíticas son tridimensionales, en algunas la densidad de unión en ciertas direcciones cristalográficas no es uniforme; esto se relaciona con las zeolitas laminares y fibrosas. Los análisis estructurales modernos tienen como base más que la apariencia externa, la composición química, las propiedades ópticas, las propiedades fisicoquímicas (estabilidad, comportamiento a la deshidratación y al intercambio iónico, etc.), y morfología. Los métodos modernos de análisis tienen un arma poderosa en los rayos X.

Algunas zeolitas sintéticas relacionadas estructural y topológicamente a las zeolitas minerales faujosita y mordenita, son manufacturadas para usarse industrialmente, ya que las especies minerales no se encuentran en sedimentos abundantes a excepción de la analcima, cabacita, clinoptilotita, erionita, mordenita, laumontita y filipsita. Las zeolitas sintéticas son mejores para la investigación y aplicación industrial, dada su mayor uniformidad en composición y pureza, lo que es requerido en muchos procesos catalíticos.

Dentro del campo de las zeolitas sintéticas, un sistema

de nomenclatura con las reglas de la IUPAC, requiere un conocimiento detallado de la celda unitaria, por ejemplo, la zeolita A que es una especie sintética: $\text{Na}_{12} \left[(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \right] 27\text{H}_2\text{O}$ se denominaría --- sodio 12-alúmino-12-silicato-27 agua. El problema es que no siempre se conoce detalladamente la celda unitaria. Otros sistemas han sido empleados por los investigadores, e incluyen: 1.- asignar a las especies sintéticas el nombre del mineral relativo, basándose en la similitud de las estructuras cristalinas; 2.- asignar a las especies sintéticas un código ó letra, sin embargo cabe señalar que se han designado con las mismas letras a diferentes especies sintéticas y con -- diferentes letras a las mismas especies, provocándose confusión. Entonces, es poco probable que algún sistema de nomenclatura --- encuentre aprobación total. A pesar de esto, las siguientes prácticas son generalmente aplicables:

1.- El investigador original designa (ley de prioridad) con una -- letra ó código a la especie sintética, por ejemplo, zeolita A, --- zeolita K-G, zeolita ZK-5, etc. También se utilizan los términos -- "tipo A", "tipo X", etc.

2.- Algunos investigadores se refieren a la especie sintética con el nombre del mineral relacionado, o sea, "analcima sintética", "mordenita sintética", etc., para indicar que la especie sintética está -- relacionada estructuralmente a una especie mineral. Esto es inadecuado, se prefiere "tipo analcima", "tipo mordenita", etc.; en ocasiones, cuando una letra ha sido empleada para referirse a más de -- una especie sintética, son necesarias letras adicionales, utilizándose el símbolo del metal predominante.

3.- Si la zeolita sintética contiene P^{5+} , Ga^{3+} ó Ge^{4+} en coordinación tetrahédrica aparte del Si^{4+} y del Al^{3+} , debe indicarse. Así, el símbolo P se usa como prefijo y P-L para indicar que la zeolita L contiene -

fósforo en el esqueleto; en este caso, el contenido de la celda unitaria es: $K_{21}[(AlO_2)_{34}(SiO_2)_{25}(PO_2)_{13}] \cdot 42H_2O$.

4.- Cuando las zeolitas sintéticas puedan variar en la composición del esqueleto, aparte de la letra es necesario dar la proporción Si/Al, - el contenido de la celda unitaria, etc.

5.- Cuando una forma catiónica diferente de una zeolita sintética es preparada por intercambio iónico, se refiere así: a la zeolita A con calcio intercambiado, con el símbolo $Ca^{ex}A$ ó CaA ; un guión entre el Ca y la A, Ca-A, se refiere a una zeolita completamente distinta. En la mayoría de los casos hay que indicar el porciento de intercambio, por ejemplo: $Ca_2Na_8[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$ es igual al 33% de intercambio.

Básicamente, estos son los puntos en los que se basa la nomenclatura de las zeolitas sintéticas.

PARTE II

QUE SON LAS ZEOLITAS

A.- ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son materiales complejos, química y estructuralmente y constituyen uno de los grupos más importantes dentro de los silicatos. Actualmente existe gran información acerca de la estructura de las zeolitas debido a los estudios desarrollados en las dos últimas --- décadas. La mayor parte de la información en el análisis de la estructura cristalina, proviene del empleo de los rayos X. Además se ha obtenido información importante con el empleo de técnicas tales como la absorción del infrarrojo, la resonancia magnética nuclear y la resonancia del spin electrónico.

1.- Revisión de la estructura de los silicatos. La unidad fundamental es un complejo tetrahédrico cuyo centro es el ión Si^{4+} en coordinación tetrahédrica con 4 oxígenos, (fig. A-1); el ión Al^{3+} se coordina en la misma forma que los iones silicio. Otros iones en coordinación tetrahédrica son el P^{5+} , el Ga^{3+} , y el Ge^{4+} .

La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muchas posibilidades en que se pueden unir los grupos tetrahédricos - al compartir los oxígenos comúnmente para formar los complejos polinucleares. Al sustituir al Si^{4+} por un Al^{3+} , se produce una carga total de 5^- ; la carga excedente se neutraliza con un ión metálico alcalino-ó alcalinotérreo en los intersticios de la estructura. Si los tetrahedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} se unen en tres dimensiones al compartir mutuamente todos sus oxígenos, resulta un esqueleto tridimensional como estructura.

En otras estructuras de silicatos no zeolíticos, los tetrahedros no comparten todos sus oxígenos y forman estructuralmente grupos aislados, ó bien, cadenas ó láminas.

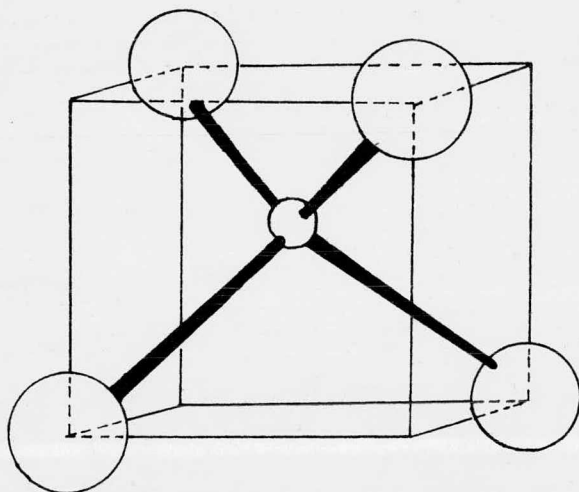
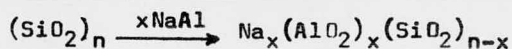


Figura A-1. El tetrahedro de oxigenos coordinados con silicio. En el i6n complejo aislado la carga total es 4^- . Cuando el centro -- del tetrahedro lo ocupa el Al^{3+} se produce una carga total de 5^- .

Los métodos para representar la coordinación tetrahédrica de los iones de oxígeno con el Al³⁺ y el Si⁴⁺, se ven en la figura A-2.

2.- Estructuras con armazones tipo esqueleto. Las estructuras de tipo esqueleto tridimensionales, se presentan cuando todos los átomos de oxígeno en el tetrahedro, son mutuamente compartidos entre tetrahedros de Si⁴⁺ y Al³⁺. Cuando el aluminio sustituye al silicio en un esqueleto tridimensional de tetrahedros, el esqueleto polianiónico tiene la composición $[(Al_xSi_{1-x})O_2]^{x-}$. Iones positivos deben estar presentes para balancear la carga electrostática; esto se representa así:



En los esqueletos de aluminosilicatos, la razón O/(Al,Si) es 2. Los 3 grupos principales de estructuras tipo esqueleto, son los feldespatos, los feldespatoides y las zeolitas.

*3.- Clasificación de las estructuras de las zeolitas. Se conocen alrededor de 40 zeolitas minerales y se han reportado aproximadamente 100 zeolitas sintéticas. Las zeolitas son clasificadas en grupos de acuerdo a detalles comunes que presentan en su estructura. Las propiedades que se relacionan a la estructura de las zeolitas, son:

- a) El grado de hidratación y el comportamiento del agua zeolítica.
- b) La densidad y el volumen de poros cuando están deshidratadas.
- c) La estabilidad de la estructura cristalina cuando se deshidratan y cuando un 50% en volumen de la zeolita está deshidratada.
- d) Las propiedades de intercambio iónico.
- e) La talla de los canales intercristalinos en los cristales deshidratados.
- f) Propiedades físicas varias, tales como la conductividad eléctrica.
- g) La adsorción de gases y vapores.
- h) Las propiedades catalíticas que presentan.

Smith, Fischer, Meier y Breck, han propuesto clasificaciones

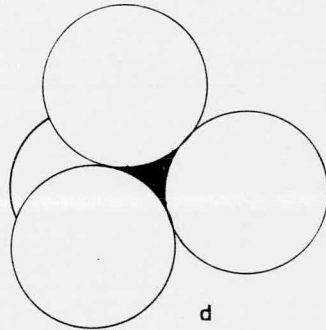
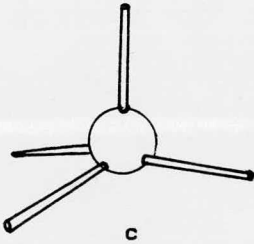
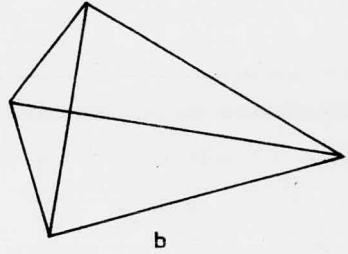
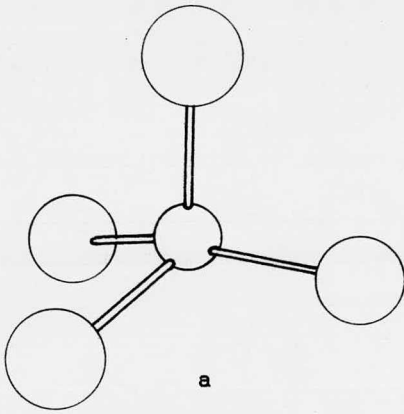
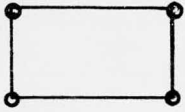


Figura A-2. Métodos de representación de la coordinación tetrahédrica de los iones de oxígeno con el aluminio ó el silicio por medio de (a) esferas y varas, (b) tetrahedro sólido, (c) esqueleto tetrahédrico y (d) modelo de esferas empacadas.

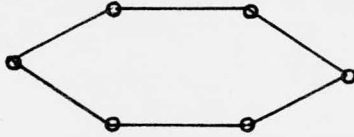
estructurales de las zeolitas. Las primeras clasificaciones se basaron en propiedades morfológicas. La clasificación usada en este trabajo, se basa en la topología del esqueleto de las zeolitas cuya estructura es conocida. Tal clasificación consiste de 7 grupos los cuales tienen una subunidad estructural común que es un arreglo específico de los tetrahedros SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} y que además no considera la distribución $\text{Si}^{4+}\text{-Al}^{3+}$. Los 2 arreglos más simples son el anillo de 4 tetrahedros y el de 6, -- encontrados en muchas armazones de aluminosilicatos. Estas subunidades han sido llamadas unidades secundarias de construcción (USC) por --- Meier. Las unidades primarias son por supuesto, los tetrahedros SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} . En algunos casos, el esqueleto de la zeolita se considera en --- términos de unidades polihédricas, como el octaedro truncado. Las USC se muestran en la figura A-3a, y están asociadas a disposiciones caracté- rísticas de tetrahedros. Algunos de los polihedros relacionados con estructuras zeolíticas, se muestran en la figura A-3b; estas figuras - asemejan cavidades las cuales se designan con letras griegas. La cavi- dad α se refiere a la mayor unidad: el cubooctaedro truncado. Aunque en otras clasificaciones cada grupo se designa por el de un --- miembro representativo, al designar por un número a cada grupo se --- evita lo anterior, ya que ningún miembro es más representativo que -- otro. Los 7 grupos son:

Grupo	Unidad secundaria de construcción
1	Anillo simple de 4 miembros (S4R)
2	Anillo simple de 6 miembros (S6R)
3	Anillo doble de 4 miembros (D4R)
4	Anillo doble de 6 miembros (D6R)
5	Complejo 4-1, unidad T_5O_{10} T: Tetrahedro
6	Complejo 5-1, unidad T_8O_{16}
7	Complejo 4-4-1, unidad $T_{10}O_{20}$

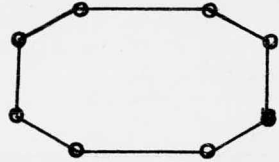
La tabla I muestra una lista parcial de zeolitas agrupadas según el



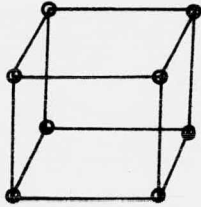
S4R



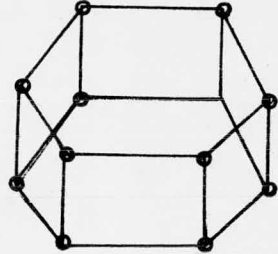
S6R



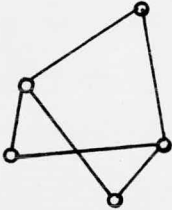
S8R



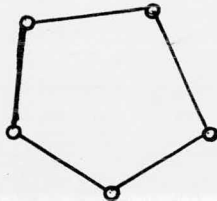
D4R



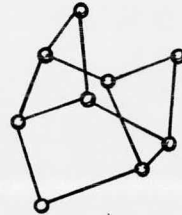
D6R



$T_5^0_{10}$ 4-1



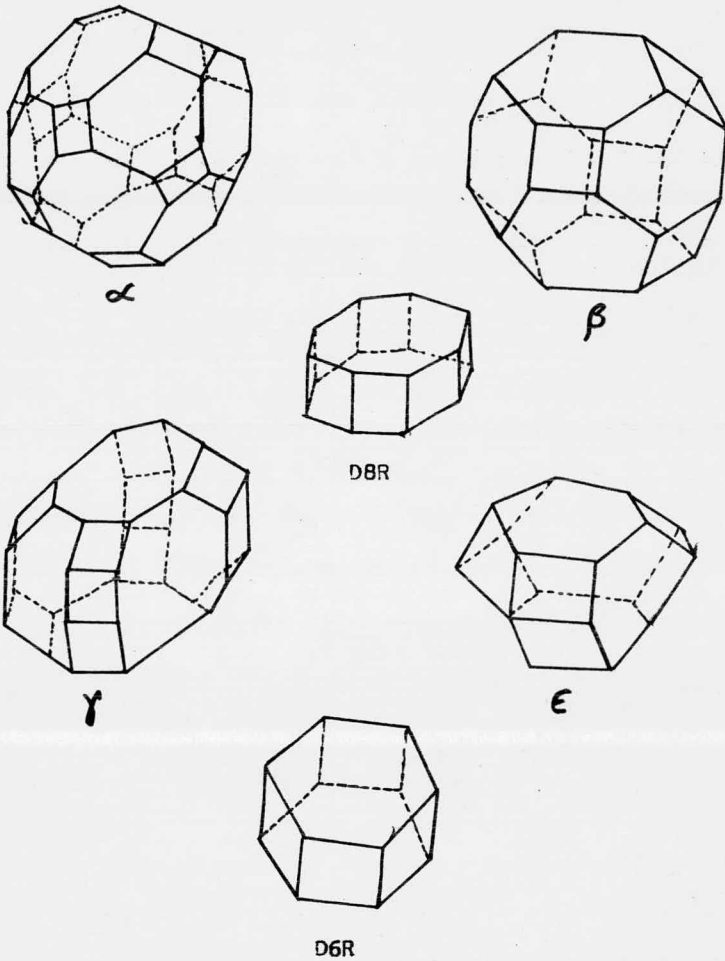
$T_8^0_{16}$ 5-1



$T_{10}^0_{20}$ 4-4-1

(a)

Figura A-3. Las unidades secundarias de construcción en las estructuras zeolíticas de acuerdo a Meier.



(b)

Figura A-3. Algunos polihedros en los esqueletos zeolíticos: α ó cuboctaedro truncado (26 hedro, Tipo I); β ó también llamado octaedro truncado (14 hedro, Tipo I); δ ó anillo doble de 8 miembros; $D6R$ ó anillo doble de 6 miembros (prisma hexagonal); γ ó 18 hedro y ϵ ó el 11-hedro.

criterio antes mencionado, así como algunos ejemplos de zeolitas sintéticas de estructura desconocida. En ocasiones, el tamaño de poro en las zeolitas, no es consistente con las propiedades de filtración molecular debido a la distorsión del esqueleto después de la deshidratación y a la presencia de cationes en los canales. Por otra parte, existen datos sobre la posición de los cationes y de las moléculas de agua en las zeolitas hidratadas y en las deshidratadas. Después de la deshidratación, algunos cationes toman diferentes posiciones dentro de la estructura.

Aunque algunas zeolitas sintéticas se relacionan estructuralmente a especies minerales, en la mayoría de las especies sintéticas la estructura no es conocida. Así, las zeolitas A, X, Y, ZK-5, la faujosita y la paulingita, tienen esqueletos que consisten de octahedros truncados eslabonados; (cavidad β).

4.- Estructuras teóricas de las zeolitas. Las estructuras del esqueleto de las zeolitas, están formadas por un ensamble de tetrahedros en unidades de construcción las cuales van desde simples anillos de 4 miembros a grandes polihedros. Es evidente que otros ensambles que no son representados por las zeolitas conocidas, sean posibles. Cuando los análisis estructurales de todas las zeolitas conocidas sea completado, las estructuras de sus esqueletos corresponderán a algunas de las estructuras teóricas.

5.- Estructura de los canales en las zeolitas. La naturaleza del espacio libre y de los canales en las zeolitas deshidratadas, se hace importante al determinar las propiedades físicas y químicas. Tres tipos de sistemas de canales se consideran:

a) Un sistema unidimensional que no permite la intersección de los canales, ilustrado por la analcima, fig. A-4.

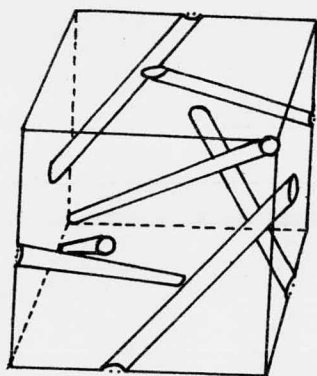


Fig. A-4

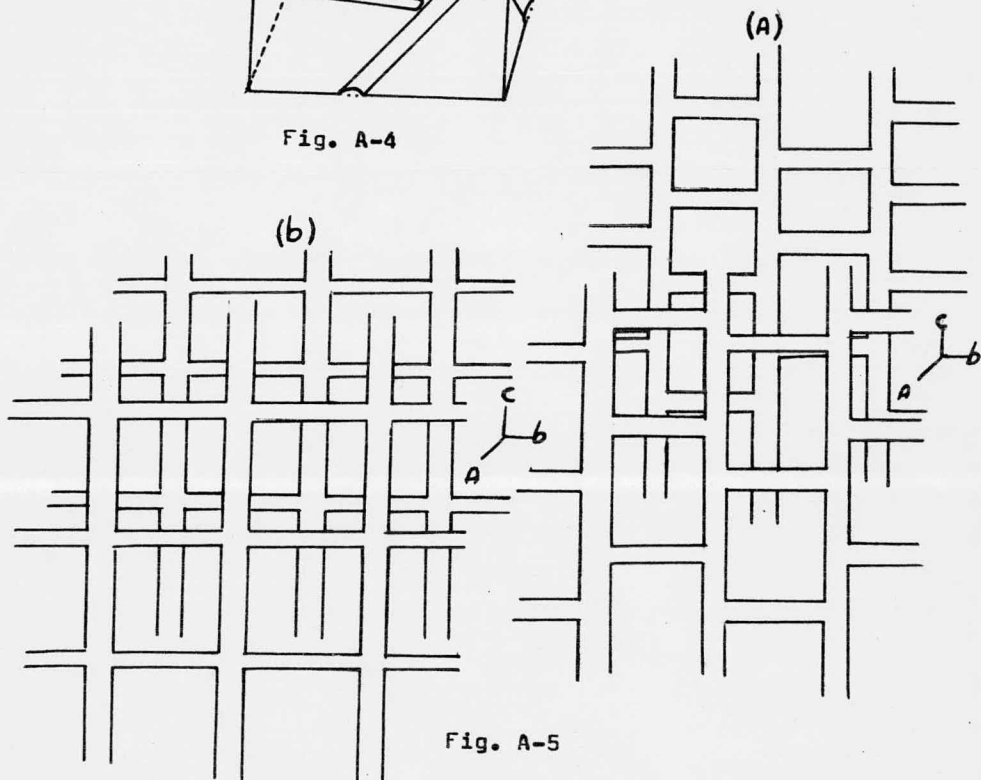


Fig. A-5

Figura A-4. Se muestra el sistema unidimensional de canales en la analcima que no permite la intersección de los mismos.

Figura A-5.(a) Sistema de canales bidimensional en la mordenita.

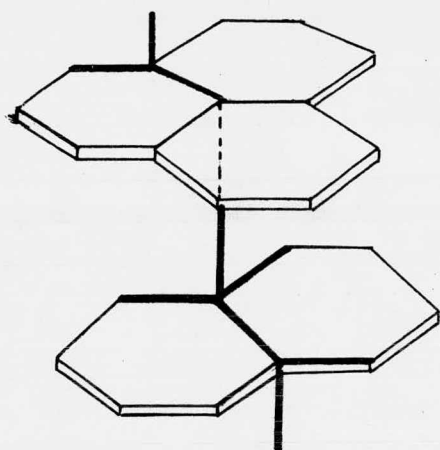
Figura A-5.(b) Sistema de canales bidimensional observado en las zeolitas del grupo 5.

- b) Los sistemas bidimensionales se encuentran en las zeolitas de los grupos 5, 6 y 7; fig. A-5.
- c) Existen 2 tipos de canales de intersección tridimensionales. En un tipo los canales son equidimensionales, ó sea, el diámetro libre de los canales es igual, sin importar su dirección. En el otro tipo, los canales no son equidimensionales, es decir, el diámetro depende de la dirección cristalográfica.

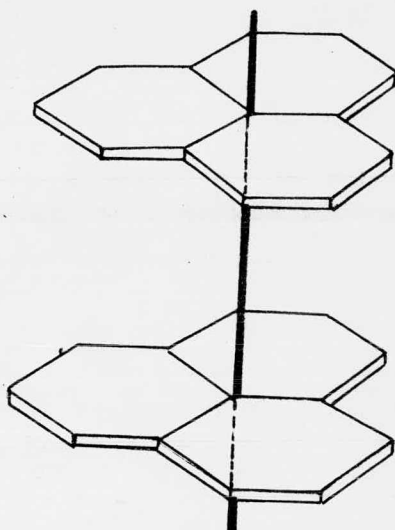
El primer tipo incluye la cabacita (fig. A-6), la faujosita (fig. A-7), la erionita (fig. A-6), las zeolitas sintéticas X, Y (fig. A-7), ZK-5 (fig. A-8) y la zeolita A, en la misma figura. En todas estas zeolitas, al menos 4 ó 6 canales equidimensionales son útiles para el acceso a cualquier cavidad.

En la erionita, las moléculas deben difundirse en zigzag, ya que el canal principal no corre continuamente en la dirección c.

El segundo tipo de sistemas con canales tridimensionales, contiene uno ó dos canales equidimensionales que interceptan un segundo ó tercer canal más pequeño. En la gmelinita y en la ofretita el canal principal corre paralelo al eje c, interceptando 2 canales más pequeños que corren paralelos al eje a.. Idealmente, los canales mayores permitirían una difusión rápida, pero están sujetos a bloqueo por ciertas fallas cristalográficas, por lo tanto, la adsorción en la gmelinita la controla el sistema de canales bidimensional. La levinita (fig. A-6) contiene una red de canales bidimensional que corre en un plano perpendicular a la dirección c, con un espaciamiento de $7.5A$ entre planos; el único canal libre para que las moléculas se muevan a través de la red bidimensional a un plano superior ó inferior, es el pequeño canal de $2.7A$ de diámetro libre. El sistema de canales en las zeolitas del tipo faujosita, se describen en función de un agrupamiento cerrado de tubos, (fig. A-7).



(a)



(b)

Figura A-6. Ilustración esquemática de los principales canales intracristalinos en las zeolitas que tienen esqueletos basados en arreglos paralelos de anillos de seis miembros:

(a) Cabacita; (b) Gmelinita.

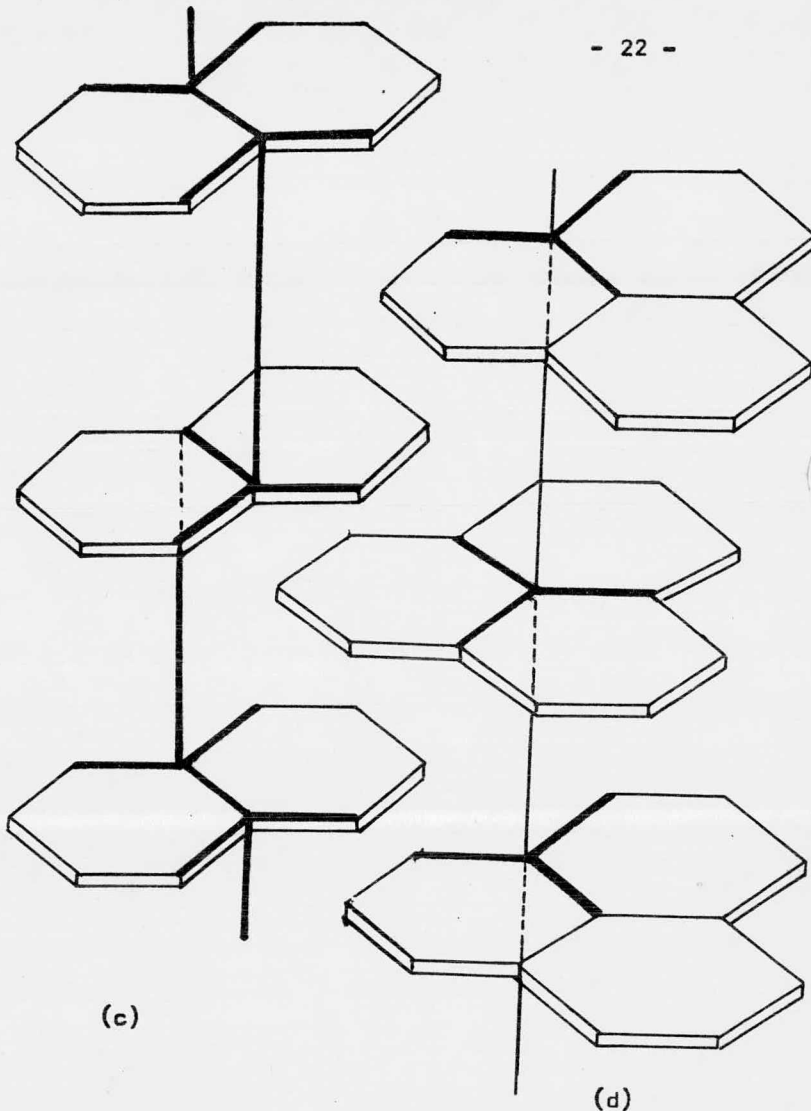


Figura A-6. Ilustración esquemática de los principales canales intracristalinos en las zeolitas que tienen esqueletos basados en arreglos paralelos de anillos de seis miembros:
(c) Erionita; (d) Levinita.

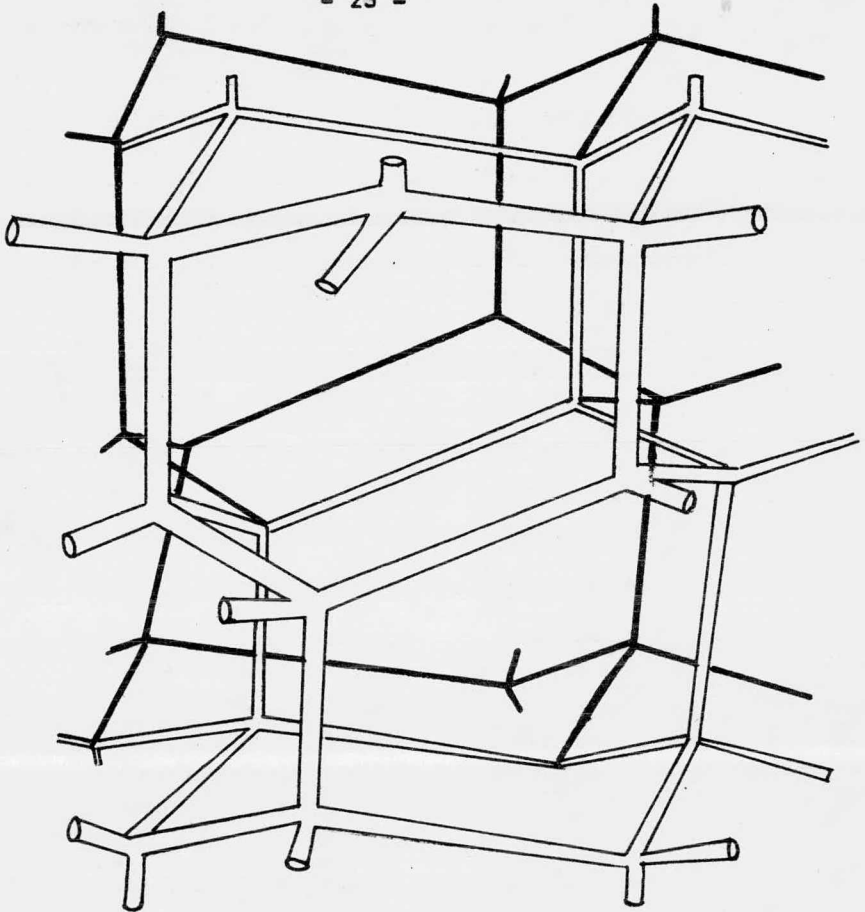
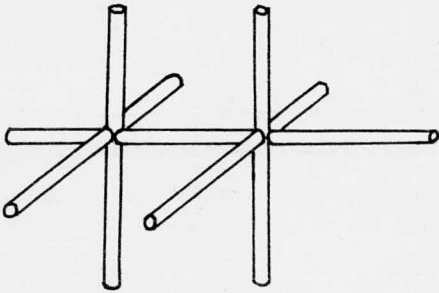
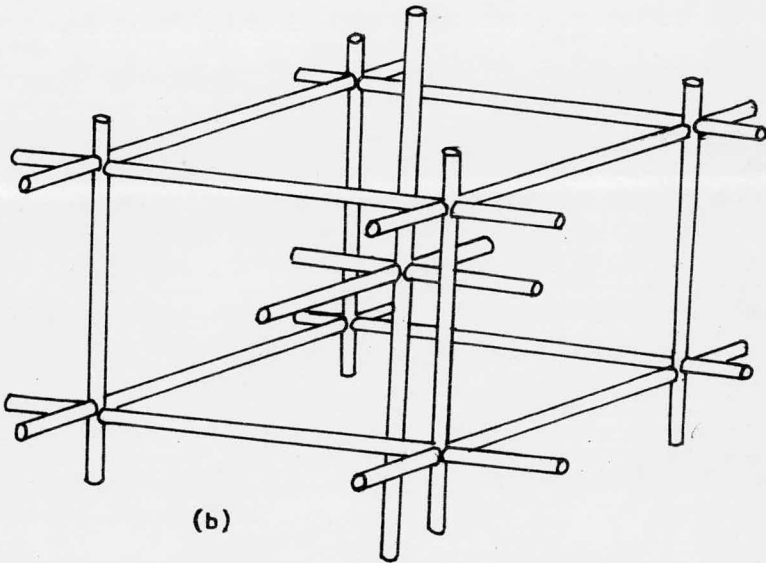


Figura A-7. Ilustración del sistema de canales en la dirección (110) de la faujosita y de las zeolitas X y Y.



(a)



(b)

Figura A-8.(a) Diagrama del sistema tridimensional de los canales intracristalinos de la zeolita A.(b) Diagrama de los 2 conjuntos-independientes de canales en la paulingita.

6.- Densidad del esqueleto. El carácter del agua en los cristales de zeolitas hidratadas varía en comportamiento según sea considerada como un líquido aislado en compartimientos ó interaccionando con los cationes y los oxígenos del armazón. Esto depende en algún grado del espacio libre y del tamaño de la cavidad. El volúmen intracristalino que es ocupado por el agua, puede proporcionar tanto como el 50% del volúmen del cristal. Cuando las zeolitas son estables y no sufren cambios apreciables cuando se han deshidratado, el espacio libre se aprovecha para que lo ocupen otras especies moleculares, de tal modo que la capacidad de las zeolitas como adsorbentes se relaciona al espacio libre ó volúmen de poros determinado por la cantidad de agua contenida cuando se hidratan completamente. La densidad de las zeolitas varía al modificarse su composición, ó sea, que el volúmen de poros no es un valor fijo.

La densidad del esqueleto en gramos/centímetro cúbico está dada por:

$$d_f = \frac{1.66(M)}{V} = \frac{1.66(59x + 60y)}{V}$$

donde M es el peso de AlO_2 y SiO_2 contenidos en el esqueleto, x e y son el número de unidades de AlO_2 y SiO_2 por celda unitaria y V es el volúmen de la celda unitaria en Angstroms cúbicos (A^3). Así, en la zeolita A, $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$, $x=12$, $y=12$, $V=1870 A^3$, se tiene que:

$$d_f = \frac{1.66[59(12) + 60(12)]}{1870} = 1.27 \text{ g/cc}$$

7.- Tamaño de aberturas de poros en las zeolitas deshidratadas. Es necesario entender la función de las aberturas de los canales en los cristales de las zeolitas hidratadas y deshidratadas y los factores implícitos en su interacción con especies moleculares y iónicas al considerar los mecanismos de adsorción e intercambio iónico.

Las aberturas están limitadas por los átomos de oxígeno de los tetraedros interconectados, y como primera aproximación, el

tamaño limitante de la abertura es gobernada por el tamaño del anillo. En general, estos anillos contienen 6, 8, 10 ó 12 átomos de oxígeno. En los anillos de 4 miembros la abertura de poros es despreciable; en los de 6, el diámetro del poro es de 2.2 Å; en los de 8 miembros es de 4.3 Å; en los de 10 es de 6.3 Å y en los de 12 varía de 8 a 9 Angstroms. Los anillos pueden sufrir deformaciones en varios grados, por ejemplo, en la estructura de la zeolita A, la abertura principal está formada por un anillo de 8 oxígenos. El diámetro libre de 4.2-4.3 Å, se considera en base de que los iones de oxígeno son esferas rígidas y se calcula a partir de la distancia interatómica de 2 oxígenos opuestos en el anillo. El diámetro aceptado del ión de oxígeno en los cristales de silicatos es de 2.7 Å. Esto es una simplificación de la situación real, ya que la distribución electrónica del átomo no se limita abruptamente por el radio iónico. Para ligaduras fuertes como la del silicio con el oxígeno, la aproximación de la esfera es buena; para ligaduras débiles como las del sodio y del potasio con el oxígeno, la aproximación falla. Considerar la interacción entre las moléculas y los átomos de oxígeno en las aberturas como esferas pesadas durante la adsorción, es incorrecto, ya que otros factores son importantes. Por ejemplo, la energía cinética poseída por la molécula que se difunde es importante al determinar si puede ó no vencer la barrera de energía potencial creada por la abertura en los intersticios cristalinos. El efecto de la temperatura y vibración térmica de los oxígenos en las aberturas de los anillos, es importante al determinar el tamaño de los mismos, ya que estas aberturas son directamente proporcionales a la temperatura. En general, una correlación del tamaño de la molécula a adsorber y el tamaño de la abertura, tomada ésta como un modelo esférico, es bastante aceptable.

Ver la Tabla II. Otro factor que debe ser considerado, es el cambio de tamaño que sufre la abertura conforme se desarrolla el proceso de la adsorción; por ejemplo, en la cabacita, el tamaño de la abertura y el contorno cambian con el movimiento de los cationes al coordinarse estos con las moléculas adsorbidas.

El tamaño de las aberturas no puede ser absolutamente determinado de la estructura de la zeolita hidratada a causa de las distorsiones y movimientos de los cationes después de la deshidratación. El efecto de la hidratación en sitios catiónicos, ha sido demostrado para las zeolitas A, X, Y, faujosita y cabacita. Los efectos de bloqueo catiónico en estas zeolitas y la mordenita, son conocidos con algún detalle.

A continuación, se ejemplificarán con algunas especies tanto minerales como sintéticas, los 7 grupos en que se clasifican en el presente trabajo las zeolitas. Ver la tabla III.

ZEOLITAS DEL GRUPO 1

Analcima.- Se encuentra común y extensivamente; su estructura cristalina fué una de las primeras en ser estudiadas. No ha podido ser usada como filtro molecular. Su contenido de agua varía linealmente con el contenido de sílice. Los iones sodio pueden ser intercambiados por iones Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} a altas temperaturas.

Harmotoma y Filipsita.- Las estructuras de sus respectivos esqueletos son básicamente las mismas, pero difieren en su simetría total y en la composición química. La localización de los cationes se desconoce, pero se presume que el bario como catión principal de la harmotoma, se encuentra en los anillos de ocho miembros. Ocho de las doce moléculas de agua en la celda unitaria están coordinadas con los iones bario.

La h a r m o t o m a deshidra-----

tada adsorbe moléculas polares pequeñas, como las del amoníaco.

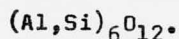
En la filipsita, la posición de los cationes de Na^+ y K^+ y las moléculas de agua, no se conoce exactamente. Cuando esta zeolita se deshidrata, no es muy estable y se descompone a 250°C . Las especies sintéticas ZK-19, W y P-W, tienen la estructura del tipo de la filipsita.

Visehita y Kehoeita.- Son las únicas zeolitas minerales que contienen fósforo sustituyendo parcialmente al silicio y al aluminio.

Zeolita P.- Se ha reportado una serie de zeolitas sintéticas que exhiben diferencias sutiles y se denominan zeolitas P ó B. Estas zeolitas son referidas como del tipo filipsita, harmotoma ó gismondita, debido a las similitudes que presentan al análisis de los rayos X. Las variaciones observadas en las distintas formas catiónicas intercambiadas de P, debidas a la deshidratación y otras causas, se deben a la flexibilidad de la estructura esquelética.

ZEOLITAS DEL GRUPO 2

En este grupo, los esqueletos de aluminosilicatos exhiben las mismas unidades de construcción: la unidad S6R ó anillos hexagonales



Erionita.- Los cristales típicos de la erionita son fibrosos, pero a diferencia de otras zeolitas fibrosas, la erionita deshidratada tiene una estructura esquelética muy estable y adsorbe hidrocarburos normales rápidamente.

Ofretita.- Su estructura está muy relacionada con la de la erionita y en algunos casos se llega a confundir con aquélla; sin embargo, con un análisis más profundo basado en los rayos X, se observaron las diferencias.

Zeolita T.- Se relaciona estructuralmente a la erionita y a la ofretita, pero más a esta última. Por medio de estudios de difracción se observa que es un tipo intermedio entre ambas zeolitas.

ZEOLITAS DEL GRUPO 3

La unidad estructural común de este grupo, es el anillo doble de 4 miembros, D4R (fig. A-9). El esqueleto de la zeolita sintética A se basa en esta unidad.

Zeolita A.- El esqueleto de esta zeolita puede ser descrito en función de 2 tipos de polihedros; uno es el arreglo cúbico de 8 tetrahedros - D4R, y el otro es el octahedro truncado de 24 tetrahedros ó cavidad β . El armazón estructural de la zeolita, se genera al colocar las unidades cúbicas D4R en los centros de los bordes de un cubo de 12.3 A de lado. Este arreglo produce unidades octahédricas truncadas centradas en las esquinas del cubo. Cada esquina del cubo es ocupada por un octahedro truncado (cavidad β) que encierra una cavidad con un diámetro de 6.6 A. El centro que forman los 8 octahedros truncados, es una cavidad mayor (cavidad α) con un diámetro libre de 11.4 A; (fig. A-10).

Composición. La celda unitaria de la zeolita A, contiene 24 tetrahedros, 12AlO_4^{5-} y 12SiO_4^{4-} , lo que dá una relación Si/Al de 1. Completamente hidratada, contiene 27 moléculas de agua por celda. El orden Si-Al ha sido confirmado al sustituir el Ge^{4+} por el Si^{4+} en una de las formas de esta zeolita. Normalmente la zeolita A se sintetiza en la forma sódica. Otras formas catiónicas pueden ser preparadas por intercambio iónico. Cuando se deshidrata, la forma sódica muestra que en la celda unitaria ha habido un decremento de 0.02 A, lo que confirma la naturaleza realmente rígida del esqueleto.

Zeolita A hidratada. De los 12 iones de sodio, 8 están localizados --- cerca del centro de los anillos de 6 miembros dentro de la cavidad α ; (sitio I). Los 4 iones restantes aparecen localizados con las moléculas de agua en los anillos de 8 miembros, (sitio II), obstruyendo las entradas a las cavidades α .

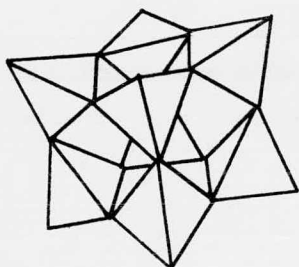


Figura A-9. Unidad cúbica de 8 tetrahedros encontrada en las estructuras de las zeolitas del grupo 3.

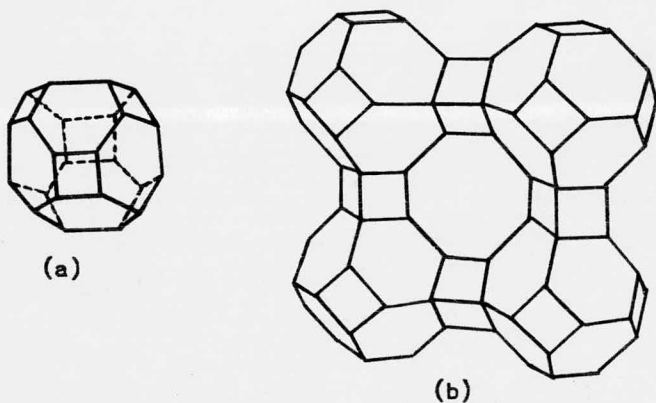


Figura A-10. El octahedro truncado (a) y (b) el arreglo de los -- octahedros truncados en el esqueleto de la zeolita A.

En las zeolitas con cavidades pequeñas, los cationes están en contacto con algunas moléculas de agua, y en zeolitas con cavidades grandes, el agua puede comportarse esencialmente como una fase líquida aislada. Zeolita deshidratada A. Aquí, los 8 iones Na^+ , Na_I^+ , están desplazados 0.4 Å hacia la cavidad α ; 3 iones Na^+ , Na_{II}^+ , están localizados en los anillos de 8 miembros, desplazados 1.2 Å del centro. Los cationes Na_{II}^+ , al bloquear parcialmente la abertura, influyen en la adsorción de gases y vapores y regulan el tamaño del poro. El Na^+ restante, Na_{III}^+ , se localiza de frente al anillo de 4 miembros.

Cuando se intercambia el Ca^{2+} de tal forma que hay 4 iones Ca^{2+} y 4 iones Na^+ en cada celda unitaria, las 8 posiciones del sitio I se ocupan y las posiciones del sitio II quedan vacantes. Consecuentemente, las aberturas quedan libres y permiten la admisión de moléculas con diámetro aproximado de 4.3 Å. El volúmen del paquete de oxígenos en el tetrahedro de la zeolita A es aproximadamente de 43 Å^3 , (38 Å^3 para el cuarzo).

Con respecto al volúmen ocupado por las moléculas de agua, éstas ocupan las cavidades α y β , ó sea 930 Å^3 por celda unitaria. El volúmen de Ar^0 , N^0 , y O^0 , sugiere que estas especies ocupan sólo la cavidad mayor, ó sea 775 Å^3 . Se ha observado que el volúmen del espacio poroso ocupado por los cationes, afecta al número de moléculas de agua que pueda admitir la celda unitaria. El contenido de agua se incrementa al disminuir el radio iónico del catión, así, de 22 moléculas para el talio ($r = 1.49 \text{ Å}$), a 27 para el sodio, ($r = 0.98 \text{ Å}$). El valor mayor es de 30, en la zeolita CaA, que contiene la mitad del número de cationes que la zeolita NaA. El intercambio catiónico puede en ocasiones ser muy difícil, y en algunos casos cuando el intercambio ya se realizó, la subsecuente deshidratación, destruye la estructura cristalina, (Ba^{2+}).

Potencial electrostático en la zeolita A. Se han propuesto métodos para calcular el potencial electrostático en varios sitios catiónicos y dicho potencial es consistente con los análisis estructurales. Dentro de las cavidades, el potencial se determina por la carga eléctrica total del esqueleto.

Existen otras zeolitas con la estructura del tipo A pero que - tienen a otros cationes como principales, (p. ej. tetrametilamonio); las zeolitas sintéticas ZK-21 y ZK-22, poseen la estructura del tipo A y contienen fosfatos intercalados a razón de un fosfato en cada cavidad β .

ZEOLITAS DEL GRUPO 4

Este grupo se caracteriza por tener en su estructura el anillo doble de 6 miembros, D6R. Este grupo incluye a la cabacita, gmelinita, a la faujosita, R (relacionados a la cabacita), S (relacionados a la gmelinita) y a las zeolitas X y Y; (relacionadas a la faujosita).

Debido a su importancia en la industria, se menciona y se trata - con más detalle a las estructuras del tipo faujosita.

Estructuras del tipo faujosita.- Las zeolitas X y Y y la faujosita, - tienen topológicamente estructuras similares, aunque son especies zeolíticas distintas. Las celdas unitarias son cúbicas, con una dimensión de aproximadamente 25 Å y contienen 192 tetrahedros $(Si,Al)_4O_4$. El esqueleto contiene el mayor espacio poroso de cuantas zeolitas se conocen, y proporcionan alrededor del 50% del volumen del cristal deshidratado. (Fig. A-11).

Composición química. Las composiciones químicas de las zeolitas X y Y son función del método de síntesis. Las zeolitas se distinguen en base de la composición química, estructura y de sus propiedades fisicoquímicas. Así, se han encontrado diferencias en la composición y distribu-

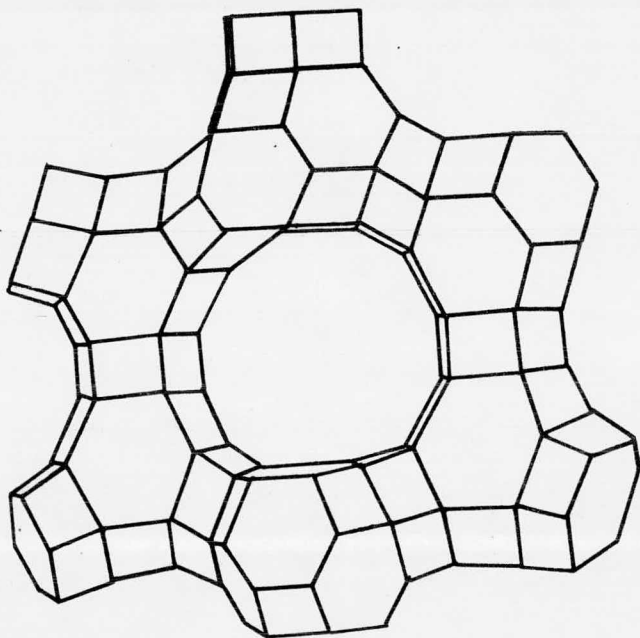


Figura A-11. Estructura de las zeolitas X, Y, y faujosita, representada por un modelo que muestra el arreglo espacial de los octahedros truncados en una configuración tipo diamante.

ción catiónica, en la proporción Si/Al y en el ordenamiento Si-Al. En las zeolitas X y Y la relación entre el número de tetrahedros de átomos de Al, N_{Al} , y la proporción Si/Al, es:

$$N_{Al} = \frac{192}{(1+R)} ; \text{ donde } R = N_{Si}/N_{Al}.$$

Los iones Aluminio (N_{Al}), en la celda unitaria de la zeolita X varía de 96 a aproximadamente 77, y el valor de R de 1 a 1.5. En la zeolita Y los iones Al^{3+} varían de 76 a 48 aproximadamente y R de 1.5 a 3.

Estructura del esqueleto. Consiste de un arreglo que asemeja a un diamante, de octahedros eslabonados y unidos tetrahédricamente a través de anillos de 6 miembros. La unión entre los octahedros truncados es un prisma hexagonal, que contiene 12 tetrahedros y que puede ser usado para describir la estructura del esqueleto. La densidad del paquete de oxígenos es de $39 \text{ \AA}^3/\text{tetrahedro}$ (38 en el α cuarzo) y ha sido considerada en los cálculos de las interacciones de dispersión entre las moléculas adsorbidas y la superficie interna de la zeolita.

Sitios catiónicos. Se han definido 6 sitios catiónicos. El sitio I se localiza en el centro del prisma hexagonal; el sitio I' está adentro de la cavidad β adyacente al D6R; el sitio II' está adentro de la cavidad β adyacente al S6R; el sitio II está cerca del S6R en la parte externa de la cavidad β y descansa dentro de la gran cavidad, de cara al sitio II'; el sitio III se refiere a posiciones en la pared de la cavidad mayor en las aberturas de los anillos de 12 miembros; el sitio IV se localiza en los anillos de 12 miembros.

Durante los estudios iniciales de la estructura cristalina de la zeolita X hidratada, 48 de los 80 iones Na^+ (por celda unitaria) fueron localizados en los sitios I y II; los estudios posteriores asignaron a los iones Na^+ los sitios I, I' y II. De esto se deriva que los cationes restantes y las moléculas de agua, se comportan como una solución electrolítica fuerte que "flota" libremente a través del esqueleto.

Esto se ha observado experimentalmente.

Posición de los Cationes en las zeolitas hidratadas del tipo faujosita. Cuando está completamente hidratada, la faujosita contiene alrededor de 235 moléculas de agua distribuidas en las supercavidades y en las cavidades β . Las investigaciones estructurales sobre la faujosita hidratada de composición catiónica no-determinada, pero asumiendo un total de 43 iones de Na^+ y Ca^{2+} por celda unitaria, han demostrado que 17 cationes están localizados dentro de las cavidades β cerca del sitio I, y dentro de cada cavidad existen 4 posiciones, en un arreglo tetrahédrico con 4 moléculas de agua. Los 26 cationes restantes no fueron localizados exactamente, pero pueden ocupar sitios cercanos al S6R dentro de las cavidades β .

Posición de los cationes en las zeolitas deshidratadas del tipo faujosita. En la zeolita X deshidratada, los iones Na^+ ocupan el sitio III y los iones del mismo metal en la zeolita Y deshidratada ocupan 3 sitios. En promedio, 7.5 iones Na^+ se encontraron en el sitio I, 30 en el sitio II y 20 en el sitio I', ocupando sitios similares los cationes K^+ y Ag^+ intercambiados en la misma zeolita. Los iones lantano, La^{3+} , de la zeolita Y deshidratada e intercambiada iónicamente, ocupan el sitio I a la temperatura ambiente y por calentamiento a 700°C se mueven al sitio II; este efecto es reversible. Los iones trivalentes ocupan preferentemente el sitio I y en algún grado el sitio II y el sitio I' cuando la zeolita está completamente deshidratada.

La utilización de los sitios catiónicos por cationes divalentes en las zeolitas X y faujosita, depende del número de moléculas de agua residuales, ya que el poder polarizante del catión determina la cantidad de agua retenida; entonces, los cationes más pequeños retienen más moléculas de agua que los mayores. Así por ejemplo, el número de

caciones en el sitio II' es aproximadamente igual al contenido de --- agua. A un contenido nulo de agua, los sitios I' y II', están vacíos. En la zeolita NiY, el níquel se mueve hacia el sitio I conforme procede la deshidratación; los iones calcio se mueven a sitios dentro de la cavidad β .

Relaciones en las propiedades físicas de las zeolitas X y Y. La adsorción en fase vapor de una molécula con el tamaño crítico, la trietilamina, $(C_2H_5)_3N$, con un diámetro cinético de 7.8 Å, fué estudiada en las zeolitas X y Y con Ca^{2+} intercambiado. (Fig. A-12).

Si se considera la forma cálcica de la zeolita Y con 64 átomos de aluminio por celda unitaria, lo que dá una relación Si/Al igual a 2, cuya fórmula se puede representar por $Ca_{32} (AlO_2)_{64} (SiO_2)_{128}$, se tiene que un ión Ca^{2+} en el sitio I está rodeado por 12 tetrahedros de la unidad D6R. En promedio, 4 tetrahedros contienen Al^{3+} , lo que implica una --- carga negativa de 1, por cada Al^{3+} . El ión Ca^{2+} balancea 2 de las cargas negativas, y las otras 2 se balancean en el sitio II. La trietilamina fué rechazada por la zeolita CaX deshidratada (Si/Al menor de 1.5) y rápidamente adsorbida a temperatura ambiente por la zeolita CaY, ---- (Si/Al mayor de 1.5). Una explicación propuesta, es que los iones Ca^{2+} en el sitio II distorsionan el esqueleto de la zeolita ligeramente si la población de iones Ca^{2+} en tal sitio es mayor del 75%. Cuando la población catiónica divalente es igual ó mayor de 40 (5 iones Ca^{2+} en c/u de las 8 cavidades β , un ión en cada sitio I y 3 en el sitio II), --- ocurre una distorsión que restringe la abertura principal provocando que la molécula de tamaño crítico no se adsorba rápidamente. Cuando la población catiónica es menor de 40 (menos de 5 iones Ca^{2+} en cada octaedro truncado), el efecto sobre el esqueleto disminuye y la distor -- sión de las aberturas es mínima.

Figura A-12. Adsorción de la trietilamina sobre las zeolitas X y Y en las formas cálcicas. La adsorción de la amina en % en peso de la zeolita activada, fué medida a 28°C y a una presión total de 2.2 torr ($p/p_0 = 0.03$). Las líneas punteadas indican la aguda discontinuidad cuando Si/Al vale aproximadamente 1.5. El grado de intercambio con el calcio, ó sea, la razón de equivalentes de calcio a aluminio, corresponde a un valor mayor de 0.85 para todas las muestras de zeolitas.

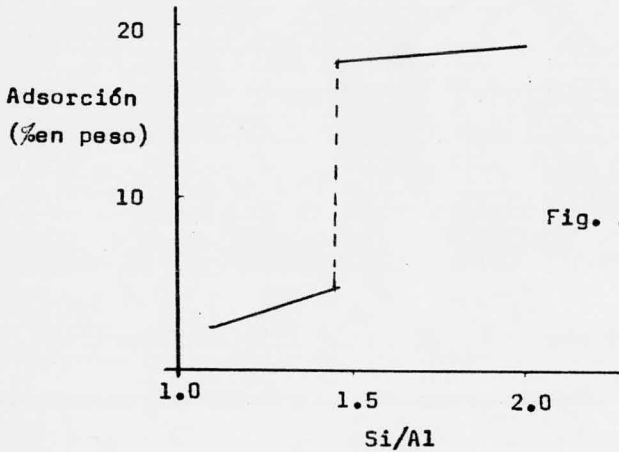


Fig. A-12

La distribución catiónica en las zeolitas deshidratadas X y Y, es consistente con los estudios hechos al respecto. Una de las técnicas empleadas para conocer tal distribución, es la resonancia del spin electrónico.

Cabacita.- El esqueleto consiste de unidades D6R unidas por anillos de 4 miembros, lo que provoca cavidades elipsoidales grandes de 6 aberturas formadas por anillos de 8 miembros. Al deshidratarse, nó colapsa y los iones Ca^{2+} se mueven de las cavidades a los sitios I y II. En la zeolita deshidratada los iones ocupan 3 sitios: el sitio I en el centro de los prismas hexagonales; el sitio II cerca de los anillos de 6 miembros y el sitio III, cerca de los anillos de 4 miembros, en la cavidad. Cada celda unitaria contiene un sitio I, 2 sitios II y 12 sitios III. El catión Ca^{2+} ocupa 0.6 en el sitio I, 0.35 en cada sitio II y 1/16 en cada sitio III para un total de 2 iones Ca^{2+} por celda.

Las zeolitas sintéticas K-G, D y R se relacionan estructuralmente a la cabacita, pero su estructura detallada nó se conoce.

ZEOLITAS DEL GRUPO 5

Las características estructurales de las zeolitas de este grupo fueron establecidas hace 30 años por Pauling y Taylor. Las estructuras detalladas en función de las posiciones de los cationes y del agua de la mayoría de los miembros, no son conocidas. A las zeolitas de este grupo se les conoce como zeolitas fibrosas, en base de las cadenas que presentan en el esqueleto cada una de ellas. Todas las estructuras de este grupo se basan en cadenas de tetrahedros eslabonadas transversalmente. Una cadena individual se compone de unidades eslabonadas de cinco tetrahedros, como se observa en la fig. A-13. Meier las designó como unidad 4-1. Los 3 modos de unión de las cadenas, produce los 3 tipos de esqueletos del grupo 5. Un modo es característico de los

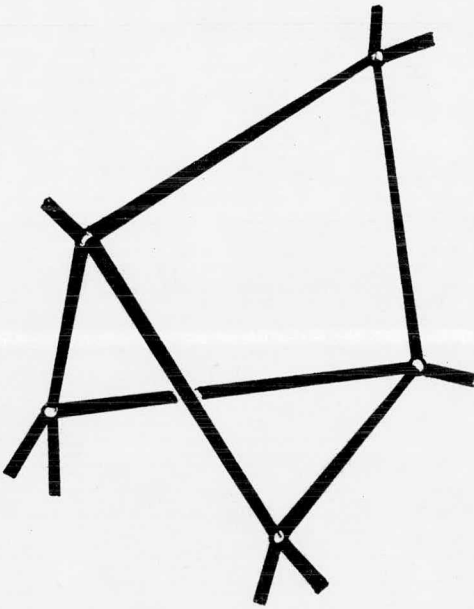


Figura A-13. Complejo 4-1, correspondiente a la estructura de las zeolitas del grupo 5. Cada círculo blanco corresponde a un tetrahedro.

esqueletos de la natrolita, escolecita y mesolita. Un segundo modo - resulta en la estructura característica de la thompsonita y la gonardita. El tercer modo es encontrado en edingonita. Aunque la cadena de tetrahedros es en sí un ensamble rígido, el enlace transversal entre las cadenas adyacentes por el compartimiento de los iones oxígeno, no es rígida, y las cadenas pueden rotar al deshidratarse ó durante el acomodo de los cationes.

Dos tipos de canales corren a través de la estructura, lo que produce pequeñas cavidades en las intersecciones las cuales contienen las moléculas de agua y los cationes intercambiables. Se ha asumido que los canales principales que corren perpendicularmente al eje c -- entre las cadenas adyacentes, tienen un diámetro mínimo libre de 2.6A comparados con los canales paralelos al mismo eje c que tienen un diámetro de 2.08 A.

Natrolita, escolecita y mesolita.- Aunque difieren en la composición de la celda unitaria y en la simetría, estas zeolitas poseen el mismo tipo de esqueleto. Las 2 primeras son la forma sódica y cálcica del mismo tipo de estructura. La mesolita es el tipo intermedio con una razón de Na^+ a Ca^{2+} de 1. Dado que la población catiónica varía de 16 iones Na^+ a 8 iones Ca^{2+} , el número de moléculas de agua se incrementa de 16 a 24. El número total de cationes y moléculas de agua en la celda unitaria es en cada caso 32. El ordenamiento Si-Al en las cadenas de la natrolita, se indican en la figura A-14. Debido a los cambios estructurales sufridos en la deshidratación y en el intercambio iónico, estas zeolitas no son adsorbentes moleculares importantes; los cationes se coordinan con los oxígenos de la estructura y con el agua, y al desbalancearse las cargas, el catión emigra y la estructura se distorsiona.

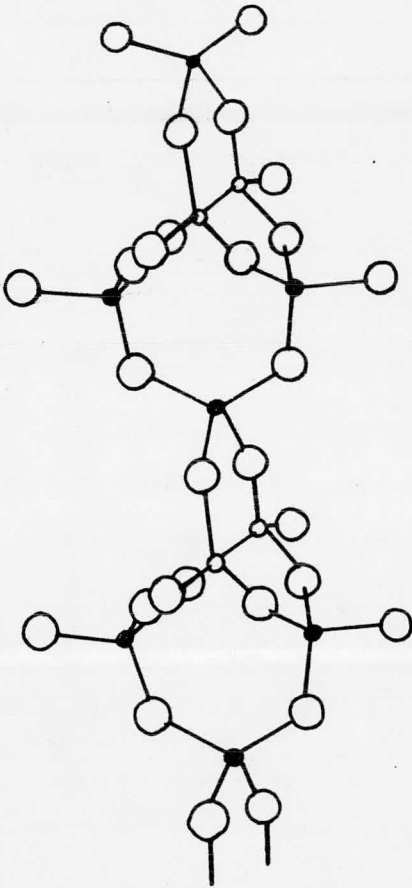


Figura A-14. Dibujo de la cadena de tetrahedros como se encuentra en la natrolita, mostrando el ordenamiento del aluminio y del silicio: los pequeños círculos blancos corresponden al aluminio, -- los círculos oscuros, al silicio, y los círculos mayores, al oxígeno.

ZEOLITAS DEL GRUPO 6

El elemento estructural común en este grupo (excepto en la bikitafita), es una configuración especial de anillos de 5 miembros. La unidad secundaria de construcción de 6 tetrahedros se denomina unidad 5-1; ver la fig A-15. Estas unidades forman cadenas complejas que se unen de distintos modos.

Mordenita.- Debido a la casi constante relación Si/Al de 5, es la zeolita mineral más silícea. Además se indica una distribución ordenada de 4^+ 3^+ Si y Al en la estructura, la cual consiste de cadenas eslabonadas transversalmente al compartirse los oxígenos vecinos. Para la difusión de -- pequeñas moléculas, la zeolita deshidratada tiene un sistema bidimensional de canales; para moléculas mayores, el sistema es unidimensional y puede estar sujeto a bloques de difusión producidos por fallas cristalinas ó a la presencia de material amorfo ó incluso a la presencia de cationes en los canales. Así, el nitrógeno y el oxígeno se adsorben rápidamente, pero el metano ó el etano, lentamente. Esto es inconsistente con la dimensión del canal (6.7 Å), pero dado que el sistema principal está en una sola dirección, el número de bloques de difusión necesarios para limitar la adsorción de las especies moleculares, no es grande. Las posiciones de 4 de los 8 iones Na^+ en el cristal hidratado, han sido determinadas; las posiciones de los 4 restantes y de las moléculas de agua, no se conocen. El tipo sintético de mordenita ("puerta grande") exhibe las características adsorbentes esperadas para la difusión libre de las moléculas en los canales principales de 6.7 Å.

Bikitafita.- Es una zeolita rara recientemente descubierta, donde el ión litio es esencialmente la especie catiónica. Se clasifica en este grupo porque el análisis de la estructura parece indicar que está basada en anillos de 5 miembros y en las unidades 5-1. Deshidratada, no exhibe

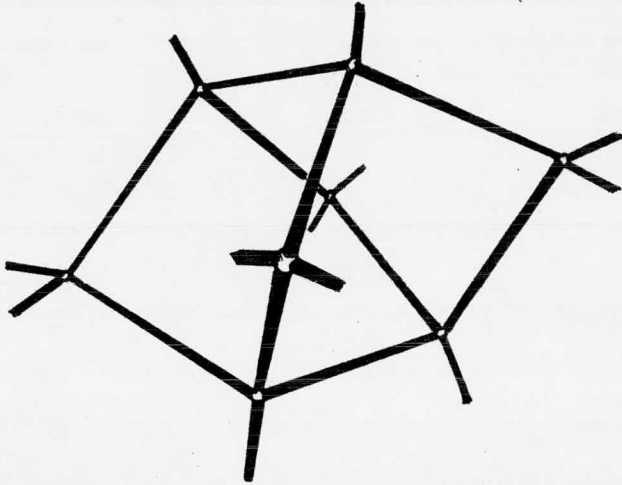


Figura A-15. Diagrama mostrando la configuración de las unidades T_8O_{16} de tetrahedros como se encuentra en el esqueleto estructural de las zeolitas del grupo 6.

propiedades adsorbentes.

ZEOLITAS DEL GRUPO 7

Incluye a las zeolitas morfológicamente laminares: la heulandita, la estilbita y posiblemente la clinoptilotita.

El detalle estructural común en este grupo, lo constituye la configuración especial de los tetrahedros (fig. A-16), cuyo arreglo es laminar (fig. A-17). La USC contiene anillos de 4 y 5 miembros y se conoce como unidad 4-4-1, propuesta por Meier.

Heulandita.- Cambia estructuralmente con la deshidratación. Si se deshidrata a temperaturas moderadas, abajo de 130°C, adsorbe agua y amoníaco. Después de la deshidratación a temperaturas mayores, no se verifica la adsorción.

Clinoptilotita.- En contraste con la heulandita, es muy estable a la deshidratación y rápidamente reabsorbe agua y dióxido de carbono, así como oxígeno y nitrógeno.

OTRAS ZEOLITAS

Existen zeolitas sintéticas para las cuales la estructura no es conocida y obviamente no se relacionan con las estructuras conocidas, por ejemplo las zeolitas F, H, W, P-W, J, E, M, Q, N, ZSM-2, etc.

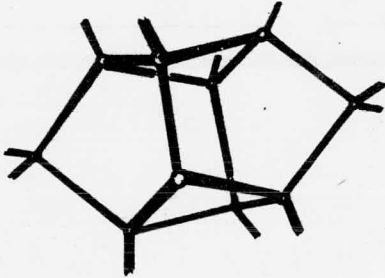


Figura A-16. Configuración de las unidades $T_{10}O_{20}$ de tetrahedros en el esqueleto estructural de las zeolitas del grupo 7.

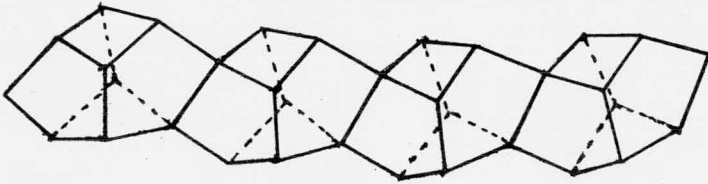


Figura A-17. Arreglo de las unidades $T_{10}O_{20}$ de tetrahedros en el esqueleto estructural de la breusterita.

- ZEOLITAS MINERALES

Las zeolitas minerales se han usado en muchas investigaciones acerca de la estructura y propiedades de las zeolitas en general. Una discusión acerca de su clasificación, formación y propiedades es necesaria para comprender la síntesis y propiedades de las especies artificiales.

Las zeolitas minerales no han tenido mucha aplicación como adsorbentes-catalizadores en la industria, aunque algunos tipos se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza, (sin embargo otras especies se encuentran en cantidades minúsculas); algunas zeolitas sintéticas análogas, sí son usadas comercialmente. Hasta hace relativamente poco tiempo, la nomenclatura de las zeolitas minerales había estado confusa, pero con los métodos de la cristalografía con rayos X y otras técnicas, se han desentrañado sus estructuras reales.

- Sitios de formación. Básicamente, se encuentran en las cavidades de rocas basálticas y otras rocas de origen ígneo, así como en productos de alteración de cenizas volcánicas. La formación inestable de las zeolitas en sedimentos, se lleva a cabo por un proceso similar al usado en la síntesis de las zeolitas. Todas las especies minerales se encuentran en rocas ígneas y algunas en sedimentos.

- Zeolitas ígneas. Se presentan normalmente como cristales, en ocasiones de una pulgada de diámetro y se suponen cristalizadas en cavidades a lo largo de fracturas en el basalto en soluciones acuosas durante las últimas etapas de actividad magmática. En la mayoría de los casos se encuentran acompañadas de otros minerales: calcita, cuarzo, carbonato de calcio, etc. La secuencia de formación de minerales en una cavi -

dad, puede ser función de la cambiante composición de la solución de la cual el mineral se forma y/dé de otras condiciones, tales como la presión y la temperatura.

La distribución de las zeolitas minerales en función de la relación entre su contenido de sílice y la disponibilidad de sílice libre, ha sido usada para correlacionar su presencia con el ambiente. Así, la existencia de zeolitas ricas en sílice (mordenita, heulan --- dita, etc.) se reporta con cuarzo y ópalo en Brasil, en áreas donde la actividad de la sílice es alta. En contraste, las principales zeolitas cálcicas de los basaltos del norte de Irlanda (cabacita, levi--- nita, etc.) tienen contenidos bajos de sílice y se encuentran en ám--- bitos donde la actividad de la sílice es baja.

3.- Zeolitas sedimentarias. Los depósitos sedimentarios se han divi--- dido por Hay en 2 grupos principales, en base de las deposiciones del medio ambiente.

i) Depósitos salinos, alcalinos, nó marinos.- Las zeolitas se encuen--- tran ampliamente distribuídas en estos depósitos y pueden formar --- camas casi puras.

ii) Depósitos marinos y de aguas dulces.- Las zeolitas surgen como --- productos de alteración del vidrio volcánico, en acumulaciones de sedi--- mentos tufáceos; (fragmentos volcánicos compactados, generalmente me--- nores de 4 mm de diámetro).

Algunos depósitos son difíciles de clasificar en estas categorías. El pH dá un índice característico del sitio propio de ciertas especies,--- por ejemplo, un pH alrededor de 9.4 es característico de los lagos -- salinos.

Las zeolitas son formadas por la alteración de productos vítreos -- contenidos en las cenizas volcánicas de la era terciaria y de inicios del pleistoceno. Se cree que el viento transportó dichas cenizas --

entre los sistemas intermontañosos y se formaron entonces los depósitos tufáceos de los lagos. Después de su sedimentación, la ceniza fue probablemente alterada por la acción de los lagos alcalinos y más propiamente por las aguas del fondo que la transformó en zeolitas silíceas, las cuales se encuentran mezcladas en mayor ó menor grado con cuarzo, monmorillonita, feldespatos y partículas de ceniza sin alterar. Es probable que las zeolitas estén siendo continuamente formadas en el fondo de los océanos, así por ejemplo, la filipsita parece haberse formado por la acción del agua marina sobre partículas volcánicas provenientes de erupciones submarinas, de tal modo que el rápido enfriamiento de la lava en el agua, produjo la pulverización, y la lava pulverizada reaccionó con el agua y formó la palagonita que gradualmente se transformó en filipsita. Por otra parte, se han estudiado zonas de zeolitización que corresponden a áreas térmicas activas, por ejemplo en Nueva Zelandia y Estados Unidos.

4.- Origen de las zeolitas minerales. La formación de las zeolitas en las rocas sedimentarias, han sido correlacionadas por Hay con la composición química de las rocas, con la química del agua en función de la deposición ambiental, con la profundidad a que se encuentran y con la edad. Las correlaciones químicas se establecen mejor en las zeolitas encontradas como productos de alteración en depósitos de agua dulce y marina que no han sido enterrados profundamente. En general, se puede decir que las zeolitas ricas en silicio predominan en las rocas con alto contenido del mismo y viceversa. Por otra parte, se puede decir que la salinidad del agua favorece la conversión del vidrio volcánico a la especie zeolítica. También se ha visto que el tipo de catión metálico y las propiedades relativas, se relacionan en algún grado con el tipo de zeolita formado, pero hay excepciones,

como la filipsita, una zeolita potásica primaria que se encuentra en sedimentos tufáceos volcánicos depositados en lagos donde la proporción de Na^+ a K^+ varía de 6 a 150.

Presión y temperatura. Dado que las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de baja densidad, la presión y la temperatura ambiental influyen en el tipo de mineral formado. Las zeolitas más densas y con menos agua (laumontita, analcima) son más estables a mayores temperaturas y mayores presiones, en comparación con las más hidrosas, (cabacita, estilbita); de tal modo que al aumentar la profundidad de localización, las zeolitas menos densas se convierten a tipos más densos y las cuales eventualmente se transforman a aluminosilicatos anhidros tales como son los feldespatos. Esto se ha confirmado experimentalmente, al transformar a las zeolitas a aluminosilicatos anhidros a altas temperaturas y presiones.

Composición. Ya que las zeolitas minerales parecen haberse formado por la reacción de una fase sólida con una solución acuosa en ámbitos naturales, una correlación debe existir entre la composición del sólido y la de la solución con las especies zeolíticas encontradas. Tales correlaciones se han observado empíricamente en la síntesis de las zeolitas. La actividad química de los cationes metálicos, sílice y agua, influye en el tipo de especie zeolítica que cristaliza en la solución. Una zeolita que requiera una alta proporción de un catión básico, se favorece con un pH alto. Si está presente el ión H^+ , compite con estos cationes básicos, y así se formará una estructura zeolítica ó una capa de silicato, tal como una arcilla mineral.

Concentración de sílice. La actividad de la sílice en la solución, influye en la zeolita formada. La presencia de iones hidroxilo influye en la concentración y actividad de la sílice, acausa de que independientemente cataliza la cristalización de la sílice amorfa a cuarzo, disminu-

yendo su aprovechamiento.

La solubilidad de un vidrio rico en sílice es directamente proporcional a la alcalinidad de la solución. Aunque la solubilidad se incrementa al aumentar el pH, la razón Si/Al en la solución disminuye. Se ha propuesto que las zeolitas con una razón relativamente baja de Si/Al se formaron al incrementarse la alcalinidad de la solución en contacto con el vidrio durante el proceso de mineralización. Así, experimentalmente se demostró que el tipo sintético de filipsita, al incrementarse el pH de 9 a 11.5, sufrió una disminución en la proporción Si/Al de 3.4 a 2.2. Esto concordó con la proporción $\text{Si(OH)}_4/\text{Al(OH)}_4^-$ en la solución, dado que sufre una variación similar con el pH.

El mecanismo para la formación de las zeolitas minerales provenientes de vidrios volcánicos, implican la reacción del vidrio con la solución para formar una gel, que subsecuentemente cristaliza a zeolita.

Las zeolitas minerales pueden formarse por la reacción de otros minerales silíceos primarios. Los minerales arcillosos en general, no reaccionan para formar zeolitas en ambientes naturales, aunque pueden ser convertidos a zeolitas en el laboratorio.

5.- Propiedades físicas. Las zeolitas puras son incoloras; algunas especies minerales presentan coloraciones debido a ciertas impurezas, como óxidos de fierro finamente divididos; (las especies sintéticas se colorean debido a la introducción por intercambio iónico de ciertos tipos de iones de metales de transición, como el cobalto).

Las densidades de las zeolitas van generalmente de 2 a 2.3 g/cc. El intercambio iónico, por supuesto, cambia la densidad, que depende básicamente de la estructura del esqueleto, ó sea, de las aberturas y del volumen de poros. Existen datos acerca de las propiedades ópticas y de otras características físicas de las zeolitas como son los patro-

nes de difracción con rayos X.

C.- ZEOLITAS SINTETICAS

Desde mediados del siglo pasado (1845: Schafhautle, 1862: St. Claire Deville, 1882: Schulten) se han reportado síntesis de aluminosilicatos por métodos basados en la simulación de procesos que se suponen acaecidos en la naturaleza.

1.- Métodos de síntesis. Las primeras investigaciones hidrotérmicas (se entiende la cristalización de las zeolitas a partir de sistemas acuosos que contienen los componentes químicos necesarios) implicaron temperaturas sobre los 200°C y presiones elevadas; el agua no se consideró un reactante. Muchas conclusiones de estos experimentos no se reportaron. La mayoría de las zeolitas sintéticas son producidas en condiciones de no-equilibrio, lo que se considera termodinámicamente como en fases inestables. Así por ejemplo en el sistema de 4 componentes $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, a 1000 atmósferas y agua en exceso, fases sintéticas relacionadas con la albita, con la analcima, con la mordenita, con la natrolita, con la nefelina hidratada, etc., son formadas en temperaturas que van de 290°C a 700°C. En el mismo sistema, con composiciones químicas semejantes y a temperaturas menores de 200°C, se formaron diferentes especies de zeolitas como fases metastables. La naturaleza de los materiales reaccionantes, los factores que afectan la nucleación y el tiempo de reacción, son importantes al determinar las especies zeolíticas producidas a bajas temperaturas.

En general, podemos decir que por el control de ciertas variables, tales como, la proporción de ingredientes, el catión metálico alcalino ó alcalinotérreo y las condiciones de las soluciones hidrotérmicas en las cuales los cristales son formados, es posible sintetizar varias estructuras zeolíticas diferentes.

Síntesis a baja temperatura. Muchas de las especies sintéticas se han

formado a temperaturas que van desde la ambiente hasta 100°C, de tal modo que se han acumulado datos empíricos acerca de las relaciones entre la composición, temperatura, tipos de reactantes y otros factores. Dado que las zeolitas minerales en sedimentos se generan a temperaturas relativamente bajas, estas condiciones de temperatura se han usado en el laboratorio.

Principio de simplicidad de Goldsmith. Aquí, básicamente se relaciona la facilidad de la cristalización a la simplicidad que presenta la estructura. El crecimiento de los aluminosilicatos cristalinos tales como las zeolitas, requieren de la formación de un núcleo; así, en un sistema con un mayor grado de desorden (mayor entropía, mayor simplicidad) el principio favorece la formación y desarrollo de un núcleo, y éste puede ser el núcleo de un cristal en una fase metastable.

Inestabilidad de las zeolitas. Se ha observado que una zeolita sintética preparada rápidamente en el laboratorio y relacionada estructuralmente a una especie mineral que ha existido durante un largo período de tiempo geológico, muestra diferencias en propiedades debido a la falta de ordenamiento que presenta en su estructura comparada con el orden estructural que presenta la zeolita mineral. Esto se debe fundamentalmente a las bajas velocidades de reacción, de tal modo que el verdadero equilibrio no se obtiene. Es muy probable que muchas zeolitas sintéticas que no tienen relación con las especies minerales sean fases de transición, es decir, sean inestables y eventualmente puedan convertirse a especies más estables. Esto explica que aunque alrededor de 100 zeolitas sintéticas se han reportado, muchas no tienen relación con las especies minerales conocidas.

La cristalización de los silicatos a partir de geles reactivos, puede ser discutida en función de la energía libre, como se vé en la figura C-1.

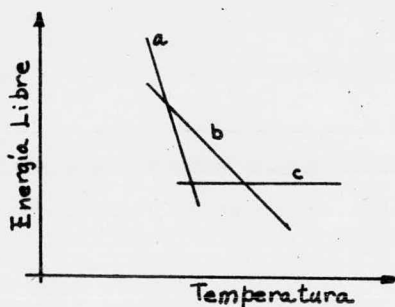


Fig. C-1

La mezcla inicial forma la fase a, la que puede convertirse en b y c con el tiempo. En la región donde la temperatura es tal que a ó b puedan formarse, la nucleación y la rapidez de crecimiento son importantes. La fase inestable a se forma preferentemente, y se puede transformar a la fase b más estable y posteriormente a la c.

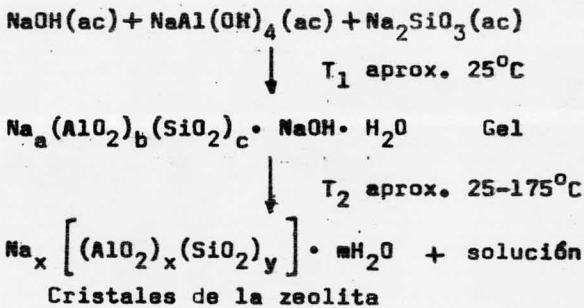
Algunas consideraciones para la síntesis. Las condiciones generalmente usadas en las síntesis, son:

- a) Reactivos recién preparados: geles coprecipitados ó sólidos amorfos.
- b) pH relativamente alto, inducido por un hidróxido de metal alcalino u otra base fuerte.
- c) Condiciones hidrotérmicas a baja temperatura, con la presión generada por el correspondiente vapor saturado.
- d) Un alto grado de supersaturación de los componentes de la gel, con el fin de que sea mayor la nucleación.

NOTA: una gel se define como un silicato metálico hidroso, que se prepara ya sea de soluciones acuosas, de sólidos, de soles coloidales ó de aluminosilicatos reactivos. La preparación y propiedades de geles de silicatos amorfos tal como la sílica-gel, se han estudiado por muchos años. La sílica-gel se ha definido como un sistema coloidal de carácter sólido en el cual las partículas coloidales de algún modo, constituyen una estructura coherente que es interpenetrada por un

sistema (generalmente líquido) que consiste de unidades cinéticas más pequeñas que las partículas coloidales.

Los geles se han cristalizados en sistemas hidrotérmicos cerrados a temperaturas que varían generalmente desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 175°C. En algunos casos, se ha trabajado a temperaturas mayores a 300°C. La presión, como ya se ha asentado, es generalmente la presión autógena, que equivale aproximadamente a la presión del vapor a la temperatura fijada. El tiempo requerido para la cristalización, varía de unas cuantas horas, a varios días ó aún más. La preparación del gel y su cristalización, puede ser representada esquemáticamente con el siguiente ejemplo, utilizando para ello el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, así:



La facilidad con la cual las zeolitas cristalizan, se atribuye a la alta reactividad de la gel, a la concentración del hidróxido alcalino y a la alta superficie activa debida a las pequeñas partículas de las fases sólidas implícitas. La gel es probablemente producida por la co polimerización de las especies individuales (silicatos y aluminatos) por un mecanismo de condensación.

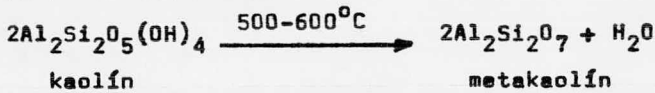
Los resultados obtenidos por los primeros investigadores tratando de imitar el proceso hidrotérmico, fueron relegados debido a la carencia de datos específicos para la identificación de las especies.

Los primeros intentos firmes al respecto los aportó Milton y asociados, quienes se basaron en los trabajos realizados por Barrer. Así, prepararon zeolitas cristalinas por procesos a baja temperatura a partir de geles. Las variaciones en las composiciones químicas y la distribución de los pesos moleculares en las especies iniciales que integran las soluciones, provocan diferencias en la estructura de la gel y por consiguiente se producen un mayor número de discrepancias estructurales en las zeolitas. Entonces, en función de los parámetros y de la variación que de ellos se haga, se obtienen diferentes tipos de zeolitas que generalmente no están tipificadas por una especie mineral. Algunos de los sistemas y reactantes usados en la síntesis de ciertas zeolitas, se ilustran en las tablas al final de la parte III, Tabla IV.

Zeolitas nitrogenadas. Aunque las zeolitas se sintetizan más rápidamente de las geles (hidróxido alcalino-alúmino silicato), han sido también sintetizadas de sistemas que contienen iones amonio cuaternarios, en particular el catión tetrametilamonio (TMA). Estos sistemas requieren de 2 bases, el alquil-amonio y el hidróxido alcalino. Las combinaciones de 2 bases de metal alcalino como el NaOH y el KOH, han sido usadas también, juntamente con el ión TMA.

Síntesis de zeolitas a partir de arcillas. Las zeolitas cristalizan también de reactivos amorfos diferentes de las geles de aluminosilicatos. Se ha reportado la cristalización de la hidróxi-sodalita y de una zeolita (nó-pura) al tratar vidrio volcánico pulverizado con soluciones de NaOH-NaCl. Ellis fué capaz de convertir vidrio volcánico en mordenita en un sistema hidrotérmico natural. Estas cristalizaciones que toman lugar en el laboratorio durante períodos cortos de tiempo, son similares a la formación de zeolitas por la diagénesis de sedimentos de origen volcánico. El proceso más importante usa minerales del grupo kaolín, el cual se puede representar químicamente como $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Con el fin de preparar la arcilla para la reacción, es necesario convertir el kaolín a metakaolín por tratamiento térmico (calcinación) a aproximadamente 600°C. Este material amorfo se trata con soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos a una temperatura aproximada de 100°C. La zeolita formada depende de la composición de la mezcla reaccionante. Por ejemplo, si el metakaolín se trata solo con NaOH, se forma la zeolita A:



Si el kaolín sin calcinar reacciona con el NaOH, se produce un feldespatoide ó la hidroxisodalita. Ver la Tabla V.

2.- Zeolitas sintéticas con otros átomos en el esqueleto.- Otros átomos que reemplazan al Al³⁺ y al Si⁴⁺ en los tetrahedros, son: el galio, Ga³⁺; el fósforo, P⁵⁺; el germanio, Ge⁴⁺ y el fierro, Fe³⁺. El fósforo se presenta en coordinación tetrahédrica con el oxígeno en las zeolitas minerales vischita y kehoesta.

El reemplazo del Al³⁺ y del Si⁴⁺ por el Ga³⁺ y el Ge⁴⁺ en las zeolitas, X y P, fué demostrado por Barrer. El reemplazo parcial del Al³⁺ por el Ga³⁺ en las zeolitas tipo cabacita y tipo filipsita fué reportado; se usaron geles reactantes que contenían proporciones iguales de Al₂O₃ y Ga₂O₃.

Se han reportado otras "zeolitas" (zirconosilicatos y titanosilicatos) cuyos estudios estructurales revelan que es demasiado aventurado querer clasificarlas como verdaderas zeolitas.

D.- CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES FISICAS DE LAS ZEOLITAS

1.- Morfología. Las zeolitas minerales se encuentran en rocas ígneas -- como cristales bien desarrollados y en depósitos sedimentarios.

Las zeolitas sintéticas que son cristalizadas de hidrogeles ó -- por conversión de otros aluminosilicatos tales como el kaolín, son producidos como polvos cristalinos cuyas partículas miden unas cuantas -- micras; sólo con el microscopio electrónico se han podido observar --- ciertas características físicas de las caras de los cristales.

2.- Tamaño de partícula de las zeolitas sintéticas. Los cristales de -- las zeolitas se forman bajo condiciones típicas a partir de geles ---- hidrosos a bajas temperaturas y que contienen los componentes en altas-concentraciones. El tamaño de partícula vá de 1 a 10 micras; el radio - medio de las partículas es de 1.39 micras. Debido al tamaño de partí--- cula tan pequeño de la mayoría de las zeolitas sintéticas, los crista-- les deben prepararse en agregados policristalinos con el fin de ser --- empacados en columnas y camas para ser usados en procesos de adsorción ó catalíticos. La superficie externa de los cristales es muy pequeña -- comparada con la superficie interna de los espacios porosos que quedan- después de la deshidratación de la zeolita. El tamaño mayor de partícu- la que se ha observado para cristales de zeolitas sintéticas es de alre- dedor de 0.1 mm, y corresponden al tipo analcima y a la zeolita X. En - la zeolita A, el tamaño es hasta de 25 micras.

3.- Expansión térmica. La expansión térmica de la zeolita A completa--- mente hidratada, ha sido medida experimentalmente por medio de la deter- minación de la dimensión de la celda unitaria a partir de patrones de - difracción con rayos X sobre una variación de temperatura de -183°C a - 25°C .

4.- Densidad. En general, la densidad es baja, (de 1.9 a 2.3 g/cc) pero el intercambio catiónico con iones pesados, la incrementa. Algunas zeolitas con bario, tienen densidades de 2.8 g/cc. La densidad depende de la abertura de la estructura zeolítica y del catión presente en ella.

5.- Dureza. En general, se puede decir que la dureza es aproximadamente la misma, y que varía de 4 a 5 en la escala de Moh

6.- Uniformidad de composición en las zeolitas sintéticas. Ya que la -- mayoría del trabajo experimental acerca de la composición química, estructura, propiedades físicas y químicas de las zeolitas sintéticas ha sido necesariamente conducido en especímenes de polvos cristalinos, la uniformidad de estas preparaciones es importante. El análisis químico de -- una especie, es el análisis promedio de una muestra relativamente --- grande que contiene muchos cristales. Un gramo contiene alrededor de -- 1×10^{12} cristales. Ya que la composición de la zeolita cristalizada --- difiere de la composición de la mezcla inicial, se produce variación de composición química en un espécimen dado. La composición química de un polvo puede variar de cristal a cristal y posiblemente dentro de los -- cristales individuales; esto se acentúa en zeolitas que por sí varían - en sus composiciones, como las zeolitas Y, G y otras.

Para determinar una propiedad particular de alguna zeolita se deberá -- trabajar con cristales aislados, de los cuales se tendrá una composi--- ción química uniforme. Esto no ha sido posible en la mayoría de los --- casos porque tales cristales no han sido preparados. En algunos estu--- dios de intercambio iónico, se han usado "cargas" de cristales grandes. Muchas propiedades en las zeolitas sintéticas muestran discontinuidad - cuando tales propiedades están referidas a composiciones químicas --

específicas. (Fig. D-1). Si un espécimen de polvo contiene cristales de composición variable, dá un valor promedio, como se ilustra en la curva 1. En la curva 2 se muestra un efecto de discontinuidad el cual es indicativo de la composición específica.

7.- Propiedades ópticas.- Color. Las zeolitas en estado puro son incolores, pero pequeñas cantidades de impurezas provocan el color de las especies minerales, tal como el Fe^{3+} en la cabacita rosa de Nueva Escocia. Si los cationes alcalinos ó alcalinotérreos se intercambian por iones de los metales de transición, la zeolita puede tener color, el cual varía según el grado de hidratación. Por ejemplo si la zeolita A con Ag^+ intercambiada, inicialmente blanca se deshidrata, el color cambia a un rojo amarillento y finalmente a un amarillo canario brillante. La misma zeolita con Ni^{2+} intercambiado, cambia de lila a verde brillante después de la deshidratación.

Luminiscencia. Tal propiedad se ha observado en las zeolitas minerales desde hace más de 50 años. Ocho zeolitas fluorescen en azul, azul-verde, verde-amarillo, blanco amarillo y azul-blanco cuando se iluminan con radiación ultravioleta de 3650 Å.

8.- Conductividad eléctrica y pH. Las zeolitas contienen cationes móviles localizados en ciertos sitios dentro de las cavidades, en los canales y en las paredes y libres dentro de los canales, coordinados con moléculas de agua. La conductividad eléctrica se debe a la migración de los cationes a través de la estructura de la zeolita. Los datos de conductividad se presentan generalmente como función de la temperatura, como se ve en la figura D-2. La variación de la energía de activación con la densidad catiónica en las zeolitas X y Y, se muestra en la figura D-3. La conductividad depende grandemente del tamaño del catión -- asimismo, de la talla de los canales encontrados dentro de la -

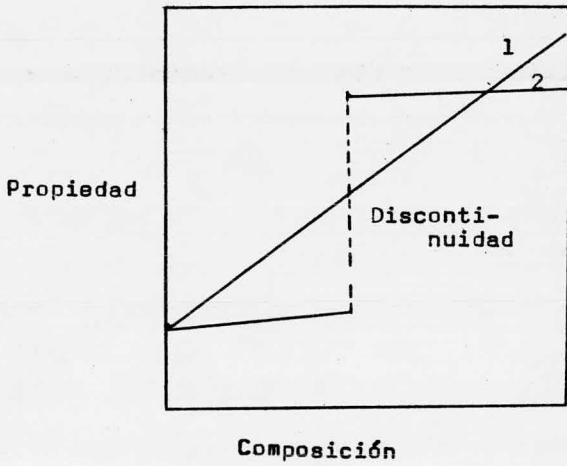


Figura D-1. Línea 1: una propiedad dependiente de la composición, no muestra discontinuidad cuando se mide en una muestra de cristales (polvo) la cual implica un rango de composiciones químicas. Línea 2: una muestra de composición uniforme exhibe discontinuidad en la relación propiedad-composición.

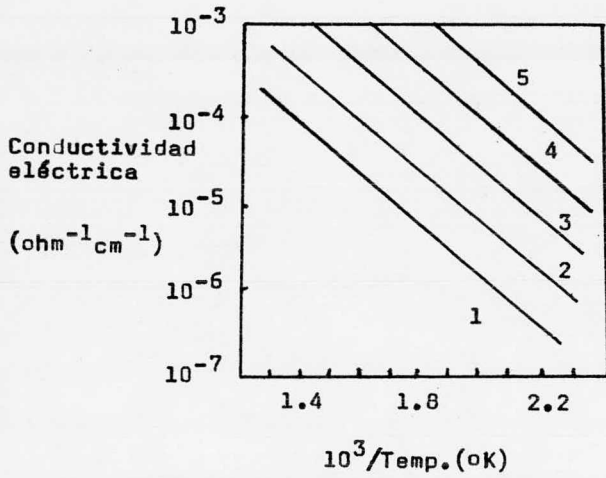


Figura D-2. Gráficas tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica de las zeolitas X y Y. La proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =$ (1) 5.2; (2) 4.5; (3) 3.8; (4) 3.05; (5) 2.4.

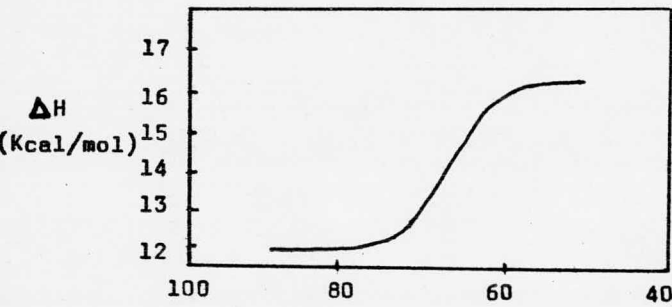


Figura D-3. Variación de la energía de activación con la densidad catiónica en las zeolitas X y Y.

estructura zeolítica. La dependencia de ΔH en el tipo de catión, se muestra en la fig. D-4 para la zeolita A.

Se ha observado un aumento en la conductividad eléctrica al incrementar el número de moléculas de agua por celda unitaria en las zeolitas X y A. Esto puede compararse con el comportamiento de las soluciones salinas e indica que las zeolitas hidratadas se comportan como una solución electrolítica sólida. Se ha estudiado y observado también los efectos del amoníaco y de moléculas nó-polares en la conductividad.

pH. Normalmente en lechada acuosa, acusan un pH que vá de 9 a 10.5; - sin embargo, la mayoría de los tipos son estables en soluciones con pH de 5 a 12.

9.- Termoquímica.- La presencia de agua ó amoníaco (adsorbidos) en la zeolita NaX, provoca un efecto de estabilización dado que baja el potencial químico del cristal de la zeolita. El efecto estabilizante es importante, por lo que respecta al agua, en el crecimiento de los cristales. Las zeolitas nó se forman en la ausencia de agua, ó sea, es imposible sintetizar una zeolita cuya estructura equivalga a la de una zeolita deshidratada, bajo condiciones anhidras, lo cual se explica en gran medida por el efecto estabilizante del agua.

Datos termoquímicos. Muy pocos datos fundamentales e información termoquímica (energía libre de formación, calores de formación, etc.) son encontrados. Aunque se ha dado considerable atención a la termoquímica en la adsorción y en el intercambio iónico, básicamente no existen datos acerca de tales conceptos en las zeolitas cristalinas. Sin embargo, han habido autores que han investigado acerca de la entalpia, energías libres de formación y calores de formación en algunas especies minerales de zeolitas y de otros aluminosilicatos.

10.- Agua zeolítica.- Uno de los métodos más empleados que dán información del estado de las moléculas de agua en las zeolitas hidratadas,

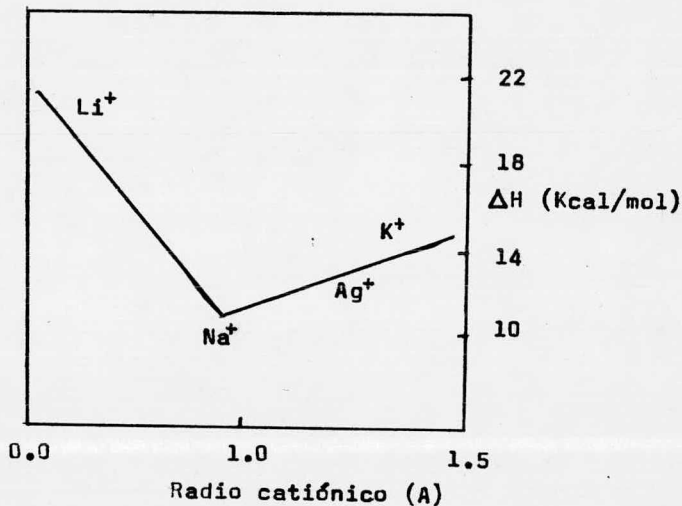


Figura D-4. Variación de la energía de activación, ΔH , para la conducción en las formas catiónicas univalentes de la zeolita A.

es el que se basa en el estudio e interpretación de la resonancia magnética nuclear. En general, se puede decir que las moléculas de agua en las cavidades mayores presentes en las zeolitas, exhiben el mismo patrón de comportamiento que el de un líquido aislado, indicando que las moléculas en los centros de las cavidades mayores no ocupan sitios definidos. En las zeolitas con cavidades menores, las moléculas parecen estar enraimadas alrededor de los cationes, lo cual es consistente con los resultados obtenidos de los estudios conductimétricos. Se ha visto que las interacciones catión-dipolo, juegan un papel importante en la naturaleza y estructura del agua zeolítica.

1.- Volúmen de poros en las zeolitas deshidratadas.- Después de la deshidratación, la zeolita es un sólido cristalino provisto de poros. En aquellas zeolitas donde la estructura y forma es esencialmente la misma después de la deshidratación, la estructura microporosa resultante permanece rígida e intacta. Durante la adsorción, los microporos se llenan y pueden vaciarse reversiblemente. El volúmen de poros de las zeolitas deshidratadas y otros sólidos microporosos que tienen isotermas de adsorción del tipo I, pueden ser calculados en consideración que la isoterma generalmente intercepta la línea vertical a $p/p_0 = 1$, a un ángulo de cerca de 90° . (Fig. D-5). La cantidad de material adsorbido, x_s , en este punto de saturación, se asume que llena los microporos del sólido a una temperatura particular.

El volúmen total de poros V_p está dado por: $V_p = x_s/d_a$, en donde

d_a : densidad del adsorbato líquido, g/cc

x_s : g/g

V_p : cc/g

El volúmen total de poros en las zeolitas deshidratadas puede ser calculado a partir de la cantidad de agua adsorbida, asumiendo que el agua está presente como líquido normal, con la densidad promedio estimada como -

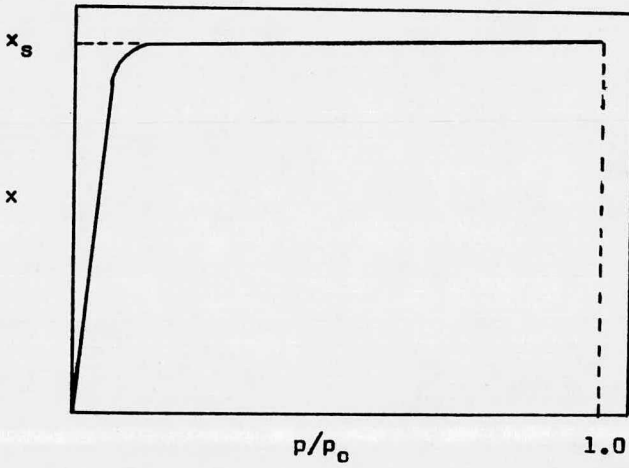


Figura D-5. La isoterma de tipo I y la relación de la cantidad adsorbida en la saturación, correspondiente al llenado completo de los poros, x_s , a $p = p_0$.

la normal del agua líquida a la temperatura dada. En las zeolitas que tienen más de un tamaño de canal, (por ej. la zeolita A ó X) los espacios huecos aprovechables para ser ocupados por las especies moleculares, son menos que el volúmen total de agua en la zeolita debido a la inaccesibilidad a los pequeños espacios por otras moléculas. En las zeolitas A, X y Y, se encuentran poros de dos tipos: (1) los pequeños huecos esféricos que comprenden las cavidades β con un diámetro de 6.6 A y (2) los huecos mayores, tal como la cavidad α en la zeolita A y las supercavidades en las zeolitas X y Y. El diámetro de la unidad esférica en la zeolita A es de 11.4 A y en las zeolitas X y Y el diámetro es de aproximadamente 11.8 A. La diferencia de los adsorbentes amorfos microporosos, es posible calcular el volúmen de los microporos de las zeolitas a partir de la estructura conocida. Los volúmenes de poro medidos pueden entonces compararse con los valores calculados.

El máximo volúmen hueco, V_p , en una zeolita, está determinado por el contenido de agua a p/p_0 igual a 1, por la ecuación: $V_p = x_s/d_a$, como se había visto anteriormente. Entonces, se puede calcular la fracción hueca V_f por la ecuación: $V_f = x_s \cdot d_c/d_a$, donde V_f : fracción total hueca en el cristal; d_c : densidad del cristal de la zeolita deshidratada.

El volúmen total de poros, V_p' , en unidades de A^3 por celda unitaria, está dado por: $V_p' = V_f V$; donde V es el volúmen de la celda unitaria en A^3 .

El número de moléculas adsorbidas, N_A , por celda unitaria, puede ser calculada por: $N_A = x_s \cdot m_z/m_A$; donde m_z : peso molecular de la celda unitaria y m_A : peso molecular de la molécula de adsorbato.

En la continuación se ejemplifica lo relativo al volúmen de poros con las zeolitas A y X.

olita A. Contiene 2 tipos de espacios porosos: las cavidades β , accesibles sólo a moléculas pequeñas, tales como las del agua y que implican un volumen de 151 \AA^3 y las cavidades α con 775 \AA^3 . Entonces el volumen total poroso por celda unitaria es de 926 \AA^3 . La adsorción de gases tales como Ar, O, N, a una presión $p=p_0$, es equivalente al volumen de la cavidad mayor (α) ó sea, 775 \AA^3 por cada celda. La adsorción del agua por la zeolita A, equivale a un volumen de 930 \AA^3 por celda unitaria, lo que indica que el agua también ocupa las cavidades β .

Se ha observado que el volumen poroso es mayor en el caso del nitrógeno y del agua (líquidos), de lo que se desprende que no pueden considerarse los resultados en base de sus propiedades como líquidos normales, ó sea, que la densidad de la fase adsorbida es considerablemente mayor que la densidad del líquido normal a la temperatura dada. Esta situación de parte del agua y del nitrógeno, se ha observado en varias zeolitas. Por otra parte, se ha demostrado que el tipo y tamaño del cañón influye, a veces considerablemente, en el volumen de poros accesible por celda unitaria. Tabla VI.

zeolita X. El volumen de poros se ha determinado de la adsorción de diferentes tipos de moléculas: agua, gases e hidrocarburos. Ver Tabla VII. El volumen que ocupa el agua es de 7908 \AA^3 por celda unitaria. Para la mayoría de las moléculas (exceptuando posiblemente el agua) sólo las supercavidades son ocupadas. El volumen poroso total de las supercavidades, se determina del proceso de adsorción del Ar^0 ó del O^0 , y es de 6700 \AA^3 por celda unitaria. Alrededor de 1200 \AA^3 (150 \AA^3 para 8 cavidades β) en una celda unitaria son sólo accesibles al agua. Esto concuerda con el volumen interno calculado de 151 \AA^3 para la cavidad β . El volumen de cada espacio de 26 caras en la zeolita X ha sido calculado de 828 \AA^3 , consecuentemente el volumen hueco total calculado es de 7832 \AA^3 por celda unitaria, que se aproxima al valor observado de 7908 \AA^3 a partir del agua

de adsorción. El volúmen poroso calculado para las grandes cavidades es de 0.296 cc/g, lo cual es consistente con los volúmenes porosos determinados por todos los adsorbatos, exceptuando al agua y al nitrógeno líquidos.

Se ha visto que el número de moléculas adsorbidas por celda unitaria decrece al aumentar la complejidad de la molécula (Tabla VIII), por ejemplo, se cree que el isooctano no se compacta dentro del confinamiento de las cavidades de las zeolitas, lo cual se contrapone al "superempaquetamiento" de las moléculas de nitrógeno ó del agua. Los hidrocarburos parafínicos normales, sin embargo, no experimentan esto.

12.- Densidad del esqueleto de las zeolitas.- Se expresa como el número de tetrahedros estructurales por un volúmen unitario de 1000 \AA^3 . La densidad de las zeolitas de estructura conocida, puede relacionarse a la fracción hueca, V_f . Las zeolitas que contienen las unidades polihédricas mayores y anillos dobles de 6 miembros (D6R), tienen fracciones huecas mayores de 0.3 y valores correspondientes de densidad, d_f , de menos de 17 tetrahedros/ 1000 \AA^3 . Las estructuras zeolíticas más abiertas las presentan las zeolitas de los grupos 3 y 4, pero de las zeolitas conocidas, las de mayor fracción porosa observada, son las que se relacionan estructuralmente a la faujosita, con un valor de 0.5. En base de la figura D-6 la densidad del esqueleto, d_f , de una zeolita con V_f igual a 0.6, será de 10 tetrahedros/ 1000 \AA^3 , lo que corresponde a una densidad de 1 g/cc, ó sea, la densidad del agua, de tal modo que hidratada, la densidad será de 1.6 g/cc. Esta correlación simple de V_f con d_f es útil al interpretar estructuras desconocidas.

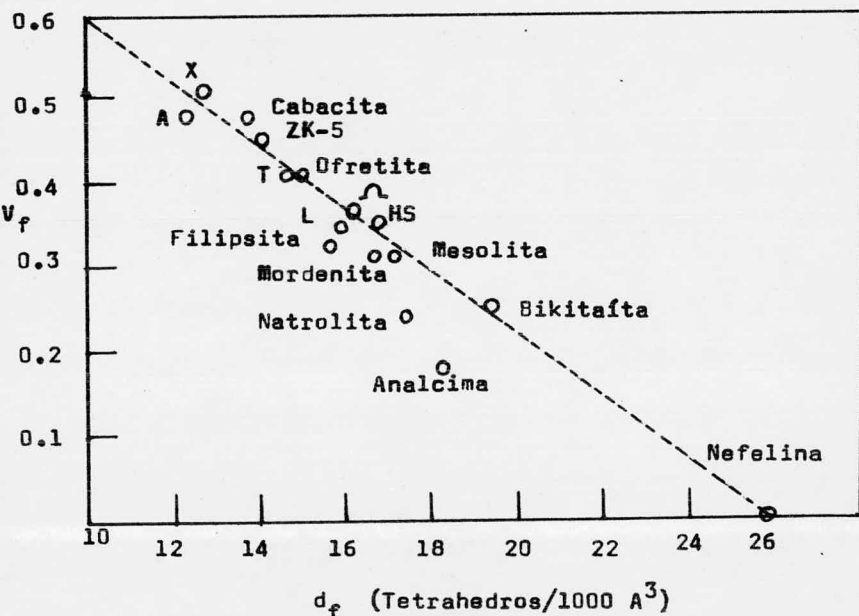


Figura D-6. Relación entre el volúmen poroso medido expresado como la fracción porosa V_p y la densidad del esqueleto, d . La línea punteada conecta los puntos correspondientes a $V_p = 1$ y $d = 0$ y $V_p = 0$ a $d = 26$. La línea es por lo tanto expresada por $V_p = d/26 + 1$. Los puntos correspondientes a la natrolita y a la analcima se desvían porque las moléculas de agua en estas estructuras están estrechamente unidas a los cationes y a los átomos del esqueleto, indicando un caracter "feldespatoide".

E.- PROPIEDADES QUÍMICAS Y REACCIONES DE LAS ZEOLITAS

La primera transformación de una zeolita, fué la remoción reversible del agua. Después, la remoción de cationes de disoluciones acuosas en contacto con zeolitas. Esto último, es la base de la moderna tecnología del -- intercambio iónico. En años recientes, nuevas reacciones de transformación han sido estudiadas ya que vertebran la columna dorsal de las aplicaciones de las zeolitas cristalinas como catalizadores heterogéneos, -- adsorbentes e intercambiadores iónicos.

Las reacciones químicas de las zeolitas pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

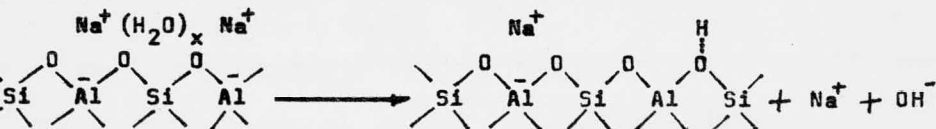
- 1) Reacciones que implican
 - a) Agua como fase reactiva volátil: deshidratación e hidrólisis.
 - b) Fases volátiles distintas del agua.
 - c) Especies iónicas en disolución.
- 2) Reacciones de recristalización después de la deshidratación.
- 3) Formación de defectos estructurales por:
 - a) Descationización y deshidroxilación (remoción de los cationes y de los grupos hidroxilo).
 - b) Desaluminización (remoción del Al^{3+} del esqueleto).
 - c) Estabilización hidrotérmica.
 - d) Reducción de un catión metálico.

Las reacciones de transformación son las más importantes.

1.- Deshidratación de las zeolitas.- La mayoría de las zeolitas pueden ser deshidratadas parcialmente sin sufrir alteración de su estructura cristalina y posteriormente ser rehidratadas adsorbiendo el agua en fase vapor ó líquida. Muchas zeolitas al deshidratarse completamente, sufren cambios estructurales irreversibles; otras, al deshidratarse y rehidratarse, no presentan cambios sustanciales en la topología de la estructura de su esqueleto.

Los iones intercambiables localizados en los canales coordinados con moléculas de agua, pueden emigrar a diferentes sitios localizados en las paredes de los canales ó a otras posiciones de coordinación. En otras zeolitas, las moléculas están estrechamente coordinadas a los cationes intercambiables, a los oxígenos del esqueleto y a otras moléculas de agua, lo que provoca que al deshidratarse se presenten cambios estructurales irreversibles. La isobara de una zeolita cuya estructura es estable, se presenta en la fig. E-1.

Hidrólisis catiónica y grupos estructurales hidroxilo.- La descripción formal de una estructura zeolítica cristalina, no incluye grupos hidroxilo estructurales como se considera en otros aluminosilicatos como los minerales arcillosos. La superficie intracristalina de las zeolitas no está bien definida y ordenada. Bajo ciertas condiciones, la superficie contiene sitios defectuosos importantes en catálisis y adsorción. La superficie contiene grupos hidroxilo reemplazando a los cationes metálicos presentes. Estos grupos estructurales (se deben a la hidrólisis catiónica o a la deamonatación, es decir, a la remoción de los iones amonio como monómero) han sido estudiados por muchos años, y en ocasiones, están relacionados con impurezas de sílice amorfo. La deficiencia en el balance catiónico se ha confirmado por varios investigadores y se atribuye a la hidrólisis parcial de los cationes y a su reemplazo por H. Tal hidrólisis limitada de cationes, provoca una deficiencia catiónica y su reemplazo por grupos hidroxilo, como en la hidrólisis de los iones univalentes:



Debido a la importancia de los grupos hidroxilo en catálisis de hidro-

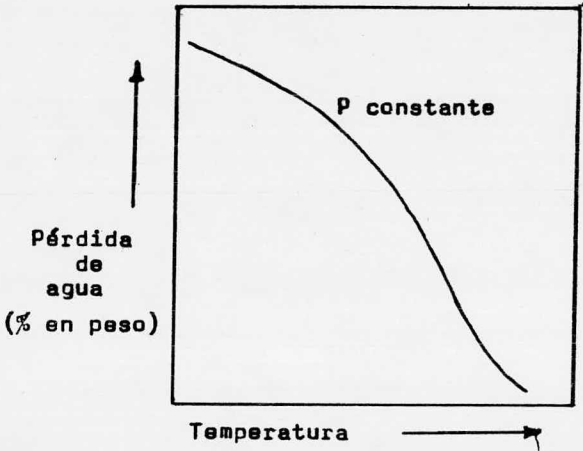
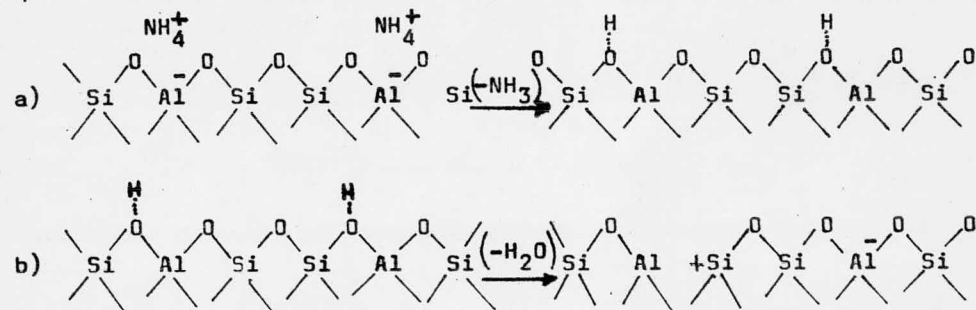


Figura E-1. Esquema de la isobara de deshidratación mostrando la pérdida continua de agua al incrementarse la temperatura. Este tipo de isobara es propio de una estructura zeolítica estable.

carburos y en adsorción, se han llevado a cabo muchos estudios para determinar el carácter de los grupos hidroxilo y su papel en las reacciones catalíticas; además, se ha explorado la interacción de los grupos hidroxilo con las moléculas adsorbidas.

El método usual para formar grupos hidroxilo estructurales en las zeolitas, es por descomposición térmica ó por la deamonatación de la forma amónica adquirida por intercambio. Al controlar el grado de intercambio amoniacal, la concentración de los grupos hidroxilo estructurales en la zeolita "hidrogenada" puede ser controlada; así, por la descomposición térmica se emite el amoníaco y se deja un hidrógeno en el esqueleto como un grupo OH^- . Se ha pensado que se forman inicialmente protones, pero por un rearrreglo posterior, se forman los grupos hidroxilo. La zeolita puede contener un máximo de un radical amonio por cada átomo de aluminio. La carga electrostática permanece neutral y el protón del grupo hidroxilo actúa para balancear la carga. Si después de la deamonatación se provoca un tratamiento térmico, se produce la pérdida de H^+ y de O^{2-} del esqueleto como agua. Este proceso se conoce como deshidroxilación y el producto resultante sólo contiene los cationes originales que no se intercambian. La descomposición se puede representar como:



En un principio, el producto de descomposición de las zeolitas con NH_4 intercambiado, es referido como una zeolita descationizada.

3.- Reacciones de Transformación.- Este grupo de reacciones es el más importante dentro del contexto de las aplicaciones y usos industriales de las zeolitas.

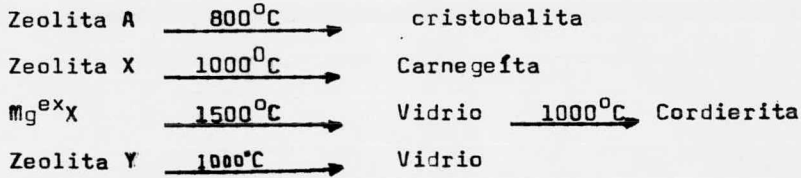
a) Transformaciones hidrotérmicas de las zeolitas. La estabilidad de las zeolitas sintéticas y minerales y sus cambios estructurales cuando se exponen al vapor de agua a elevadas presiones y temperaturas (ó sea, su estabilidad hidrotérmica), son importantes para entender el mecanismo y condiciones de recristalización. A causa de la inestabilidad en el medio hidrotérmico, una zeolita puede transformarse a otra especie cristalina sobre un cierto período de tiempo. Es importante la información sobre la estabilidad al considerar las aplicaciones industriales de las zeolitas como filtros moleculares en adsorción y procesos catalíticos donde puede existir el vapor de agua a temperaturas elevadas.

Ejemplos: la zeolita A es estable por un día a 220°C , pero se convierte después de largos períodos de tiempo a la zeolita P, que posteriormente se transforma a una del tipo analcima; la zeolita X se convierte a una especie del tipo analcima a 240°C , mientras la forma cálcica es estable a 300°C por 14 días.

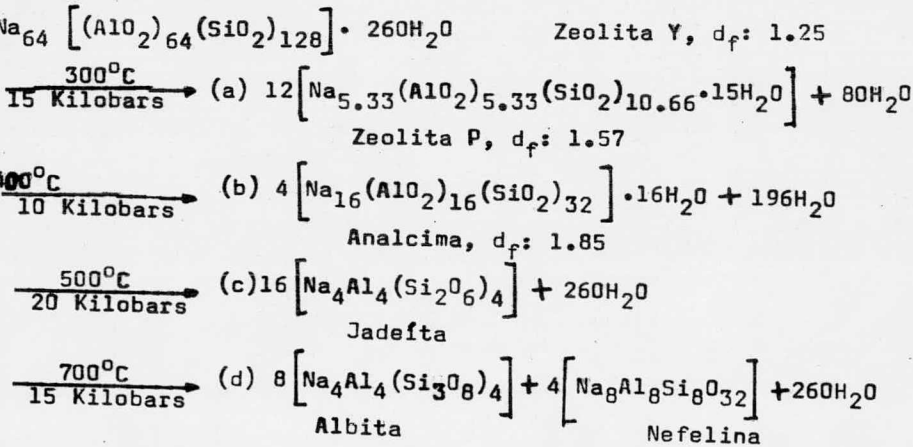
b) Efecto del vapor de agua a elevadas temperaturas sobre las zeolitas. Se ha observado que exponiendo la zeolita A en la forma sódica al vapor a elevadas temperaturas, se provoca una migración catiónica y se hacen variar las características de adsorción. Por otra parte, se han medido los efectos de la zeolita NaA al interaccionar con el vapor de agua en función de los siguientes parámetros: (1) el grado de intercambio catiónico a que se llega en la zeolita; (2) temperatura del vapor de agua; (3) presión parcial del vapor de agua sobre la zeolita y (4) duración del tratamiento.

c) Transformación de las zeolitas deshidratadas. Cuando se calientan las

zeolitas deshidratadas a elevadas temperaturas, la estructura cristalina se quiebra y se transforma a un sólido amorfo el cual recrystaliza a alguna especie n6-zeolítica:



d) Transformación de las zeolitas a altas presiones. A muy altas presiones y temperaturas, las zeolitas se transforman a aluminosilicatos más densos. Esto se ilustra con la bien conocida recrystalización de la analcima a jadefta, un piroxano. La jadefta tiene una estructura tipo cadena con una densidad de 3.3-3.4 g/cc. La transformación de la zeolita Y a jadefta ha sido estudiada con los resultados observados en la Tabla IX. Dependiendo de las condiciones, la zeolita Y se puede transformar a la zeolita P, a una estructura del tipo analcima, a jadefta ó a un feldespato del tipo albita:



Es importante hacer notar que la zeolita Y no se convierte directamente a jadefta, sino que antes cambia a Zeolita P y a tipo analcima.

Transformación de las zeolitas deshidratadas por fases volátiles distintas del agua.

cloruro de amonio. Uno de los primeros métodos para la preparación de la forma hidrogenada de una zeolita, se basa en el tratamiento con vapor de NH_4Cl a 300°C . Cuando la zeolita amónica es subsecuentemente calentada - a vacío y tratada con oxígeno a 350°C , se oxida el catión amónico:



vapor de NH_4Cl se disocia en NH_3 y HCl ; se examina la adsorción de estos compuestos por varias zeolitas. El HCl gaseoso reacciona con algunas zeolitas en la forma catiónica. En varios casos, un cierto grado de intercambio catiónico se ve con el hidrógeno del HCl . En otros, donde la razón inicial sílice/alúmina es menor de 5, la estructura de la zeolita se ve afectada. Esto se atribuye al ataque directo del HCl sobre las uniones Si-O-Al . Por lo tanto, las isotermas de adsorción no son completamente reversibles. Tabla X.

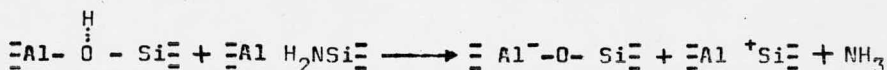
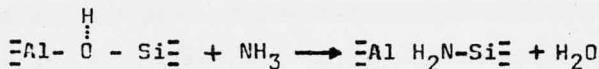
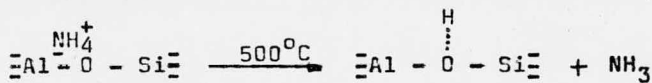
Las zeolitas más estables parecen ser la zeolita Na (mordenita), la zeolita Y y la zeolita L.

La adsorción del NH_3 es reversible, excepto en la forma hidrogenada de la zeolita Y y en la zeolita H. Cierta grado de adsorción química ocurre, debido a la formación del NH_4^+ .

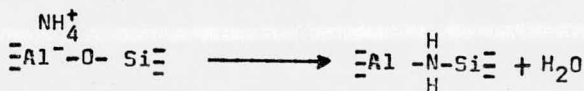
Al adsorberse vapores de NH_4Cl sobre el zeolita H, el equilibrio de adsorción se perturba por la adsorción química del NH_3 por dicha forma hidrogenada.

La reacción con NH_3 . Los grupos hidroxilo de la zeolita Y en forma hidrogenada, HY , son reemplazados por grupos $-\text{NH}_2$ cuando la zeolita se expone a amoníaco a 500°C y 1 atmósfera. Se considera una cantidad equivalente de NH_3 para convertir un 50% de los iones H^+ de la zeolita

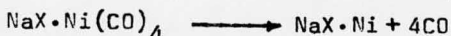
madre a iones amonio. Entonces:



La amido zeolita reaccionó con la forma hidrogenada para formar una molécula de NH_3 por cada tetrahedro de aluminio en la estructura de la zeolita. La formación de la amido-zeolita ocurre en 2 pasos. Sitios fuertemente ácidos (referidos como tipo I) reaccionan con NH_3 para formar iones amonio. La segunda reacción para formar el grupo $-\text{NH}_2$ entonces se verifica:



Compuestos inorgánicos volátiles. Una fase metálica dispersa se produce dentro de la estructura cristalina de la zeolita por descomposición de compuestos inorgánicos volátiles adsorbidos. Un ejemplo típico es la descomposición térmica del tetracarbonil níqueloso, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, que produce una dispersión metálica en los canales de la zeolita, aunque parte emigra a la superficie externa. La formación de la fase metálica dispersa dentro de la zeolita, se representa por las ecuaciones siguientes:



A temperatura ambiente, la zeolita NaX deshidratada, adsorbe .30 cc/g de $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Esto equivale a 32 moléculas de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ por celda unitaria. Al repetirse la operación y descomposición del $\text{Ni}(\text{CO})_4$, los canales de la

zeolita pueden ser llenados con níquel.

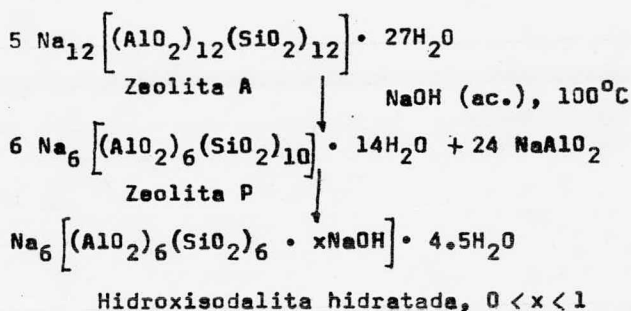
4.- Reacciones en solución.

a) Reacción con ácidos fuertes. Una de las primeras observaciones en las zeolitas minerales es que se descomponen con los ácidos, muchas de ellas con la subsecuente formación de geles. Los silicatos que son descompuestos por tratamiento con ácidos fuertes, se clasifican en cualquiera de los 2 siguientes grupos: aquellos que separan la sílice insoluble sin la formación de la gel y aquellos que forman geles al ser tratados con ácidos fuertes. La regla es que aquellas zeolitas con una razón de silicio/aluminio de 1.5 ó menor, forman la gel, y los que tienen una razón mayor de 1.5, generalmente se descomponen y forman un precipitado de SiO_2 hidroso. La zeolita A es rápidamente descompuesta por el HCl y se forma una gel clara; asimismo sucede con la zeolita X. La zeolita Y con una razón silicio/aluminio mayor de 1.5, se descompone y precipita sílice. Algunas zeolitas como la mordenita, resisten el tratamiento ácido, aunque los cationes pueden ser removidos por ácidos fuertes para producir la forma hidrogenada. La mordenita, la variedad sintética zeolon, además de la erionita, son ejemplos de zeolitas estables en soluciones ácidas y pueden ser convertidas a la forma hidrogenada por intercambio iónico de los cationes metálicos por protones. La desintegración de la estructura zeolítica por un ácido fuerte, se relaciona al número de Al^{3+} en posiciones tetrahédricas en el esqueleto, ya que parecen ser el sitio de ataque, probablemente por hidrólisis.

b) Reacción con bases fuertes. Muchas de las zeolitas sintéticas aunque son estables bajo las particulares condiciones de su síntesis, pueden sufrir conversión a diferentes especies con el tiempo.

La zeolita A cuando se expone a disoluciones diluídas de NaOH ---

er períodos largos de tiempo, se convierte a la fase de la zeolita P.
soluciones más concentradas, se convierte a la hidroxisodalita --
hidratada:



- Defectos de estructura, estabilización, zeolitas superestables.

En un principio, a la deshidratación y posterior descomposición -----
térmica de la zeolita Y con NH_4^+ intercambiado, se le conoció como ---
"descationización". El producto de descomposición consiste de una zeo-
lita cristalina de la cual los cationes son removidos por intercambio
con NH_4^+ seguido de deshidratación y remoción de los iones amonio como
 NH_3 . La estructura cristalina permanece sin cambios estructurales a -
 100°C y solo se observan algunos pequeños cambios a 700°C . Así, el pro-
ceso de descationización consiste de: 1) deamonatación (remoción de --
 NH_4^+ como NH_3) y 2) deshidroxilación, lo que se refiere a la elimina-
ción de grupos hidroxilo como agua. Una zeolita Y descationizada ha --
sido preparada y exhibe condiciones mejoradas de estabilidad térmica e
hidrotérmica. Tal forma se conoce como zeolita superestable y su estruc-
tura se conserva a 1000°C . El procedimiento para preparar esta forma -
de zeolita Y se describe a continuación.

) En la zeolita NaY (Si/Al: 2.45 a 3.0) se practica un intercambio -
iónico con sulfato de amonio a 100°C a un nivel de aproximadamente 80%.



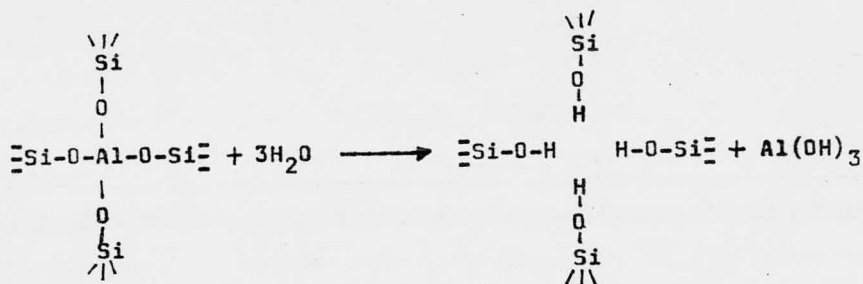
(2) La zeolita resultante que contiene Na^+ residual, es calentada a 540°C por 3 horas y se produce un material zeolítico "descationizado" normal.

(3) Intercambio adicional de NH_4^+ en el producto obtenido del paso (2) a 100°C en solución de sal de amonio, lo que provoca una reducción del contenido de Na_2O residual a 0.1% en peso. El tratamiento de calcinación después del primer paso de intercambio iónico, causa la separación de los iones Na^+ dentro de la estructura a sitios más accesibles para el intercambio con el NH_4^+ .

(4) El paso final es calentar la zeolita después del segundo intercambio a 815°C por espacio de 3 horas. El producto obtenido es estable a 1000°C .

La remoción del ión amonio por descomposición térmica y deshidroxilación, seguido por la conversión a la forma estabilizada, provoca un decremento de la constante de la celda unitaria, el cual es alrededor de 1.25%. Así, la celda unitaria para una forma superestable, mide 24.35 Å, comparada con 24.7 Å para la forma amoniaca intercambiada de la zeolita Y. Se han hecho varias modificaciones al tratamiento estabilizante.

El mecanismo para el proceso de estabilización se basa en la hidrólisis del Al^{3+} de los sitios tetrahédricos del esqueleto, por agua a elevadas temperaturas. Los grupos hidroxilo producidos dentro de los tetrahedros (se forman cuando una zeolita se trata con un ácido fuerte) son removidos durante el procedimiento de calcinación final y se especula que nuevas uniones Si-O-Si se forman. Además se concluye que la pérdida de Al^{3+} de las posiciones tetrahédricas, provocan la reducción de la constante de la celda unitaria. El mecanismo es el siguiente:



Se ha propuesto que la deshidratación y descomposición de las zeolitas con NH_4^+ intercambiado, causa que parte del Al^{3+} del esqueleto se re-coloque en las cavidades β . Durante esta remoción, debido al proceso de deshidroxilación, se presentan defectos estructurales. El subsecuente tratamiento en atmósfera hidrotérmica, puede causar que el SiO_2 tome posiciones en los sitios tetrahédricos vacantes y reconstruya el esqueleto tridimensional. En una de las estructuras superestables con alto contenido de SiO_2 , se sugiere que los sitios dejados por el Al^{3+} son subsecuentemente ocupados por el Si^{4+} , y así, el incremento de la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se atribuye al proceso de recristalización, el cual implica la migración de SiO_2 a las vacantes tetrahédricas creadas por la desaluminización.

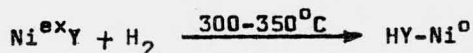
La alta estabilidad a temperaturas elevadas y en condiciones hidrotérmicas de las zeolitas estabilizadas, son importantes, ya que estos materiales se usan como base para la preparación de los catalizadores zeolíticos. Las patentes proporcionan literatura suficiente acerca de las formas estabilizadas de las zeolitas y sus métodos de preparación.

Defectos estructurales. Remoción de cationes por reducción metálica y formación de la dispersión metálica intracristalina.

Los cationes compensadores de carga en una zeolita, se remueven por:

- 1) reemplazo por un catión, como el NH_4^+ , ó
 - 2) por reducción del catión a un estado de valencia cero con un reductor químico, -----
- el cual deja al metal disperso a través de la estructura de la zeo---

ita. Si el reductor es hidrógeno, se tiene:



En este caso, los iones Na^+ en la zeolita Y, son intercambiados por --
níquel, Ni^{2+} . Después de la deshidratación, la zeolita NiY se trata -
con hidrógeno a 350°C , lo que reduce al Ni^{2+} a metal, Ni^0 , y forma una
zeolita HY. La fase metálica dispersa en la estructura, puede difun--
dirse a la superficie del cristal y se aglomera en pequeñas crista---
litas, lo que se evidencia al observar los patrones de difracción de
rayos X.

Varias combinaciones de zeolitas conteniendo fases metálicas
dispersas han sido preparadas por este método. Otros reductores ----
químicos son el CO y el hidrocloreuro de hidracina.

PARTE III

USOS COMERCIALES Y POTENCIALES MAS IMPORTANTES DE LAS ZEOLITAS.

INTERCAMBIO IONICO EN LAS ZEOLITAS.

La propiedad del intercambio catiónico en las zeolitas minerales fué observada desde hace 100 años. La facilidad de tal intercambio en -- las zeolitas y otros minerales, hace que estos materiales sean usa dos en el tratamiento de aguas. Ciertos aluminosilicatos no cristali nos (sintéticos) se usaron primeramente; sin embargo en años más recientes, las resinas orgánicas de intercambio iónico han sido utiliza das con gran efectividad. Las zeolitas cristalinas no han sido em pleadas comercialmente como ablandadores de agua. A causa de su es tructura esquelética tridimensional, la mayoría de las zeolitas no su fre cambios dimensionales apreciables con el intercambio iónico.

El comportamiento al intercambio catiónico en las zeolitas, depende de: (1) la naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño y la car ga del catión; (2) la temperatura; (3) la concentración de la espe cie catiónica en solución; (4) la especie aniónica asociada; (5) el disolvente, (la mayoría de los intercambios son efectuados en solu ciones acuosas, aunque en ocasiones se han usado disolventes orgáni cos); (6) las características estructurales de la zeolita.

La selectividad catiónica en las zeolitas, no sigue las reglas -- típicas que evidencian otros intercambiadores orgánicos e inorgáni cos, dado que la estructura de las zeolitas, tiene detalles únicos -- que provocan tipos especiales de selectividad.

El intercambio catiónico en las zeolitas, provoca alteraciones -- en la estabilidad, en el comportamiento a la adsorción y a la selec tividad, en la actividad catalítica y en otras propiedades.

Ya que muchas de estas propiedades dependen del control del intercambio, se han realizado estudios de los procesos de intercambio iónico en algunas de las zeolitas minerales y sintéticas más importantes, - habiéndose obtenido buena información acerca de los equilibrios observados.

A.- TEORIA DEL INTERCAMBIO IONICO

El proceso de intercambio iónico puede ser representado por la siguiente ecuación química:



Donde z_A, z_B : Cargas de los cationes intercambiantes A y B respectivamente; (z), (s): significan zeolita y solución, respectivamente.

Por otra parte, la fracción equivalente de A en la solución y en la zeolita es:

$$A_s = \frac{\text{Número de equivalentes de A en la solución}}{\text{Equivalentes totales de A y B en la solución}}$$

$$A_z = \frac{\text{Número de equivalentes de A en la zeolita}}{\text{Equivalentes totales de A y B en la zeolita}}$$

De aquí, que: $(A_z B_z = 1)$ y $(A_s B_s = 1)$.

La isoterma de intercambio iónico es una gráfica de A_z como función de A_s a una concentración dada total en la solución en equilibrio y a temperatura constante.

La preferencia de la zeolita por uno de los dos iones, se expresa por el factor de separación α_B^A , definido por:

$$\alpha_B^A = \frac{A_z B_s}{B_z A_s}$$

Si el ión A se prefiere, α_B^A es mayor que 1 (uno). Este factor depende de la concentración total de la solución, de la temperatura y de A_s . Ver la fig. A'-1. Por otra parte, si α_B^A es igual a la unidad, el intercambio es ideal y obedece a la ley de acción de masas. Normalmente, sin embargo, la isoterma se desvía de la línea diagonal

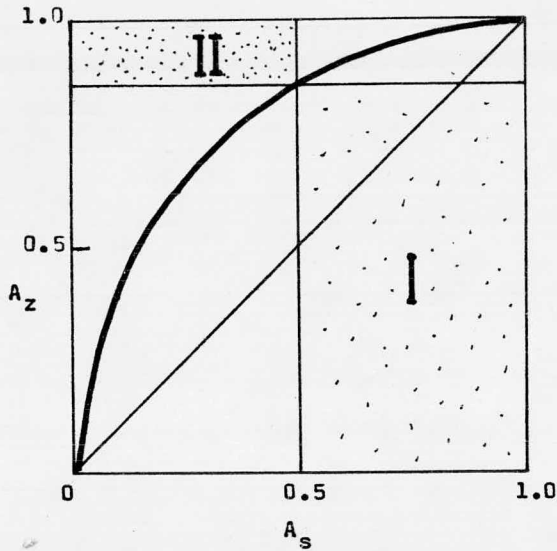


Figura A'-1. Derivación del factor de separación α_B^A para la reacción de intercambio a partir de la isoterma. Como se --- ilustra aquí, α_B^A está dada por la razón del área I/área II:

$$\alpha_B^A = A_z B_s / B_z A_s = I/II.$$

presentada por $\alpha_B^A = 1$, y por lo tanto se muestra selectividad --
 cia uno de los dos iones. En la mayoría de los intercambiadores nó-
 cristalinos, las isotermas terminan en la parte más baja de la esqui-
 izquierda y en la parte más alta de la esquina derecha. En las --
 olitas, sin embargo, existen excepciones debido a la exclusión de -
 s iones entrantes ó al atrapamiento de los cationes en la estruc --
 ra de la zeolita. A esto se le denomina efecto de filtración iónica,
 s decir, los iones entrantes no pueden llegar a los sitios ocupados-
 r los iones propios de la zeolita. Entonces, la isoterma termina en
 n punto donde el grado de intercambio es menor que la unidad.
 s isotermas de intercambio catiónico en las zeolitas, se clasifican
 n cinco tipos; ver la figura A'-2. En la curva a, la zeolita exhibe-
 referencia por el ión A entrante ($\alpha_B^A > 1$), y la isoterma descansa -
 rriba de la diagonal. En la curva c ($\alpha_B^A < 1$), la isoterma descansa-
 bajo de la diagonal. En muchos casos, la selectividad varía con el -
 rado de intercambio, lo que provoca una isoterma sigmoideal, como en-
 a curva b. En la curva d, nó se obtiene el intercambio completo, ---
 ebido a un efecto de filtración iónica. La curva e representa un ---
 aso donde el intercambio provoca dos fases zeolíticas y se produce -
 istéresis.

El coeficiente racional de selectividad, K_B^A , incluye la ---
 carga de los iones z_A y z_B :

$$K_B^A = \frac{z_B z_A}{z_A z_B} \frac{A_z B_s}{B_z A_s}$$

si los iones son de igual valencia ($z_A = z_B$), $K_B^A = (\alpha_B^A)^{z_A}$.

Para iones univalentes, $K_B^A = \alpha_B^A$; si z_A es distinta de z_B entonces:

$$[\alpha_B^A]^{z_A} = K_B^A (A_z / A_s)^{z_A - z_B}$$

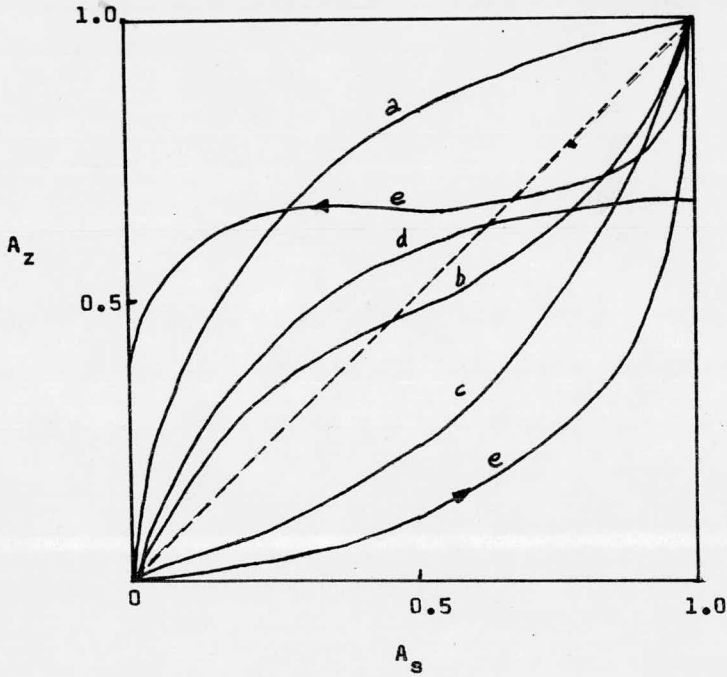


Figura A'-2. Tipos de isothermas de intercambio iónico para la reacción $A_s + B_z \rightleftharpoons A_z + B_s$. Cinco tipos de isothermas son ilustrados: (a) se muestra selectividad total para el catión entrante; (b) el catión entrante primero muestra selectividad pero después se invierte su preferencia; (c) ahora la selectividad total es para el catión saliente; (d) el intercambio no se acompleta, aunque el ión entrante es inicialmente preferido; (e) la histéresis puede resultar de la formación de 2 fases zeolíticas.

El coeficiente de selectividad corregido, K_B^A , incluye a los coeficientes de actividad de los iones en solución y en equilibrio:

$$K_B^A = \frac{z_B \cdot B_s^{z_A}}{z_A \cdot A_s^{z_B}} \left(\gamma_B^{z_A} / \gamma_A^{z_B} \right)$$

en donde γ_B y γ_A son los coeficientes de actividad iónica media de los iones en solución.

La constante de equilibrio termodinámico K_a , se define como:

$$K_a \equiv K_B^A \left(f_A^{z_B}(z) / f_B^{z_A}(z) \right)$$

en donde $f_A(z)$ y $f_B(z)$ son los coeficientes de actividad de A y B en la zeolita.

La mayoría de los investigadores han normalizado las isotermas de intercambio catiónico en los casos donde no se obtiene un intercambio completo debido a la inaccesibilidad de algunos cationes. En este proceso se escoge el máximo límite de intercambio como $x_{\text{máx}} = 1$, donde x es el grado de intercambio observado, y se multiplica cada punto de la isoterma de intercambio por un factor de normalización f_N , tal que $f_N = 1/x_{\text{máx}}$. Una vez normalizada la isoterma, se obtiene la constante de equilibrio y la energía libre del intercambio; sin embargo, publicaciones recientes muestran que estos valores de energía libre son controvertibles.

Capacidad de intercambio en las zeolitas. En varias zeolitas minerales y sintéticas se ha estudiado con detalle el fenómeno del intercambio iónico: en la analcima, en la cabacita, en la filipsita, en la clinoptilotita, en las zeolitas A, X, Y, T, P y KF. En general, se puede decir que las variaciones en estructura, sitios catiónicos, población catiónica y su distribución, producen variaciones considerables en el comportamiento del intercambio iónico.

La capacidad del intercambio depende básicamente de la composi-

ción química. A una mayor capacidad de intercambio, corresponde una razón sílice-alúmina baja; ver tabla XI.

B.- CONCEPTOS DE LA CINÉTICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO Y DE LA DIFUSIÓN IÓNICA.

Las operaciones de intercambio iónico, son esencialmente reacciones químicas entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual la solución hace contacto. Las técnicas usadas en la industria para llevar a cabo estas reacciones se asemejan tanto a las técnicas en adsorción, que para la mayoría de los propósitos en ingeniería, el intercambio iónico puede ser simplemente considerado -- como un caso especial de adsorción.

La rapidez del intercambio iónico, depende, como la adsorción ordinaria, de las velocidades de los siguientes procesos individuales: (1) difusión de los iones del seno del líquido a la superficie externa de una partícula de material intercambiante; (2) difusión de los iones a través del sólido al sitio de intercambio; (3) intercambio de los iones; (4) difusión de los iones intercambiados a la superficie del sólido y (5) difusión de los iones de la superficie del sólido al seno del líquido.

En las zeolitas cristalinas, el intercambio iónico es controlado por la difusión del ión dentro de la estructura cristalina. Ha sido demostrado que para partículas esféricas, se sigue la siguiente relación en la parte inicial del intercambio:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{q_0}{q_0 - q_\infty} \cdot \frac{2s}{V} \sqrt{\frac{Dit}{\pi}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dit}{\pi}} \frac{q_0}{q_0 - q_\infty}$$

en donde Q_t y Q_∞ son las cantidades intercambiadas al tiempo t y en el equilibrio, respectivamente; Q_0 es la concentración del ión a intercambiar (con el de la zeolita) inicialmente presente, S , V y r representan el área, el volúmen y el radio de las partículas de intercambio.

Para las zeolitas el coeficiente de difusión efectivo ó aparente, D^i , tiene un valor que varía de 10^{-8} a 10^{-13} cm^2/seg .

La ecuación de Arrhenius se usa para determinar la energía de activación E : $D^i = D_0 \exp(-E/RT)$.

El valor D^i se obtiene de una gráfica de Q_t/Q_∞ vs \sqrt{t} , usando la pendiente de la porción inicial de la curva.

Autodifusión en disolventes nó acuosos. Se observa experimentalmente que no ocurren intercambios apreciables de sodio, Na^+ , por iones alcalinotérreos en la zeolita A cuando se emplean disolventes nó acuosos, por ejemplo, metanol ó etanol. Similarmente, la autodifusión de los iones divalentes es menor. En la tabla XII, se observan los valores de autodifusión de algunos cationes en la mordenita.

Se observa que el uso de un disolvente nó acuoso tiene un efecto mínimo en la autodifusión del ión sodio en la zeolita A. En las zeolitas X y Y, las velocidades de autodifusión de los cationes alcalinotérreos se reducen considerablemente en disolventes nó acu^os, y la energía de activación para la difusión se incrementa al aumentar el tamaño de las moléculas del disolvente.

C.- FENOMENO DE FILTRACION CATIONICA EN LAS ZEOLITAS.

La filtración total ó parcial de las zeolitas hacia ciertos cationes, se atribuye a uno ó más de estos tres posibles mecanismos:

(1) el catión puede ser muy grande para entrar a los pequeños canales

y cavidades dentro de la estructura zeolítica, ó en algunos casos, - el catión intercambiable es "encerrado" durante la síntesis y no --- puede ser reemplazado; (2) la distribución de la carga en la estruc- tura de la zeolita puede ser desfavorable para el catión; (3) la --- naturaleza del disolvente, ya que en ocasiones es necesario cambiarlo para que los cationes puedan difundirse a través de las aberturas -- zeolíticas.

D.- INTERCAMBIO CATIONICO EN DISOLVENTES NO ACUOSOS.

Para determinar el equilibrio en el intercambio usando disolventes - no acuosos, la zeolita debe estar deshidratada. Si la molécula del - disolvente es demasiado grande para entrar a los canales de la zeo - lita deshidratada, el intercambio puede no suceder. En la forma potá sica de la zeolita A, la cual no adsorbe etanol, sin embargo el inter cambio del ión sodio por el ión potasio puede efectuarse en la solu - ción de etanol. La forma potásica de la zeolita A intercambia el --- potasio por el sodio de la solución de etanol tan rápidamente como - lo hace en el agua. Se concluye que el etanol es adsorbido en los -- cristales al efectuarse el intercambio del ión sodio, y la zeolita A en la forma sódica sí adsorbe al etanol. Algunos datos del inter --- cambio de iones univalentes en distintas formas de las zeolitas A y X se observan en la tabla XIII; los disolventes usados son el agua y el etanol.

E.- PRINCIPALES APLICACIONES DEL INTERCAMBIO IÓNICO EN ZEOLITAS

El intercambio iónico en las zeolitas es básico para la preparación de catalizadores; asimismo, se intercambian sus cationes por aquellos que son nocivos al hombre y al medio ambiente que lo rodea.

Tratamiento de desechos radioactivos. A causa de su gran capacidad de intercambio iónico (zeolon en la forma sódica, clinoptilotita, etc.) y su estabilidad química en presencia de altos niveles de radiación, ciertas zeolitas son ideales para procesos que involucran la recuperación y almacenaje de elementos radioactivos (cesio, estroncio) -- por intercambio iónico selectivo.

Remoción del amoníaco de aguas de deshecho. La remoción del amoníaco como iones amonio de las aguas de deshecho municipales, agrícolas e industriales, se hace cada vez más necesario. Las concentraciones --- altas de amoníaco en el agua, son tóxicas a la vida acuática y al --- medio ambiente animal en general. En ciertas ciudades de Estados --- Unidos de Norteamérica , las aguas de deshecho municipales contienen hasta 30 mg. por litro. Para volver a usarlas, el nivel de amoníaco - debe ser menor de 0.5 mg. por litro. Se ha demostrado que la clinop--- tilotita tiene gran selectividad por el amoníaco sobre los cationes - de sodio, calcio y magnesio, pero nó es selectiva en presencia de --- iones potasio. Posteriormente se observa que la zeolita F es más ---- selectiva que la clinoptilotita en la remoción del ión amonio. La --- tabla XIV compara las selectividades, $\alpha_B^{NH_4^+}$, donde B son los otros -- iones competidores. Además, la zeolita F tiene mayor capacidad de --- intercambio que la clinoptilotita .

ADSORCIÓN CON CRISTALES DESHIDRATADOS DE ZEOLITAS.

El término "filtro molecular" es enteramente apropiado si uno considera la superficie exterior del cristal como el "filtro"; sólo moléculas de un tamaño y contorno específicos pueden difundirse a través de la superficie del cristal hacia los espacios y canales intracristalinos.

Por otra parte, la adsorción de gases y vapores por zeolitas sólidas, no es un fenómeno tan complejo como cuando se realiza sobre sólidos amorfos menos definidos. Esto se debe a la regularidad en el sistema interno de poros en las zeolitas, lo que provoca una isoterma de tipo I en la clasificación de Brunauer-Emmett-Teller ó isoterma de tipo Langmuir.

Se han hecho muchos intentos para calcular las áreas de adsorción a partir de la estructura cristalina conocida y comparar esos valores con los datos de adsorción determinados experimentalmente. Desafortunadamente, la comparación ha dado resultados pobres. Sin embargo, la regla de llenado de poros descrita anteriormente, - da resultados aceptables.

En las zeolitas, los microporos son de unos cuantos diámetros moleculares, y la interacción de los campos eléctricos de las paredes de los canales provocan isotermas de adsorción planas. Estas isotermas se caracterizan por una sección horizontal larga conforme la presión de equilibrio del gas ó vapor (estrictamente hablando, del vapor) se acerca a la presión de saturación. En las zeolitas - cristalinas, las isotermas de adsorción no exhiben histéresis, como sucede en las isotermas de otros sólidos microporosos no-cristalinos. La adsorción y la desorción son completamente reversibles, de modo que el trazo de la isoterma de desorción sigue el de la adsorción.

Con el fin de utilizar las características de adsorción de las zeolitas en procesos de separación, los filtros moleculares comerciales son preparados como aglomerados en forma de barritas ó bolitas, conteniendo un alto porcentaje de la zeolita cristalina junto con la cantidad necesaria de un aglomerante inerte. La formación de los aglomerados produce macroporos en el material, lo cual puede causar algo de condensación capilar a altas concentraciones de adsorbato, esto es, cuando la razón de la presión de equilibrio a la presión de saturación se aproxima a la unidad. En los filtros moleculares como adsorbentes comerciales, los macroporos contribuyen como caminos de difusión, sin embargo, la mayor parte de la capacidad de adsorción reside en los espacios intracristalinos; la superficie externa del cristal es aproximadamente el 1% de la superficie total. Las zeolitas son adsorbentes selectivos de alta capacidad por dos razones:

- 1.- Separan moléculas en base de su tamaño y configuración, comparados con el tamaño y geometría de las aberturas principales de la estructura zeolítica. En esta consideración simplista, los átomos de la molécula y los átomos de oxígeno del esqueleto de la zeolita, son tratados como esferas pesadas.
- 2.- Las zeolitas adsorben moléculas, en particular aquéllas con un momento dipolo permanente, con una selectividad no encontrada en otros adsorbentes.

1.- EQUILIBRIO EN LA ADSORCION DE GASES Y VAPORES EN ZEOLITAS DESHIDRATADAS.

La cantidad de gas ó vapor que es adsorbido por una zeolita cristalina deshidratada, depende de la presión de equilibrio, p , de la temperatura, t , de la naturaleza del gas ó vapor y de la naturaleza de los microporos en el cristal.

Esto puede expresarse como $x = f(p)_t$. A una temperatura dada, las medidas experimentales de la cantidad de gas ó vapor que se adsorbe, x , se hacen a la presión de equilibrio, p . La gráfica de x como función de p , da la isoterma de adsorción experimental. Incrementando la temperatura del sistema gas-sólido a una presión constante, se disminuye la cantidad de x adsorbida.

Una gráfica de x contra t a presión constante, se conoce como la isobara de adsorción experimental, $x = f(t)_p$.

Un tercer método para representar los datos experimentales de adsorción, es por el uso de la isóstera, la cual es una gráfica de p como función de t a x constante, esto es, $p = f(t)_x$. Fig. A'-3.

El proceso de adsorción involucra un decremento en la energía libre, y el cambio en entalpia también debe ser negativo, ya que el cambio en entropía es negativo, por lo tanto, el proceso de adsorción es exotérmico.

Dado que los adsorbentes comerciales contienen un aglomerante, los datos de adsorción para materiales comerciales varían ligeramente de los datos obtenidos para cristales puros. Las zeolitas que constituyen el grupo de adsorbentes usados comercialmente, son básicamente los siguientes: zeolitas A, X, Y, omega, T, L, y mordenita.

B.- APLICACION DE LA ECUACION DE LANGMUIR EN LA ADSORCION CON ZEOLITAS.

Se han hecho varios intentos para derivar una ecuación normal de adsorción que se aplique a la fase adsorbida en las zeolitas sobre todas las condiciones. Aunque varias de las ecuaciones existentes (isoterma de Volmer, BET, etc.) tienen algún grado de aplicabili--

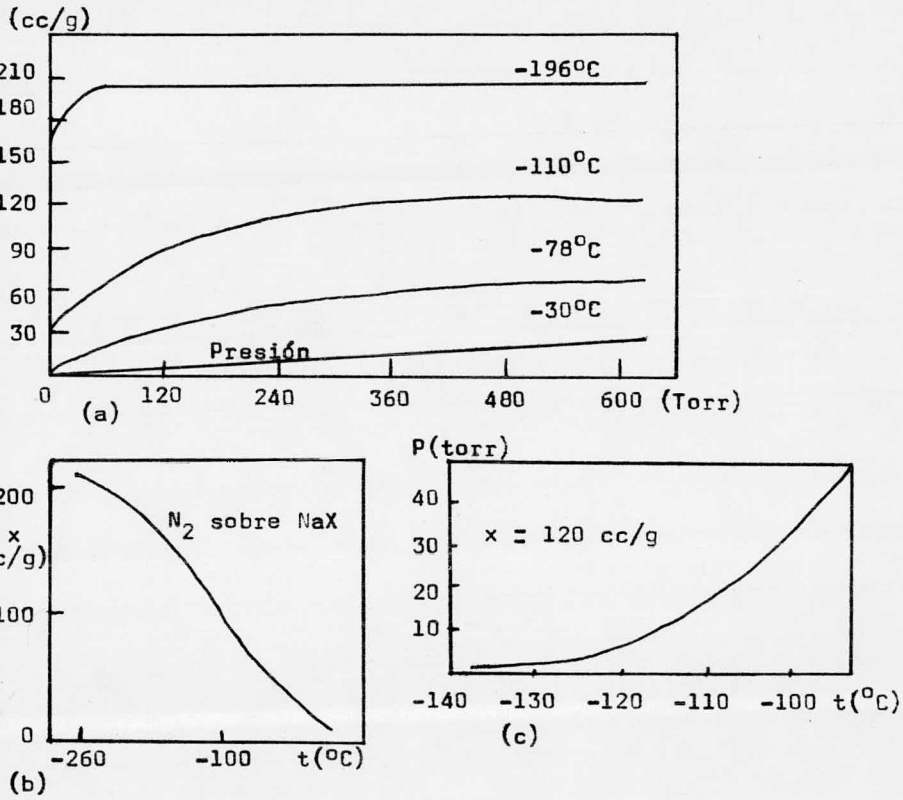


Figura A'-3. (a) Isothermas de adsorción de nitrógeno sobre la zeolita X. (b) Isobara de adsorción. (c) Isostera.

ad, no existe una ecuación universal de adsorción. La ecuación de Langmuir se aplica originalmente a la adsorción de una capa única sobre una superficie abierta; la interpretación clásica de la isoterma del tipo I se basa en este modelo. Ya que las zeolitas exhiben la isoterma del tipo I, la ecuación de Langmuir ha sido aplicada con algún grado de éxito. Contrariamente a la interpretación usual de la isoterma del tipo I, el punto de quiebre en la isoterma corresponde al llenado de los microporos y no a la formación de una capa única de adsorbato. La ecuación de Langmuir está dada como sigue:

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{Bp}{1+Bp} .$$

El modelo de Langmuir asume que el potencial de adsorción es uniforme, esto es, no existe heterogeneidad energética. Esto no se cumple en la mayoría de los casos de adsorción con zeolitas. En la ecuación anterior, la cantidad adsorbida en el sólido es dada por x cuando la presión es p . El coeficiente B es constante a temperatura constante. La capacidad, x_m en el caso de las zeolitas, el punto correspondiente al llenado de los microporos, está dado por x_m . A presiones muy bajas, donde el último término, Bp , puede ser despreciado en comparación a la unidad, se simplifica la ecuación: $x = x_m Bp$. Esto significa que la adsorción es proporcional a la presión y la isoterma es una línea recta que pasa a través del origen. A presiones elevadas, el valor de Bp es muy grande comparado a la unidad y la ecuación se reduce a: $x = x_m$.

El trazo de la isoterma se eleva marcadamente y llega a ser horizontal a presiones altas. La ecuación de Langmuir se reescribe

la forma:

$$\frac{p}{x} = \frac{1}{x_m B} + \frac{p}{x_m}$$

valor de p/x puesto en una gráfica con p , produce una línea recta

con una pendiente $1/x_m$. También se puede trazar la gráfica del coeficiente de Langmuir, B, con la adsorción, expresada por θ :

$B = \theta/p(1-\theta)$, y una gráfica de $\log B$ con θ , da una línea recta, ya que si la isoterma de Langmuir se aplica, B no varía con el nivel de adsorción. La clásica ecuación BET aunque se usa para evaluar áreas en muchos sistemas adsorbente-adsorbato, no se aplica a las zeolitas porque esta ecuación fue desarrollada para adsorción de capas multimoleculares. Para una capa única ó monomolecular, como se considera en las zeolitas, se reduce a la aplicación de la ecuación de Langmuir.

C.- EL EFECTO DE FILTRACION MOLECULAR.

La filtración molecular en zeolitas deshidratadas, es causado por las diferencias en la talla y/o contorno entre las aberturas del cristal y la molécula de adsorbato. El tamaño y el contorno de las aberturas pueden cambiar durante la deshidratación debido a la distorsión en el esqueleto por la migración catiónica. En algunos casos las aberturas son circulares (zeolitas A y L) y en otros, elípticas (cabacita). Con el fin de correlacionar la abertura cristalográfica ó el tamaño de poro de una zeolita con las dimensiones de especies químicas que actúan como adsorbato, Kington y McLeod han utilizado el diámetro de colisión ó diámetro cinético que se define como la distancia intermolecular de la más cercana aproximación de 2 moléculas que chocan. La filtración molecular depende básicamente de la

Distorsión en el esqueleto.

Existen básicamente 4 métodos para variar la filtración molecular en las zeolitas:

1.- Efecto del intercambio iónico.- Al cambiar el catión en una zeolita, se varía el tamaño de poro; así, en la zeolita A, un ión divalente (calcio, por ejemplo) abre el poro a su máximo, mientras que un ión univalente, lo disminuye.

2.- PreadSORCIÓN de las moléculas polares: agua ó amoníaco.- Si pequeñas cantidades de agua ó amoníaco son preadsorbidas en una zeolita deshidratada, la adsorción de un segundo adsorbato, tal como el oxígeno, es drásticamente reducida. Se supone que la interacción entre el catión de la zeolita y el momento dipolo del amoníaco ó del agua, produce un bloque de difusión en los canales.

3.- Cerramiento de poros.- Esta técnica reduce el tamaño de poro efectivo para moléculas de tamaño crítico. Por ejemplo, la zeolita NaA en contacto con vapor a 550°C por 25 minutos, elimina la coadsorción de cierto refrigerante, y entonces, puede usarse esta zeolita para el secado del refrigerante.

4.- Descationización.- Aquí, básicamente se alteran los campos eléctricos, y consecuentemente se reduce cualquier interacción con moléculas que posean un momento dipolo permanente.

D.- PRINCIPALES APLICACIONES DE LA ADSORCION CON ZEOLITAS.

Las industrias de procesos deben en gran parte su desarrollo en los últimos años al advenimiento de las zeolitas, sin las cuales no es posible efectuar muchas de las precisas operaciones de separación de componentes que se llevan a cabo. La adsorción física es un fenómeno por el cual las moléculas de una fase fluida se concentran espontáneamente en una superficie sólida sin cambiar químicamente.

La primera separación de mezclas gaseosas y líquidas utilizando zeolitas cristalinas, fué lograda por Barrer en 1945, quien demostró - al usar tres tipos de zeolitas minerales, que era posible la separación de gases, líquidos y vapores. Sus resultados se basaron en la separación de moléculas no mayores que las de los hidrocarburos parafínicos normales, ya que no se contaba con especies zeolíticas de mayor diámetro de poro.

Los "filtros moleculares" comerciales utilizados como adsorbentes, incluyen a las estructuras del tipo A, X y mordenita, básicamente. El efecto filtrante puede ser parcial ó total.

Por razones económicas, la mayoría de las separaciones por adsorción, requieren la regeneración del adsorbente una vez que se ha saturado del adsorbato. Desde un punto de vista práctico, las partículas adsorbentes podrán ser incorporadas en la mezcla fluida y posteriormente filtradas; para la mayoría de las aplicaciones, sin embargo, las separaciones son llevadas a cabo en una cama ó lecho fijo de partículas zeolíticas aglomeradas.

La zeolita cristalina se mezcla durante su proceso de elaboración para fines comerciales con una arcilla inerte, que actúa como aglomerante y posteriormente se producen las pequeñas barras ó esferas que son las que forman la cama. Este tipo de sistema con lecho fijo de partículas, se opera de una manera discontinua, generalmente usando --

los ó más camas. Mientras una cama se usa para la parte de adsorción en un ciclo, la otra se regenera. La configuración de los cilindros que contienen las camas es generalmente vertical, y el flujo a través de los mismos puede ser hacia arriba ó hacia abajo.

En la tabla XV se observa una lista parcial de algunas separaciones a nivel comercial que se han logrado utilizando zeolitas.

PRINCIPALES SEPARACIONES A NIVEL INDUSTRIAL.

Filtración molecular del agua, del dióxido de carbono y de otras sustancias.- Todas las zeolitas poseen una alta afinidad por el agua y otras moléculas polares, y pueden en general ser usadas comercialmente para remover el agua de gases y líquidos y para secado en general. Obviamente se deben de evitar durante el secado las coadsorciones de sustancias indeseables por medio de la selección adecuada del filtro molecular.

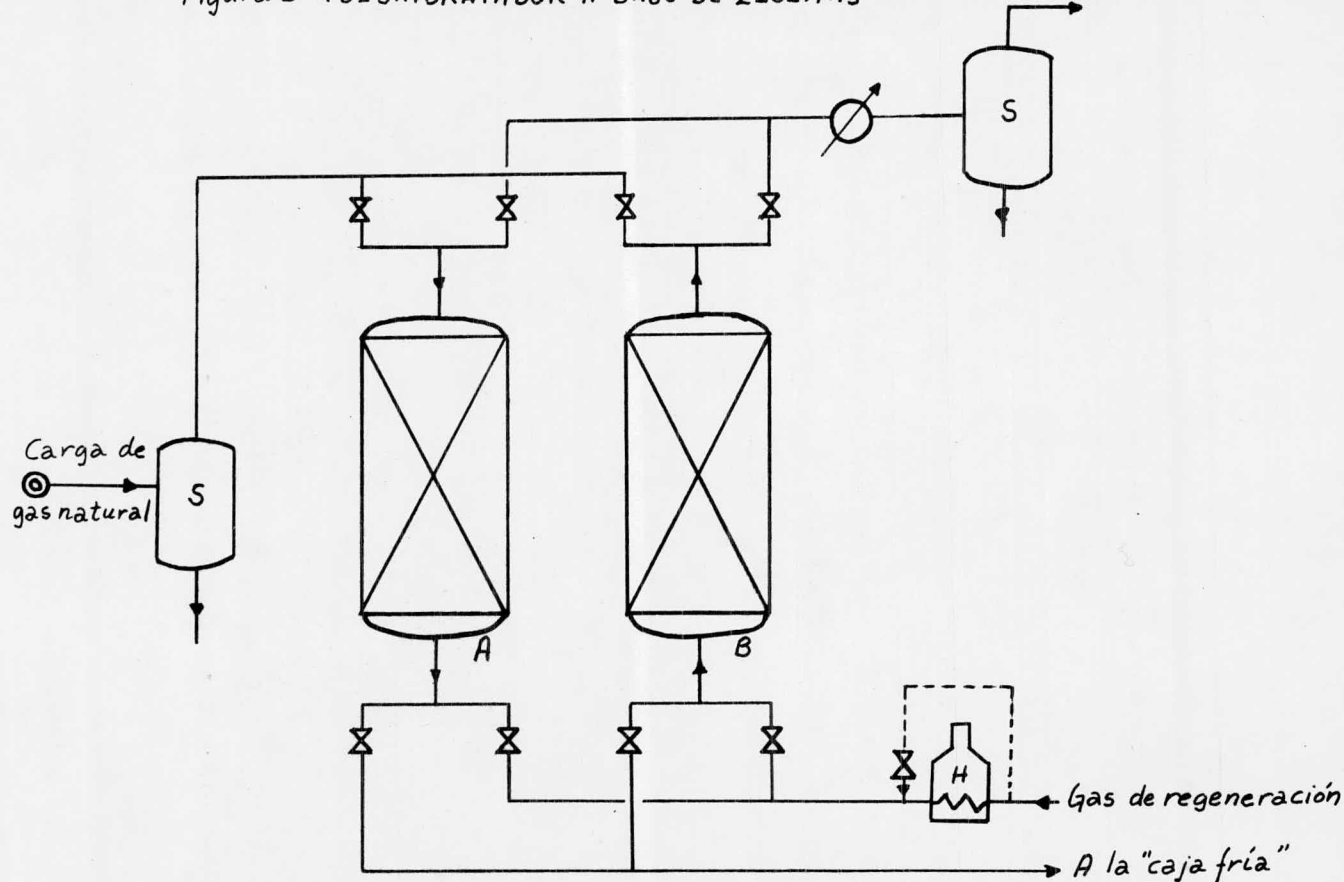
1.- Deshidratación. Las primeras aplicaciones industriales de los filtros moleculares, fueron las relativas a la deshidratación de gases: gas natural y aire. Por su alta selectividad de adsorción y su eficaz capacidad a bajas presiones parciales de agua, los filtros moleculares resultan ideales para la remoción del agua en operaciones de extracción criogénica del aire para obtener oxígeno, nitrógeno y gases raros. El diseño de procesos para la deshidratación a base de filtros moleculares, se adapta fácilmente a los sistemas ya existentes de sílica-gel y de alúmina activada.

Una aplicación interesante, en cierto modo específica, pero que demuestra las singulares ventajas de los filtros moleculares como deshidratadores, es la remoción de agua de corrientes de gas natural que contienen altos porcentajes de gases ácidos (por ejemplo: ácido -

sulfhídrico y dióxido de carbono); a diferencia de otros adsorbentes- que se degradan rápidamente en ambientes muy ácidos, los filtros mole- culares resistentes al ácido (desarrollados exprofeso), mantienen su- aptitud deshidratadora por largos lapsos de operación. Los filtros -- moleculares resistentes al medio ácido, se usan también para deshi -- dratar corrientes de gases industriales y de refinerías que contienen componentes corrosivos, como el cloro, el dióxido de azufre, el ácido clorhídrico, etc.

En la figura D'-1 se muestra un deshidratador típico a base de zeolitas. Después de la separación de los sólidos y líquidos de arrastre, - el gas de entrada pasa a través de una torre que contiene al adsor -- bente; cuando éste se acerca al punto de saturación, la corriente de- entrada se desvía hacia otra torre, mientras la primera se regenera - con gas seco y caliente a contraflujo de la corriente que se estuvo - secando. Después de salir de la torre, el gas caliente y húmedo de -- regeneración se enfría, gran parte del agua se condensa, se separa y se remueve del sistema. El gas de regeneración, seguidamente se -- mezcla con el gas húmedo de entrada que pasa a la torre adsorbente -- (operación de ciclo cerrado), ó se devuelve a una línea de distribu-- ción de más baja presión, (operación de ciclo abierto); una vez rege- nerada la torre, se enfría mediante flujo de gas seco y frío para --- ponerse después nuevamente en operación.

Los filtros moleculares también encuentran amplias aplicaciones en -- la deshidratación de corrientes en fase líquida. Se han desarro---- llado procesos continuos e intermitentes para deshidratar gran --- variedad de hidrocarburos y productos químicos líquidos, incluyendo - materias primas para alquilación e isomerización, condensados -----



A y B: Torres de Adsorción; S: Separadores; H: Horno

del gas natural, aceite, disolventes, alcoholes y aromáticos entre otros. El proceso es esencialmente igual al de deshidratación en fase gaseosa, excepción hecha de las etapas de drenado y llenado.

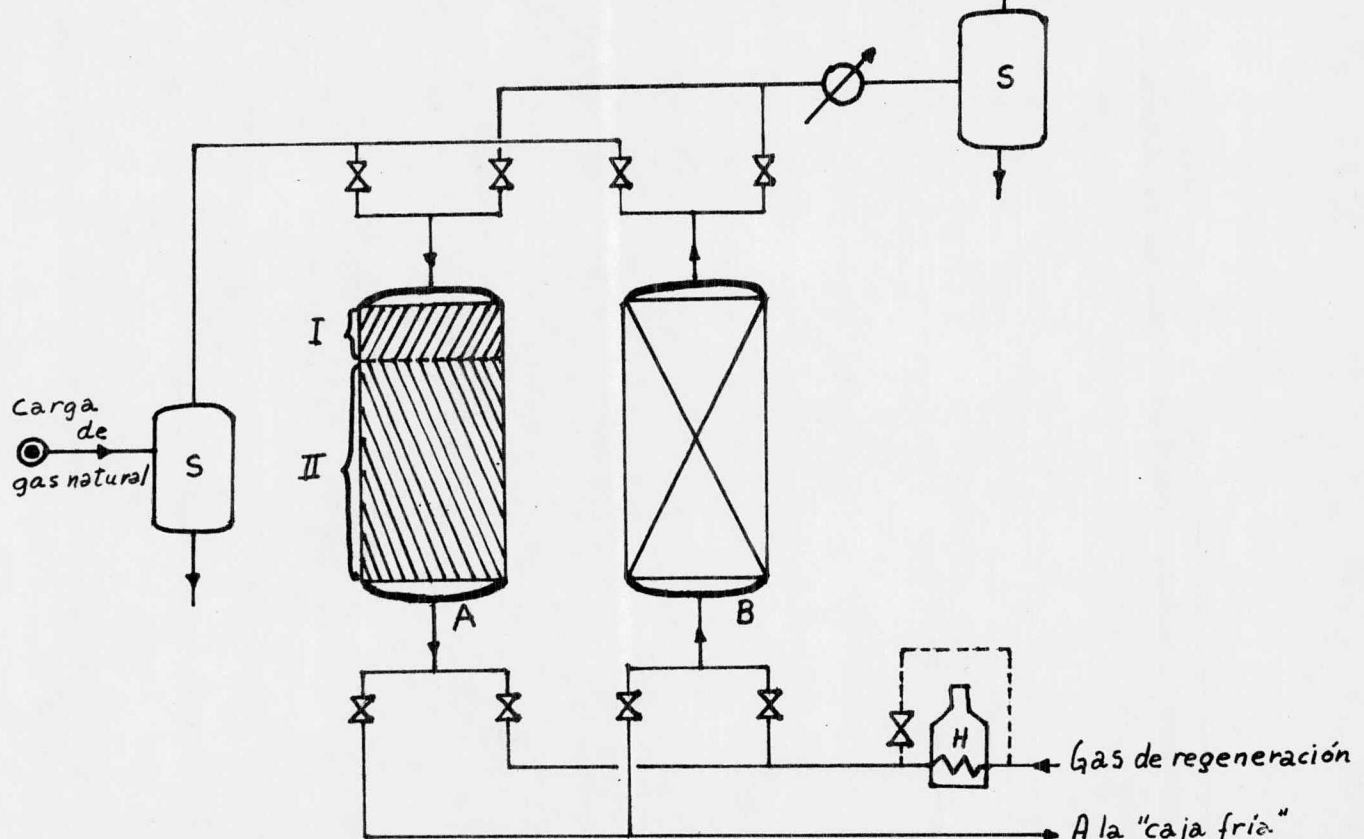
2.- Deshidratación y remoción del dióxido de carbono simultáneamente.-

a.- Plantas de separación de los componentes del aire.- La singular aptitud adsorbente de los filtros moleculares, se ha aprovechado para remover simultáneamente el agua y el dióxido de carbono, eliminándose así la necesidad de instalar sistemas de purificación complejos y menos eficientes. Usando sistemas de filtros moleculares debidamente diseñados, se han logrado en los productos gaseosos, niveles de menos de 1 parte por millón de agua y dióxido de carbono. Hoy existen alrededor de 30 unidades de este tipo que operan en todo el mundo en plantas de separación de los componentes del aire. Fig. D'-2.

b.- Plantas de licuefacción de gas natural.- Estas plantas también usan como purificadores de entrada, los filtros moleculares. En esta aplicación, igualmente, las unidades de filtros moleculares son para la remoción simultánea de agua y dióxido de carbono. Este último en estado libre, se torna sólido a -109°F , es apenas ligeramente soluble en metano líquido y debe ser removido drásticamente para evitar problemas de cristalización y taponamiento.

El proceso requiere, esencialmente, del mismo equipo y de la misma operación de un deshidratador corriente a base de filtros moleculares. El gas de entrada fluye hacia abajo por una torre llena de filtros moleculares; el agua se remueve en la sección de entrada y el dióxido de carbono en la parte restante de la torre. El gas natural que sale de la torre contiene de 1 a 50 ppm de dióxido de carbono en volúmen y menos de 1 ppm de agua en volúmen. Las torres adsorbedoras se diseñan para ciclos de operación muy cortos (2 horas

Figura D-2. DESORCIÓN Y RENOVACIÓN DE CO₂



I: zona de adsorción de agua; II: zona de adsorción de CO₂; A y B: unidades de Adsorción;
S: separadores; H: horno

menos), y tienen válvulas automáticas de cambio.

El gas de regeneración pasa por un calentador y entra en la torre a regenerar en flujo ascendente para desadsorber (remover) el agua y el dióxido de carbono. El gas que sale, pasa por una combinación de enfriador y separador de agua y luego va nuevamente al gasoducto. Después de suficiente calentamiento y desadsorción, el calentador de gas de entrada se bloquea, enfriándose el lecho zeolítico para el siguiente ciclo.

3.- Remoción de sulfuros y mercaptanos en corrientes de hidrocarburos.

La gran selectividad a la adsorción mostrada por las zeolitas hacia los compuestos de azufre como el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos, se utiliza en la remoción de este tipo de compuestos en corrientes de hidrocarburos. La remoción de los compuestos de azufre en ciertas operaciones catalíticas en las refinerías, se hace necesaria con el fin de proteger a los catalizadores, los cuales son sensibles a dichos compuestos.

DIVERSOS TIPOS DE FILTROS MOLECULARES Y SUS APLICACIONES.

1.- Zeolita 3A. Esta zeolita se usa para la deshidratación de corrientes de hidrocarburos no saturados, como son los gases de descomposición térmica en las refinerías. El tamaño de poro efectivo de esta zeolita provoca la exclusión de todos los hidrocarburos, incluyendo al etileno y otras olefinas. Es excelente para el secado de líquidos polares (como el etanol) los cuales no son coadsorbidos.

2.- Zeolita 4A. Se utiliza para el secado de ciertos refrigerantes (R-12, R-22, etc.) debido a que la talla molecular de los refrigerantes evita su coadsorción. También, a causa de que excluye a las moléculas de hidrocarburos de la talla del propano y mayores, esta zeolita

ca se usa en la prepurificación del gas natural. Antes de la licue--
facción, las impurezas en el gas natural, como el agua y el dióxido--
de carbono, deben ser removidas, y debido a la alta selectividad ---
mostrada a estas sustancias, se usa eficientemente.

3.- Zeolita 5A. Se utiliza para la separación y recuperación de hidro--
carburos parafínicos normales de la gasolina y del queroseno. Las molé--
culas mayores, como los isómeros parafínicos y los hidrocarburos --
cíclicos, son excluidos. Los hidrocarburos parafínicos normales se --
utilizan en la manufactura de detergentes biodegradables, para aumen--
tar el octanaje de las gasolinas y más recientemente, son requeridos--
como materiales básicos para la preparación de proteínas sintéticas.
Un tipo de proceso se basa en la adsorción en fase vapor utilizando--
un ciclo de desorción por presiones. Esta separación se ilustra en la
fig. D'-3, donde se muestra un sistema de doble cama: una cama está -
adsorbiendo mientras la otra se está desorbiendo ó regenerando y el -
producto, separándose.

4.- Zeolitas NaX y CaX. Sirven para separar mezclas de moléculas ---
grandes cuando éstas son pasadas a través de columnas con camas de --
ambas zeolitas. Los resultados se ven en la tabla XVI.

La zeolita NaX muestra un efecto de filtración molecular en un ---
sistema en fase líquida: cuando se pasa a través de una columna de --
esta zeolita, a temperatura ambiente una mezcla de compuestos fluoro--
carbonados, éstos son claramente separados de un compuesto nitroge---
nado que llevaba la mezcla como impureza.

CICLOS DE LOS PROCESOS DE ADSORCION.

Los ciclos básicos en los procesos de adsorción que utilizan camas --
fijas de zeolitas (aglutinadas con un inerte para su uso comercial) se
clasifican convenientemente en 4 tipos.

Estos ciclos difieren fundamentalmente en el paso de desor--

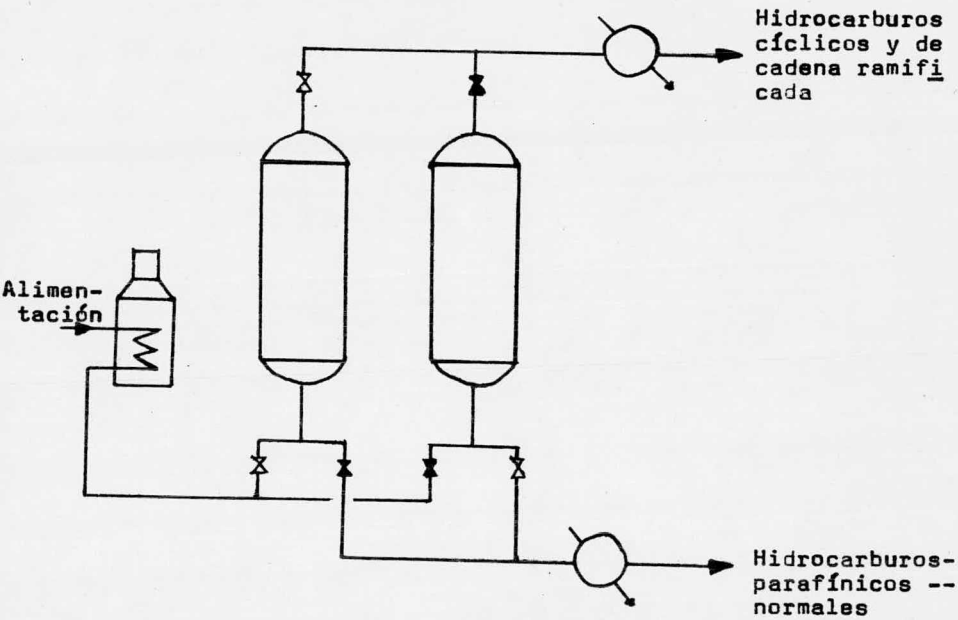


Figura D'-3. Proceso de ciclo a presión aplicado a la separación de hidrocarburos en fase vapor. La cama adsorbente de la izquierda -- está en el paso de adsorción. Las parafinas normales son selectivamente adsorbidas por la zeolita CaA, y los isómeros y cíclicos pasan a través del adsorbedor. La cama adsorbente de la derecha está en el paso de desorción; los hidrocarburos normales son desorbidos y recuperados.

ción del proceso. Generalmente, la parte de la adsorción de cualquier proceso se verifica rápidamente y con un alto grado de eficiencia.

Los ciclos son:

1.- Ciclo térmico.- Como se muestra esquemáticamente en la fig. D'-4, este ciclo emplea diferentes niveles de temperatura para la adsorción (la temperatura menor) y para la desorción (la temperatura mayor) y - consecuentemente opera entre 2 isoterms. La cantidad adsorbida en -- cada ciclo, es la diferencia en la carga a las dos diferentes tempe-- raturas. Este ciclo permite altas cargas de adsorbato, pero es nece-- sario un paso de enfriamiento para reducir la temperatura de la cama. El calor es transferido a la cama por 2 métodos: (1) calentamiento -- directo, en el cual los gases son pasados a través de la cama adsor-- bente y el adsorbato es simultáneamente removido de la cama; (2) calen-- tamiento indirecto, en el cual el fluido que transfiere calor lo hace a través de serpentines colocados en el seno de la cama.

2.- Ciclo a presión.- En este tipo de ciclo (fig. D'-4), el proceso - opera a condiciones esencialmente isotérmicas entre 2 presiones. La - presión de adsorción es siempre mayor que la presión de desorción, y la diferencia en cargas es la obtenida entre las dos presiones dife-- rentes sobre la isoterma. Este ciclo puede operar a presiones mayores que la atmosférica, y la amplitud de operación tiene como límite infe-- rior a la presión atmosférica. El flujo esquemático se observa en la- fig. D'-3.

La ventaja de este ciclo, es que no involucra los pasos de calen-- tamiento y enfriamiento, consecuentemente, el tiempo del ciclo puede ser muy corto. Un ciclo rápido, reduce el tamaño de la cama adsor-- bente. La principal fuente de energía, es la compresión del gas, --- / se puede obtener un producto de alta pureza directamente. Relativo a los procesos en fase líquida, la retención de material en los macro

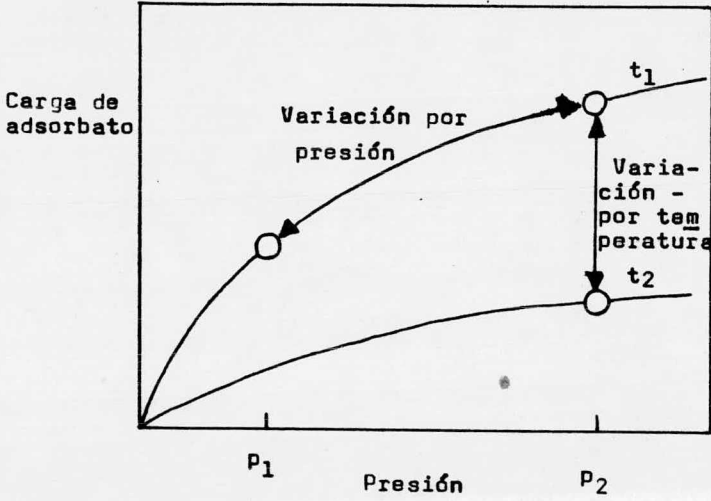


Figura D'-4. Ilustración esquemática de los ciclos térmico y a presión.

ros y en los espacios entre las barritas ó esferitas, es considerablemente menor.

- Ciclo de desorción con gas de purga.- Aquí, se utiliza un gas de purga no-adsorbible para la desorción. El propósito del gas de purga, es reducir la presión parcial de los componentes adsorbidos, y así, provocar la desorción. El adsorbato removido de la cama adsorbente, es arrastrado entonces, por el gas de purga.

- Ciclo por desplazamiento.- En este ciclo, se usa un fluido ó vapor adsorbible que desplace al adsorbato rápidamente. Frecuentemente, la sustancia desplazante es el agua, la cual se remueve posteriormente por un ciclo de calentamiento. El uso del ciclo de purga desplazante, es ventajoso cuando el adsorbato a recobrar, es sensible a la temperatura.

CONCEPTOS DE INGENIERIA EN LA ADSORCION.

Con el fin de utilizar las zeolitas en separaciones a gran escala, se han desarrollado varios conceptos a nivel de ingeniería.

Cuando la adsorción ocurre en camas fijas de pequeño diámetro, y el adsorbato se presenta como una impureza (en bajas concentraciones), el calor que se genera es pequeño y se remueve rápidamente de la cama. En este caso, el proceso es esencialmente isotérmico. Con el fin de diseñar estos procesos de adsorción, se crea un concepto referido como "longitud no usada de cama" (LNUC). Entonces, la cama se considera constituida de 2 secciones: la sección de equilibrio, y la sección de LNUC. Esta última, es una cantidad adicional necesaria para compensar la zona de transferencia de masa durante la adsorción dinámica.

En camas de diámetros mayores, se generan cantidades considerables de calor durante la adsorción. Este calor provoca que la temperatura de la cama se eleve sustancialmente y afecte el paso de adsorción,

provocando un gradiente de temperatura a lo largo de la zona de adsorción. Para esta situación, se ha desarrollado un procedimiento más complejo para interpretar y diseñar los procesos de adsorción. Un proceso que utiliza pentano como fluido desplazante, se usa para la separación del propileno y del propano. El proceso es isotérmico e isobárico. El efecto neto, es que la mezcla es dividida en 2 corrientes de pentano diluidas, una conteniendo propileno, y la otra propano. Esto ha sido denominado adsorción por intercambio vecinal, AIV.

LAS ZEOLITAS EN REACCIONES CATALITICAS HETEROGENEAS.

En base de la definición clásica que data de 1835, un catalizador es cualquier sustancia que altera la velocidad de una reacción -- química, sin que por ello la sustancia misma sufra alteraciones -- al final de la reacción.

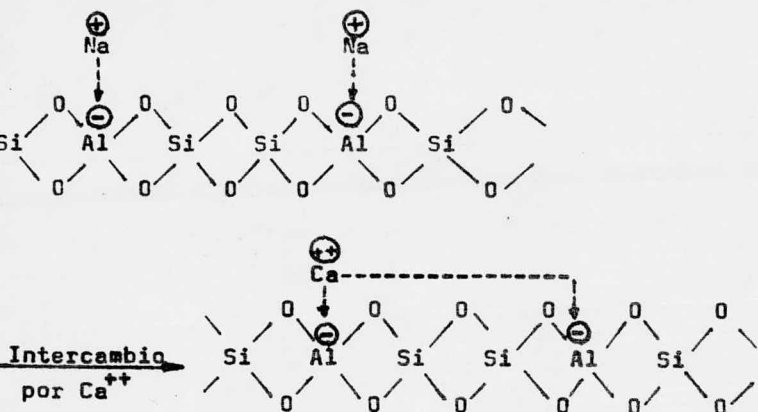
Mientras esta definición permanece contextualmente --- exacta, el concepto de catálisis ha sido enriquecido desde entonces y sus aplicaciones prácticas han proliferado enormemente; -- así pues, vía catálisis, se han multiplicado los efectos en la -- productividad de sustancias químicas básicas y con ello se ha --- estimulado el establecimiento de nuevas industrias.

Las primeras publicaciones que describen las únicas y-- singulares propiedades catalíticas de las zeolitas cristalinas y-- su aplicación en la industria del petróleo, aparecen al principio de los años sesenta (1961). Desde ese tiempo, el valor y utilidad de los filtros moleculares ha sido demostrado en muchas aplica -- ciones de catálisis heterogénea y como vehículos en estudios de -- catálisis y mecanismos catalíticos. De este modo, el descubri --- miento que las zeolitas poseen actividad catalítica, adicionó una nueva dimensión en los campos de la c a t á l i s i s heterogénea y en la ingeniería de procesos -----

catalíticos. La razón es simple: su actividad y su selectividad, pueden perfeccionarse con cierta facilidad para producir reacciones específicas. Estas reacciones se encuentran en procesos que requieren una actividad iónica fuerte y en aquellos que requieren, en sus catalizadores una porosidad aunque no necesariamente actividad iónica alta. Las zeolitas han demostrado, pues, su versatilidad en gran variedad de reacciones orgánicas, tales como isomerización, hidrogenación selectiva, deshidratación y deshidrogenación, y en la dehidrohalogenación de compuestos que contienen halógenos.

La teoría más simple que explica la actividad catalítica de las zeolitas, es la que se refiere al campo electrostático que poseen en su interior ó menor grado las zeolitas y cuyo efecto es el de debilitar una unión carbono-hidrógeno en un hidrocarburo de tal forma que se produce un ión carbonio como intermediario en la reacción.

La fuerza de este campo y por lo tanto, su habilidad para polarizar la unión carbono-hidrógeno, depende de la composición del cristal. Así, por ejemplo, en las zeolitas de tipos X y Y (de mucho interés como catalizadores) se presenta la siguiente situación: en la zeolita NaX, la carga negativa sobre cada tetraedro $(AlO_4)^-$ se balancea con un ión Na^+ permanentemente asociado a la carga negativa; cuando por intercambio iónico el sodio se reemplaza con calcio divalente, cada catión, debe balancear a dos cargas negativas (tetraedros) las cuales están suficientemente cercanas para dejar la estructura esencialmente neutra. Sin embargo, la forma catiónica divalente de la zeolita tipo Y que posee una proporción SiO_2/Al_2O_3 alta, provoca que la unión entre el ión calcio y una de las alúminas sea distante y débil. Lo que esto significa, es que existe un exceso de carga positiva en el sitio catiónico y una carga negativa correspondiente en la alúmina distante:



De acuerdo a este modelo simplificado, un fuerte dipolo es creado, y los cálculos teóricos muestran que tiene la suficiente energía para polarizar una unión carbono-hidrógeno.

Dipolos grandes también pueden ser producidos en la estructura zeolítica por descationización. (Véase parte II).

Debido a que la fuerza del campo electrostático está relacionada al número y tipo de cationes y, la concentración de éstos depende de la necesidad de neutralizar eléctricamente a los tetraedros de alúmina, la actividad catalítica puede ser controlada por intercambio con el catión apropiado ó alterando la concentración de aluminio en el cristal original.

Donde la acción catalítica depende, como en los sistemas amorfos, de la presencia de ciertos metales, éstos pueden ser introducidos por intercambio iónico ó por los métodos convencionales de impregnación y adsorción. Aunque las zeolitas no contienen activadores de ninguna especie, en algunos casos muestran una actividad mayor que la de otros catalizadores con promotores.

En adición a la actividad, que depende del poder polarizante de la incorporación de metales, algunos catalizadores zeolíticos

funcionan como verdaderos filtros moleculares. Por ejemplo, los tipos X y Y pueden excluir a compuestos de nitrógeno y azufre, que en otras circunstancias actúan envenenando al catalizador; de este modo, la vida útil del catalizador es alargada y puede sufrir múltiples regeneraciones sin pérdida perceptible de actividad.

Las zeolitas como catalizadores ofrecen alta actividad, selectividad "confeccionada", buena estabilidad a medios ácidos e hidrotérmicos (zeolon y zeolita Y) y una gran resistencia a los compuestos de azufre y nitrógeno durante el proceso de refinación.

Se usan estos catalizadores en la industria del petróleo para incrementar los productos que se clasifican dentro de las gasolinas por medio de la descomposición térmica catalítica, de la descomposición térmica e hidrogenación catalíticas simultáneas y de la isomerización. En la tabla XVII hay algunas aplicaciones catalíticas de las zeolitas, comerciales y potenciales.

A.- CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES. COMPARACION CON LOS CATALIZADORES CONVENCIONALES.

La unidad básica de construcción en cualquier cristal zeolítico es un tetrahedro ó pirámide de 4 átomos de oxígeno rodeando a un ión de silicio ó aluminio. Cada tetrahedro comparte sus oxígenos con pirámides adyacentes, de modo que la estructura se puede extender en todas direcciones, aunque nó uniformemente, lo que provoca que los cristales no sean enteramente sólidos, sino que contengan cavidades eslabonadas por aberturas que van de 4 a 9 angstroms de diámetro. De esto depende básicamente la actividad adsorbente y catalítica de las zeolitas.

La mayoría de los catalizadores convencionales en las industrias del petróleo y petroquímica, consisten de óxidos inorgánicos -

en composiciones de uno ó más componentes. Las composiciones de sílica-alúmina ó sílica-magnesia, por ejemplo, son usadas cuando se hacen necesarias las propiedades ácidas, es decir, cuando donan protones ó extraen iones hidruro, para provocar la formación de iones carbonio (intermediarios) a partir de las moléculas de hidrocarburos.

Las alúminas de formas cristalográficas específicas son generalmente usadas como catalizadores y soportes para cocatalizadores tales como los metales nobles y los óxidos ó sulfuros de los metales de transición, en reacciones que requieren catalizadores débilmente ácidos.

Los catalizadores a base de óxidos son generalmente preparados por las técnicas de precipitación ó gelación. Un estricto control de las concentraciones de los reactantes, del pH, de la temperatura y el tiempo, debe observarse para lograr homogeneidad, estabilidad y reproducibilidad del catalizador. Una vez que las condiciones de síntesis han sido empíricamente establecidas, tales catalizadores no pueden ser modificados fácilmente. Durante el calentamiento para deshidratar y activar los precipitados ó geles, se crea dentro de las partículas del catalizador, una red de poros no uniformes que van de 20 a 3000 angstroms de diámetro. Con los catalizadores de sílica-alúmina, el paso de tratamiento térmico, debe ser controlado rigurosamente para desarrollar y preservar altas áreas por unidad de masa en las partículas catalíticas. Por otra parte, durante los lavados amoniacales y los subsecuentes tratamientos térmicos para remover las impurezas (cationes metálicos), irreversiblemente se ve disminuida la actividad.

Pocos de los problemas precedentes son encontrados, ya sea, durante la síntesis ó en la aplicación de los catalizadores zeolíticos. Debido a su naturaleza cristalina, pueden ser reproduciblemente sintetizados con un sistema poroso uniforme; más del 90% del área dis-

onible se encuentra dentro de los cristales zeolíticos, y mientras --
os catalizadores convencionales de sílica-aldúmina son desactivados --
or los cationes alcalino-térreos tales como el Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} ,
stos y otros cationes multivalentes, son fuente de la actividad ióni-
a de las zeolitas, particularmente en aquellas que tienen una razón --
olar SiO_2/Al_2O_3 mayor que 3. De hecho, por medio de las técnicas de -
ntercambio iónico, se puede alterar profundamente el comportamiento -
atalítico de las zeolitas.

Aunque las teorías actuales que hablan del comportamiento cata-
fítico de los filtros moleculares difieren ampliamente, debe ser sub--
ayado que el estudio de la naturaleza de los sitios activos está sólo
n su infancia. Algunas ideas han sido desarrolladas, pero aún no se --
an presentado pruebas conclusivas las cuales inclinen la balanza ---
acia un mecanismo determinado. Indiscutiblemente, más de un mecanis--
o puede contribuir a la propiedad catalítica observada.

Los catalizadores zeolíticos difie

en de los convencionales en virtud de los siguientes puntos:

- i) Sus superficies iónicas proporcionan una actividad en la formación de iones carbonio no observada en otros catalizadores.
- ii) Sus cationes intercambiables facilitan la introducción de metales catalíticos en el mayor grado de dispersión posible.
- iii) Son completamente cristalinos con poros internos uniformes, de -- dimensión molecular.

1.- FACTORES INVOLUCRADOS EN EL DISEÑO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA.

El intercambio iónico, la descationización, las alteraciones en la proporción sílice/alúmina y la adición de metales y compuestos metálicos, son los principales métodos usados para regular, alterar y perfeccionar la actividad de los catalizadores zeolíticos para reacciones particulares. Se examinan los diferentes tipos de actividad exhibidos por estos catalizadores y los medios disponibles para alterar su actividad.

1.- Filtros moleculares con cationes univalentes.- Las formas catiónicas univalentes de las zeolitas X y Y, principalmente las que contienen iones sodio, potasio y litio, exhiben actividades similares que son características de los sólidos con áreas internas muy grandes y con propiedades ácidas prácticamente nulas. Estos filtros moleculares son útiles como catalizadores y como soportes catalíticos en aquellas reacciones en donde la actividad ácida ó iónica es perjudicial, ó sea, en las reacciones orgánicas en donde los catalizadores que promueven la formación de iones carbonio, dirigen a la consecución de reacciones laterales indeseables. Por ejemplo, en la hidrodealquilación de tolueno a benceno, un catalizador que genere iones carbonio, causa la formación de xilenos y de otros aromáticos con grupos alquílicos, con la consecuente disminución de benceno en el producto final. Otro ejemplo: en las reacciones de deshidrogenación de parafinas, un catalizador ácido produce isómeros ramificados en lugar de los hidrocarburos no saturados de cadena lineal.

2.- Filtros moleculares con cationes multivalentes.- Intercambiando los cationes univalentes con cationes multivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} ,

Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ce) en las zeolitas tipo Y y tipo X, éstas se convierten en catalizadores capaces de formar iones carbonio en reacciones de hidrocarburos. La actividad de estas zeolitas es característica de los sólidos con superficies altamente polares y propiedades ácidas fuertes. La intensidad de la actividad es afectada por la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, por la valencia y radio del catión multivalente y por el grado de intercambio. Cada uno de estos factores puede ser ajustado para proporcionar un balance óptimo de actividad y selectividad hacia una determinada reacción de conversión.

La actividad se incrementa conforme se incrementa la distancia entre las posiciones de los cationes en la estructura cristalina. Si más pequeño es el catión, mayor es la actividad de tipo iónico y más fácilmente se polarizan las moléculas de hidrocarburos. La actividad se incrementa conforme la valencia del catión se incrementa, aunque la diferencia en actividades entre los cationes univalentes y divalentes en las zeolitas, es muchas veces mayor que entre las formas zeolíticas divalentes y trivalentes.

3.- Descationización. Zeolitas descationizadas.- Una fuerte actividad de tipo ión carbonio también se imparte a las zeolitas por medio de la descationización, cuyo proceso consiste en intercambiar los cationes metálicos con cationes térmicamente inestables, generalmente iones amonio. Las zeolitas con el grupo amonio intercambiado, al calentarse alrededor de 260°C , liberan amoníaco con la formación de una zeolita protonica como intermediaria. A causa de la talla pequeña y del gran poder polarizante del protón, ellos reaccionan con los oxígenos y se forman grupos hidroxilos; estos grupos también

son térmicamente inestables y son removidos como agua en el calentamiento posterior.

Las zeolitas descationizadas también son producidas por intercambio de los cationes metálicos con los protones de los ácidos ionizados, aunque en esta técnica, un cuidadoso control del pH y de la temperatura es necesario para prevenir la degradación del esqueleto cristalítico; las especies con una relación sílice/alúmina alta, son las más resistentes a la degradación en medios ácidos, por ejemplo, las del tipo mordenita (zeolon) y erionita.

Estas reacciones, particularmente la del intercambio con iones sodio y la subsecuente descomposición térmica, están relacionadas aquellas que se emplean para remover los cationes alcalinos y alcalinógenos de los catalizadores amorfos de sílice-alúmina, pero este proceso destruye gran parte de su capacidad como catalizadores.

Como en el caso de las formas catiónicas multivalentes, la actividad se incrementa al aumentar el grado de descationización; fig. 8-1. Los filtros moleculares descationizados son más activos pero menos estables al calor, a los ácidos y al vapor que las especies con cationes multivalentes.

Los filtros moleculares en los cuales los metales alcalinos han sido reducidos a bajos niveles por descationización parcial y por intercambio con cationes multivalentes, combinan ventajosamente la mayor estabilidad de las especies catiónicas con la mayor actividad de las formas descationizadas. Estos catalizadores derivados de los filtros moleculares del tipo Y, retienen su cristalinidad a temperaturas mayores de los 820°C.

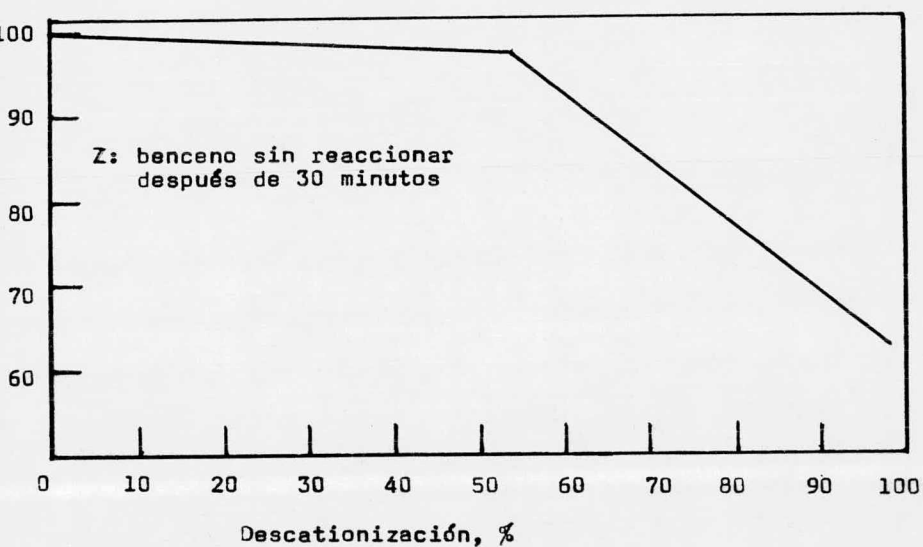


Figura B"-1. La actividad catalítica es elevada al incrementar la descationización, como se ha comprobado durante la alquilación del benceno con propileno, para producir cumeno y diisopropil benceno.

.- Desaluminización.- Con este método se provoca un incremento en la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y por lo tanto, una disminución en el número de cationes necesarios para neutralizar la estructura zeolítica. Aunque hay una ligera reducción de la celda unitaria, se consigue ventajosamente aumentar la estabilidad de la estructura, que llega a soportar temperaturas hasta de 1000°C .

.- Adición de metales.- Un incremento en la actividad se logra al incorporar metales ó compuestos metálicos en la estructura cristalina de la zeolita, la cual actúa como soporte. En realidad el cocatalizador intensifica la actividad del soporte. Por ejemplo, los metales solubles en las formas catiónicas univalentes incrementan la actividad tipo radical; el mismo metal en la forma catiónica multivalente ó en las especies descationizadas, eleva la actividad tipo iónica.

Existe una variedad amplia de posibles combinaciones zeolita-cocatalizador, lo que permite confeccionar la actividad y selectividad que se requieren en ciertas conversiones catalíticas.

Los cocatalizadores son cargados en las zeolitas por los métodos de impregnación y adsorción, pero muchos metales catalíticamente activos pueden ser introducidos en la estructura como cationes y subsecuentemente reducidos a su estado elemental. Experimentalmente se ha comprobado que esta técnica provoca la más alta dispersión posible del metal dentro de los cristales zeolíticos, lo que eleva la eficacia en la utilización del metal e incrementa su resistencia a muchas impurezas que envenenan a los catalizadores convencionales. Los metales activos son introducidos por intercambio iónico, ya sea

partir de soluciones de sus sales simples, ó a partir de soluciones-
las sales de complejos metálicos, donde el metal es parte del ----
tión en el complejo. El cobre, el níquel y la plata, por ejemplo, son
tercambiados de soluciones de sus sulfatos, nitratos ó cloruros; los
tales del grupo platino, son introducidos de las soluciones de sus -
mplejos amino.

Los cationes metálicos activos, llegan a ser una parte integral -
l soporte zeolítico insoluble y se mantienen unidos a él por una ---
erte unión electrostática. Los lavados posteriores son necesarios --
ra remover las sales solubles de aniones que disminuyen la actividad.
epués de la deshidratación, los metales en forma catiónica son redu-
dos a su estado elemental, por calentamiento en una atmósfera reduc-
ra.

Las conclusiones de un estudio de la actividad catalítica de una-
olita del tipo Y con una razón de sílice a alúmina de 4.2, en la ---
kilación del benceno con propileno a presión atmosférica. Las distin-
s formas incluyen al sodio, magnesio, calcio, estroncio, cadmio, ---
rio y cerio. Además, la forma descationizada normal.

El propósito del estudio es determinar: 1) el efecto del grado de
tercambio del catión de la zeolita (Na^+) en la actividad catalítica,
2) el efecto de la naturaleza de los cationes sobre la actividad ---
talítica de las correspondientes formas de la zeolita Y.

La actividad de las zeolitas como función del grado de inter-----
mbio catiónico se estudia en las formas cálcicas, con una cantidad -
sidual variable de sodio. Fig. B"-2.

Las muestras con un grado de intercambio del 40-50% -----
enen una actividad baja. Se observa un cambio brusco en la-

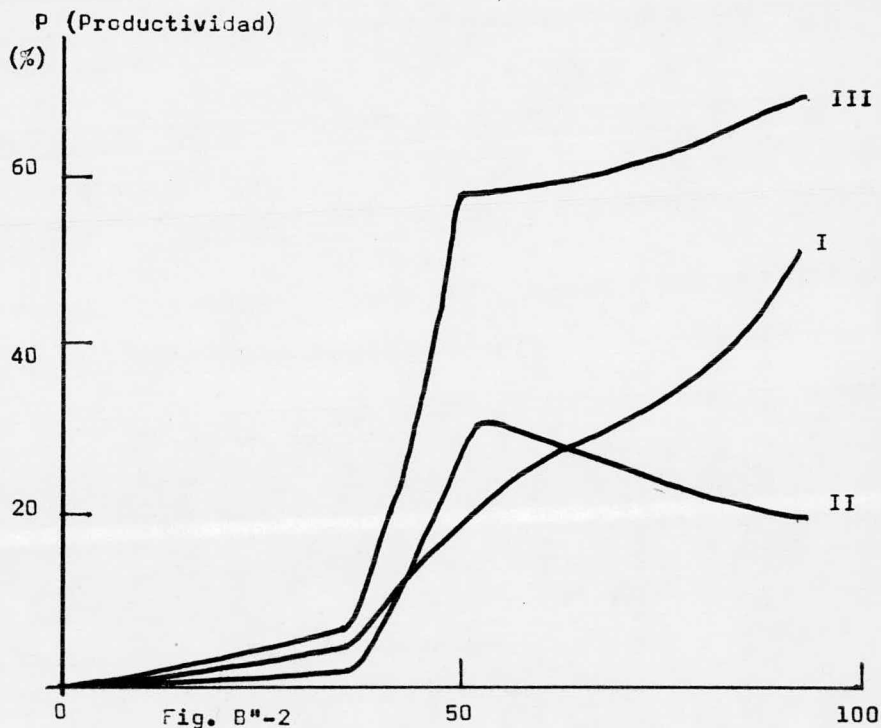


Fig. 8"-2

Grado de intercambio de Na^+ por Ca^{++} , por equivalentes.

Efecto del grado de intercambio de Na^+ por Ca^{++} en la alquilación del benceno con propileno. Temperatura: 250°C ; relación molar benceno propileno: 2.5.

Curva I: isopropilbenceno

Curva II: alquilbencenos (monopropilbenceno y poliisopropilbencenos).

Curva III: Polialkilbencenos.

actividad catalítica cuando el intercambio es alrededor del 50%. Un --
cremento en los productos de cumeno (curva I) y poliisopropilbence--
s (curva II) se observa con un intercambio de 60% del sodio por el -
lacio, y arriba del 60%, la cantidad de productos de polialkilación -
sminuye, mientras que el isopropilbenceno se incrementa, y el pro--
cto total de alquilbencenos también se incrementa, (curva III).

Por otra parte, se observa que el intercambio del sodio por catio--
s di- y trivalentes, provoca un incremento en la actividad catalíti--
de la zeolita. La forma sódica sólo dirige hacia la formación del -
mero del propileno y no a la alquilación del benceno. Respecto a los
tiones de la misma carga (con grados de intercambio aproximadamente
uales) , la mayor actividad es mostrada por la zeolita con el radio
tiónico más pequeño. Por lo tanto, de las formas catiónicas divalen--
s, la más activa es la MgY. Basadas en su actividad en la formación
cumeno, las zeolitas pueden ser ordenadas del siguiente modo:



radio de los cationes en Angstroms es el siguiente:

$$r_{\text{Mg}} = 0.78 ; r_{\text{Cd}} = 1.03 ; r_{\text{Ca}} = 1.06 ; r_{\text{Sr}} = 1.27 ; r_{\text{Ba}} = 1.43.$$

forma BaY tiene la actividad más baja en la serie; esto se explica
r el mayor tamaño del catión bario, y consecuentemente, su menor ha--
lidad polarizante. Por lo que respecta a la forma descationizada, --
ta produjo el mayor porcentaje de isopropilbenceno, con una forma--
ón sustancialmente menor (comparada con las otras formas) de polial--
lbencenos. También se observa que las formas catiónicas trivalentes,
n más activas, pero disminuyen más rápidamente su actividad con el -
empo. Todas las muestras después de su regeneración con aire a 500°C
stauran su actividad inicial.

Puede ser asumido que la naturaleza del catión en la zeolita, -

lega el papel determinante en su actividad catalítica. Puede entonces afirmarse que la actividad catalítica es función del efecto polarizante del catión: si la carga es mayor y el radio menor, mayor es el poder polarizante y se incrementa la actividad catalítica en la zeolita. Con iguales cargas y radio parecidos, la estructura de la última capa electrónica es de gran importancia. Así, los cationes con 18 electrones en la última capa (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+) muestran la acción polarizante mayor. Una comparación de las formas zeolíticas de calcio y cadmio, donde los cationes tienen la misma carga y radios casi iguales: la producción de cumeno es ligeramente mayor en la forma que contiene cadmio como especie catiónica principal. Por otra parte, conjuntamente con la naturaleza del catión y sus características, la localización del catión dentro de la estructura, relativa a los tetraedros AlO_4^{5-} y SiO_4^{4-} , tiene también gran importancia. Esto se observa por la no equivalencia de los cationes manifestada por un cambio no uniforme en la actividad catalítica al variar el grado de intercambio catiónico (fig. B"-2) y también por la actividad más baja de una zeolita de tipo X al compararse con una de tipo Y, teniendo aquella un mayor número de cationes por celda unitaria. Una de las explicaciones para esta falta de equivalencia en los cationes, es la que asume que existen en las secciones catión-catión un traslapamiento de los campos electrostáticos, lo que produce un enmascaramiento de los cationes y de este modo, una reducción de su capacidad polarizante. Tal enmascaramiento depende de la proximidad de los sitios mutuos de estas secciones.

C.- PREPARACION DE LAS ZEOLITAS CON FINES CATALITICOS.

1.- Intercambio Iónico.- Los filtros moleculares, para su uso como catalizadores osoportes cataliticos, son generalmente sintetizados en las formas sódica y potásica. Estos cationes pueden ser reemplazados por un simple procedimiento de intercambio iónico.

El intercambio es realizado con la zeolita formando una lechada en solución acuosa de la sal apropiada. Especial atención debe tenerse para prevenir la precipitación de compuestos los cuales son insolubles en las lechadas alcalinas de las formas catiónicas sódica y potásica. También deben ser evitadas soluciones fuertemente ácidas, ya que pueden causar degradación estructural en la zeolita. El filtro molecular intercambiado se remueve entonces de la lechada por filtración y se lava para dejarlo libre de sales solubles. El proceso de intercambio puede ser repetido para lograr mayores grados de reemplazo catiónico.

El proceso de intercambio es generalmente favorecido a elevadas temperaturas. Para un filtro molecular dado, la facilidad para lograr mayores grados de intercambio con cationes de la misma valencia, está directamente relacionada al radio del catión intercambiante. Asimismo, el intercambio con cationes monovalentes, es generalmente más completo que con cationes multivalentes; por lo tanto, es posible lograr un mayor grado de intercambio con el ión amonio que con cationes bivalentes pequeños. Por otra parte, la razón molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del filtro molecular es importante en el grado de intercambio que se logra. Por ejemplo, se obtiene un menor contenido de sodio a partir del filtro molecular de tipo X que el obtenido a partir del tipo Y, no obstante que el tipo X tiene un mayor contenido de Al_2O_3 y por lo tanto una capacidad de intercambio más alta.

ando las técnicas de intercambio iónico, los metales nobles y otros metales activos, tales como el Ni^{2+} , el Cu^{2+} , y la Ag^{1+} , son rápidamente cargados en los filtros moleculares. La carga del metal es preferiblemente hecha después que todos los otros intercambios catiónicos han sido efectuados, pero antes de la aglomeración y calcinación. El filtro molecular que va a ser cargado, se coloca en agua deionizada (libre de iones) correspondiente al doble de su peso en base anhidra, y en un recipiente equipado con un agitador mecánico. La cantidad calculada de sal para el peso correspondiente del porcentaje de carga deseada, se disuelve en 300-400 veces su peso de agua deionizada. Para cargas metálicas que corresponden alrededor del 2% en peso, el intercambio es esencialmente cuantitativo (más del 99% de eficiencia); para cargas que correspondan a porcentajes en peso mayores, la eficiencia de intercambio disminuye y un exceso de sal es requerido. Una vez terminado el intercambio, el material es secado alrededor de $120^{\circ}C$, produciéndose un polvo con 18-25% de agua, y se lomera, si es deseado. Posteriormente, este material se calcina en aire, de la temperatura ambiente hasta $550^{\circ}C$; esta temperatura debe mantenerse en 4 a 6 horas y debe ser mantenida por 2 horas más. Con los filtros moleculares cargados con los iones níquel, cobre y plata, el material calcinado anhidro, se calienta a una temperatura de $400^{\circ}C$ de 4 horas en una atmósfera de hidrógeno para reducir los cationes a estado elemental.

- Aglomeración.- Los filtros moleculares apropiados como catalizadores ó soportes, son sintetizados como polvos muy finos los cuales pueden ser conformados de distintas maneras y tallas para su uso comercial. La aglomeración es generalmente hecha después del intercambio iónico y/ó de la carga metálica, pero antes de que el catalizador --

debería haber sido activado. Dos métodos son usados comercialmente.

- 1) La formación de tabletas, con ó sin bases, pero usando agentes-lubricantes, como el grafito.
- 2) La formación de pequeñas barras ó esferas con una base adecuada, como una arcilla u otros óxidos inorgánicos.

Los soportes (bases) deben ser escrupulosamente escogidos para evitar propiedades catalíticas indeseables.

3.- Activación.- Procedimientos específicos de activación son necesarios para obtener el óptimo de la actividad catalítica. Para remover la mayor parte del agua adsorbida, el catalizador es cuidadosamente secado con una purga de aire seco. Debe ser lentamente calentado de 4 a 6 horas alrededor de 550°C y entonces mantenerse a esta temperatura por dos horas. Un posterior tratamiento térmico es necesario generalmente para desarrollar la máxima actividad y selectividad. Los procedimientos óptimos de activación desarrollados por experimentación, -- involucran los efectos de la temperatura, el tiempo y la atmósfera -- circundante al catalizador.

Para reducir los cationes de metales pesados, el catalizador se calienta en una atmósfera de hidrógeno que fluye a través de las partículas inmediatamente antes de su uso, preferentemente en el reactor catalítico. Los catalizadores calcinados, deben ser calentados a la temperatura de operación ó ligeramente arriba, para reducir los cationes metálicos y remover cualquier residuo de agua posiblemente adsorbida-después del paso de calcinación.

La actividad máxima se obtiene si el catalizador tratado térmicamente, se conserva en condiciones anhidras antes de su uso. Si -

accidentalmente se rehidratan, se puede restaurar su estado activado repitiendo los procedimientos de secado antes descritos.

- PRINCIPALES PROCESOS CATALITICOS CON ZEOLITAS, COMERCIALES Y POTENCIALES.

La mayor parte de los procesos que utilizan a los filtros moleculares como catalizadores, emplean unidades de tipo cama fija (lecho fijo), lecho móvil ó lecho fluidizado, que operan como reactores de sistemas gas-sólido. Aunque las prácticas de diseño establecidas son satisfactorias en muchos casos, los filtros moleculares presentan algunas variables físicas y químicas un tanto especiales, tales como la forma, la distribución de poros, y su comportamiento a la adsorción, que necesitan ser consideradas en el diseño de unidades comerciales.

- Forma física.- Los cristales sintéticos de los filtros moleculares, van de 1 a 3 micras en tamaño. Para su uso en unidades de lecho fijo, pueden ser conformadas en forma de tabletas, ya sea usando ó no una pequeña cantidad de lubricante, tal como el grafito. Las tabletas tienen la ventaja de poseer, aparte de la talla uniforme, la particularidad de poder controlar en ellas rápidamente las propiedades físicas. Sin embargo, en algunas aplicaciones, el catalizador en forma de tabletas puede tener limitaciones en la transferencia de masa.

Alternativamente, las partículas zeolíticas pueden ser aglomeradas usando una base, y entonces ser preparadas por extrusión ó ser convertidas a esferas ó microsferas en los tamaños adecuados para su uso en sistemas de lecho fijo, lecho móvil ó lecho fluidizado. La selección de la base es importante, y depende de la aplicación del catalizador. En general, las bases catalíticamente inertes, tales como la sílice-alúmina, las geles de sílice-alúmina y algunas arcillas, se prefieren.

La caída de presión a través del catalizador zeolítico, puede ser calculada por la correlación de Ergun, y para los cálculos de trans

encia de calor, varias correlaciones experimentales han sido desarrolladas, las cuales permiten encontrar los coeficientes de transferencia de calor.

- La difusión en los preparados comerciales.- A diferencia de la mayoría de los catalizadores comerciales, los filtros moleculares en sus distintas formas anteriormente mencionadas, tienen una distribución de poros a base de 2 líneas. Una es la línea recta determinada por la talla uniforme de los poros en el cristal zeolítico, y vá de 3 a 5 angstroms para el tipo A, alrededor de 7 para las especies sintéticas de tipo mordenita y de 9 a 10 angstroms para los tipos X y Y; (fig. Dⁿ-1). Muy poco se ha publicado acerca de la naturaleza de los procesos de difusión en los microporos altamente polares de los filtros moleculares. Sin embargo se observa que las velocidades de difusión intracristalina son apreciablemente mayores. La segunda línea es una curva que representa los macroporos intercristalinos presentes en los preparados comerciales y en donde se aprecia la variación en el tamaño de poros (curvas f y g en la fig. Dⁿ-1) dependiendo del método de manufactura. El sistema de macroporos en las partículas catalíticas es similar a los que se encuentran en los catalizadores convencionales.

- Características de la selectividad por tamaño.- A causa de su estructura cristalina y su tamaño uniforme de poros, los filtros moleculares proporcionan el medio para catálisis altamente selectiva. Por ejemplo, el pequeño tamaño de poro de los filtros moleculares de-

de
ros
0

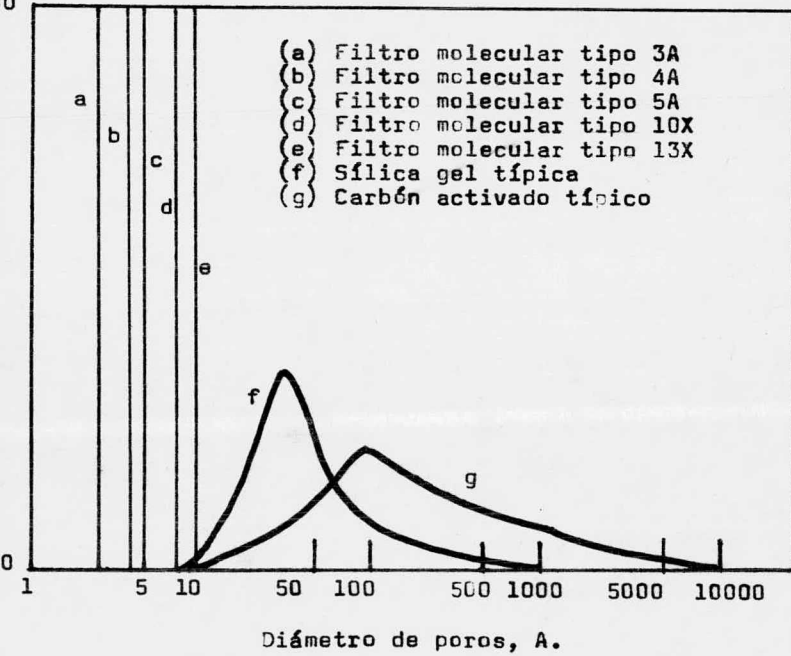


Figura D^m-1. Distribución de poros típica de las zeolitas preparadas para uso comercial.

tipo 4A y tipo 5A, pueden selectivamente catalizar reacciones en base de las tallas moleculares de las especies reaccionantes. Weisz y colaboradores reportaron que una zeolita de tipo 5A conteniendo un catalizador de hidrogenación dentro de su sistema poroso, hidrogenó sólo el propileno, en mezclas que contenían propileno e isobutileno. Los mismos investigadores reportaron que en la descomposición térmica catalítica selectiva de mezclas de hidrocarburos parafínicos sobre una especie del tipo 5A, no ocurre de modo significativo la descomposición térmica de isoparafinas.

Existe una razón para creer que al menos en la descomposición térmica catalítica con los filtros moleculares de tipo X y Y, las moléculas grandes sufren alguna ruptura primaria en la superficie externa de los cristales, y los fragmentos de hidrocarburo se rompen dentro de las supercavidades. Este concepto explica en parte la poca común selectividad obtenida en el proceso catalítico.

- Características de la regeneración.- Uno de los rasgos sobresalientes de los catalizadores a base de zeolitas es su reducida tendencia a formar residuos carbonosos. Esto se causa por los estrechos confines de los poros uniformes que limitan la formación de depósitos. Bien, los sitios activos de la formación de los residuos son básicamente diferentes de los que presentan los catalizadores convencionales. Como con éstos, una combustión apropiada se emplea en los filtros moleculares para recobrar la actividad perdida. Sin embargo, la regeneración de los filtros moleculares con cationes de metales de transición, se lleva a cabo en condiciones menos drásticas que las empleadas con otros catalizadores, ya que los cationes mencionados promueven la combustión de los residuos carbonosos. La temperatura promedio en el regenerador es de 640°C. Para obtener óptimos

ultados, la regeneración debe reducir el nivel de residuos carbono --
por debajo del 0.25%.

Resistencia a los venenos.- Otra propiedad característica de los --
catalizadores a base de filtros moleculares, es su resistencia a las --
impurezas en las corrientes de alimentación, particularmente a los ---
compuestos nitrogenados y a los que contienen azufre, los cuales normal-
mente envenenan a los catalizadores convencionales. En algunas aplica-
ciones, la necesidad de un tratamiento previo a la alimentación del ---
reactor es ó puede ser reducida y en algunos casos, eliminada. En ---
reacciones como la isomerización de parafinas normales, la descompo-
sición térmica catalítica e hidrogenación catalítica simultáneas y el -
formado de naftas que normalmente en las alimentaciones contienen --
venenos de azufre y nitrógeno, se observa exitosamente el uso de cata-
lizadores a base de zeolitas.

Adsorción a altas y bajas temperaturas.- Una diferencia notable --
entre los filtros moleculares y los catalizadores convencionales, es la
mayor capacidad a la adsorción de los primeros. Mientras este efecto es
mínimo en reacciones en fase gas a altas temperaturas, juega un ---
papel importante en reacciones en fase líquida a bajas temperaturas.

DESCOMPOSICION TERMICA CATALITICA

La descomposición térmica catalítica (cracking) es un proceso dirigido hacia la producción de combustibles a partir de fracciones del petróleo de alto punto de ebullición (340-570°C) y que básicamente son naftenos y parafinas.

Esta operación no solo incrementa los productos que se clasifican dentro de las gasolinas al dividir las moléculas grandes en moléculas menores, sino que mejora la calidad misma de las gasolinas: este proceso involucra a los iones carbonio que son intermediarios en la producción de estructuras altamente ramificadas, a partir de alcanos y alquenos.

El catalizador continuamente circula entre el reactor y el regenerador donde el residuo carbonoso es casi eliminado en su totalidad. La gasolina que proviene de esta operación, es alta en contenido olefínico, lo que resulta en una alta sensibilidad y en una buena respuesta a la adición de plomo; además contiene una alta concentración de aromáticos que provienen de los compuestos de anillos simples ó dobles que han sufrido la ruptura de la cadena lateral. El catalizador también promueve la isomerización de las parafinas, mejorando el octanaje de las gasolinas. Fig. Dⁿ-2.

Los catalizadores zeolíticos empleados en este proceso, han extendido la conversión hasta niveles del 80-90% con mejoras substanciales en productos de gasolina y olefínicos. Se usan comercialmente por primera vez en 1962 y se emplean en unidades de lecho móvil y lecho fluidizado. Los catalizadores comerciales actuales consisten de una cantidad relativamente pequeña del filtro molecular (3 al 25%) íntimamente dispersa en una base que generalmente consiste de compuestos de sílice alúmina preparados por co-relación ó co-precipitación,

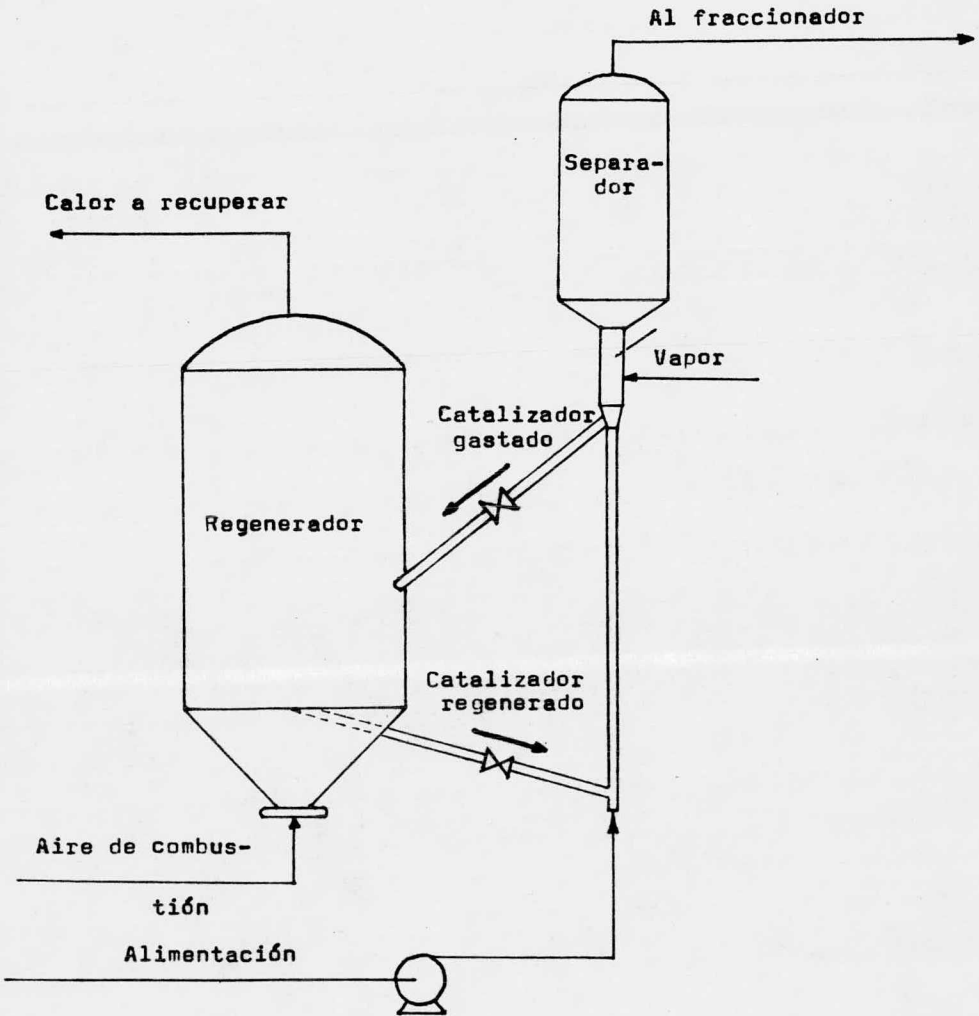


Figura D^a-2. Unidad fluida típica de descomposición térmica catalítica.

puede ser a base de arcillas. La función de la base es doble: sirve como soporte al filtro molecular en partículas con suficiente difusión y resistencia, y modera por dilución la actividad del filtro molecular para permitir el uso del equipo existente usado con los catalizadores convencionales. Esta moderación de la actividad es necesaria porque los catalizadores zeolíticos poseen más de 10000 veces la actividad del más activo de los catalizadores convencionales, y a menos que la actividad se reduzca, ocurrirán rupturas excesivas en las moléculas de hidrocarburos y una gasificación también excesiva y se produce la rápida desactivación del catalizador, con la consiguiente ineficiencia en el proceso.

Catalizadores con fuerte actividad tipo ión carbonio se requieren en la descomposición térmica catalítica para la formación de las gasolinas de alto octanaje, ricas en aromáticos y en parafinas de estructura ramificada. A causa de la rápida formación de residuos carbonosos durante las reacciones de ruptura, las partículas catalíticas son repetidamente regeneradas. Estas regeneraciones son soportadas perfectamente con retención de cristalinidad en los filtros moleculares.

Los filtros moleculares con cationes multivalentes, particularmente los del tipo Y con cationes de las tierras raras, muestran gran eficiencia en la práctica comercial. Las principales ventajas reportadas por los catalizadores zeolíticos son las siguientes:

- i) Incremento en la producción de gasolina.
- ii) Conversiones mayores.
- iii) Menor producción de residuos carbonosos y de hidrocarburos de 1 a 3 átomos de carbono.

La tabla XVIII compara las producciones de catalizadores de alúmina y zeolíticos a 70% de conversión, así como los productos obtenidos de catalizadores zeolíticos al 80% de conversión; se muestran las mejoras

206

eficaces obtenidas al cambiar el catalizador de alúmina; además, no excedió la capacidad del soplador de la unidad catalítica.

COMPOSICION TERMICA E HIDROGENACION CATALITICAS SIMULTANEAS

catalizador utilizado en esta operación, rompe las moléculas de hidrocarburos, las hidrogena y las isomeriza. Las corrientes de alimentación al reactor, son los aceites no convertidos en la operación de composición térmica catalítica; así, se incrementa la producción de gasolina, produciéndose también combustible usado en aviación. La primera unidad comercial se instaló en 1960, pero es en el último año cuando se incrementa su uso.

La naturaleza polifuncional de un catalizador en esta operación, se proporciona al incorporar un componente de hidrogenación-deshidrogenación en la gran superficie porosa del componente que rompe las moléculas. El componente de hidrogenación-deshidrogenación es generalmente metal ó óxido metálico, tales como el óxido ó forma metálica del cobalto, níquel, molibdeno, tungsteno, vanadio, paladio, platino, etc. Combinaciones de 2 ó más de estos componentes se usan también, por ejemplo, cobalto ó molibdeno.

La gran superficie del soporte contribuye a la acidez para la función de ruptura. Ejemplos de soportes lo constituyen la sílice-alúmina, la sílice magnesia, la sílice zirconia, la sílice titania y más recientemente, las zeolitas, que han incrementado su importancia como componentes ácidos. Las mejoras en la tecnología de los filtros moleculares, se reflejan en las mejoras de las operaciones de ruptura e hidrogenación catalíticas simultáneas.

La incorporación de las zeolitas dentro de los catalizadores, en combinación con el uso de componentes amorfos, resulta en una función catalítica mejorada manifestada por una mayor actividad, una mayor

tolerancia a los compuestos de nitrógeno, una menor rapidez de desactivación y la habilidad para convertir hidrocarburos de mayor punto de ebullición. Probablemente la diferencia más importante entre los catalizadores amorfos y los catalizadores zeolíticos, es la mayor acidez mostrada por los últimos. Ambas especies de catalizadores se cree que tienen el mismo tipo y calidad de sitios ácidos, pero los catalizadores a base de filtros moleculares contienen alrededor de 10 a 20 veces el número de sitios ácidos que los que contienen los catalizadores amorfos. Es probable que esta mayor población de sitios ácidos, eleve la resistencia de los filtros moleculares al NH_3 . También se piensa que las concentraciones de reactantes dentro de los poros de la zeolita, cerca de los sitios activos, es mucho mayor que en los catalizadores amorfos. La disponibilidad de catalizadores muy activos a base de zeolitas, hace posible el diseño de varios procesos. La habilidad de estos catalizadores para tolerar cantidades substanciales de NH_3 , dirigen hacia el diseño de procesos integrales de hidrotreamiento y descomposición térmica e hidrogenación catalíticas simultáneas. En el proceso mostrado en la fig. D^m-3, la alimentación es conducida sobre un catalizador de hidrotreamiento en el primer reactor, donde los compuestos orgánicos de nitrógeno y azufre, se convierten a NH_3 y a sulfuro de hidrógeno. El efluente total se pasa entonces al reactor de descomposición térmica e hidrogenación catalíticas simultáneas y realiza su función en presencia de NH_3 y de sulfuro de hidrógeno a una conversión que varía entre 40% y 70%. Parte de lo que no se convierte, después de la separación apropiada, se recicla al reactor principal.

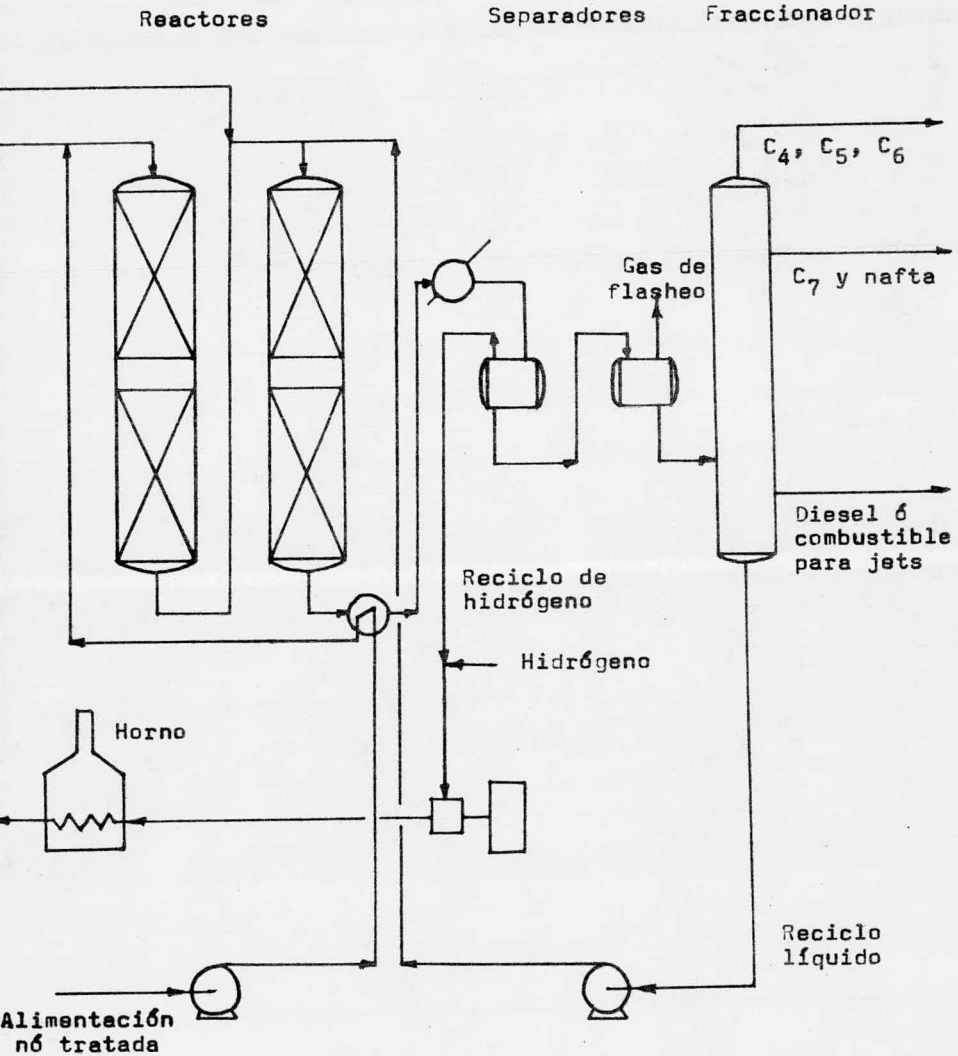


Figura D"-3. Unidad típica de descomposición térmica catalítica e hidrogenación catalítica simultáneas con hidrotratamiento.

ISOMERIZACION DE PARAFINAS.

Este proceso es uno de los procesos menos usados en las refinerías actuales, pero la isomerización de los hidrocarburos parafínicos normales juega un papel importante debido a la gran demanda de gasolinas de alto octanaje, y esta demanda será mayor si el uso del tetraetilo de plomo es restringido o eliminado.

Por definición, las parafinas de cadenas lineales (no ramificadas) poseen el más bajo octanaje en la serie de hidrocarburos clasificados como gasolina. El proceso de isomerización está encaminado a ramificar las fracciones del petróleo que contienen de 4 a 6 átomos de carbono. Las alimentaciones empleadas son relativamente puras y la simplicidad y naturaleza isotérmica de las reacciones de isomerización hacen posible que los datos obtenidos del laboratorio y de las plantas piloto se utilicen en la operación comercial.

La isomerización de las parafinas normales, como muchas de sus aplicaciones catalíticas en las refinerías, generalmente requiere un catalizador bifuncional. Los catalizadores convencionales usualmente consisten de un soporte promovido con algún halógeno capaz de proporcionar actividad iónica, acoplado a un metal activo (Pt^0 , Ni^0) - que promueve la actividad y prolonga la vida del catalizador al hidrogenar rápidamente a los precursores del residuo carbonoso, antes de que éste se acumule y desactive al catalizador. También se han desarrollado procesos de isomerización que usan ácidos minerales fuertes como catalizadores, por ejemplo, el sistema ácido clorhídrico-cloruro de aluminio, sin un componente metálico activo.

Los catalizadores más activos, son las zeolitas de tipo Y, -

parcialmente descationizadas y parcialmente intercambiadas con cationes multivalentes. En contraste a otros soportes, los filtros moleculares sin el metal activo, tienen tal actividad en la isomerización, que a partir de una alimentación de hexano normal, se produce alrededor de 20% de isómeros con un radical metilo y 0.5% de 2,2 dimetilutano a 340°C; en comparación, un catalizador amorfo de sílice-alúmina produce el mismo nivel de ruptura en las moléculas, pero sólo el 1% en peso de isohexanos. Pequeñas cantidades de metal noble incrementan la actividad en la isomerización, conservándose la misma capacidad de ruptura en las moléculas, a la misma temperatura. Normalmente, los catalizadores zeolíticos contienen de 0.5% a 2% de Pd⁰ ó de Pt⁰.

La actividad iónica y la especial constitución de los filtros moleculares, son una ventaja extra porque eliminan problemas de diseño y ciertas restricciones en la operación, que se presentan con muchos catalizadores convencionales de isomerización que contienen halógenos como activadores. Por ejemplo, las corrientes de alimentación húmedas desactivan a los catalizadores convencionales al deslazar a los activadores, lo que causa problemas de corrosión en otras partes de la planta; la actividad catalítica debe entonces ser restituida ya sea por el reemplazo frecuente de los activadores, añadiéndolos a las corrientes de alimentación ó por regeneraciones frecuentes. Esta última solución puede agravar más el problema, ya que algo de agua se forma durante la oxidación regenerativa, lo cual sigue perjudicando al activador.

Con los filtros moleculares, por otra parte, la actividad se mantiene después de una prolongada exposición a corrientes de alimentación que contienen hasta 1000 ppm de agua y 50 ppm de azufre. Cuando las concentraciones de azufre son mayores, la conversión es propor

ionalmente reducida, pero la actividad original puede ser recobrada reduciendo el contenido de azufre en la alimentación. Fig. D"-4.

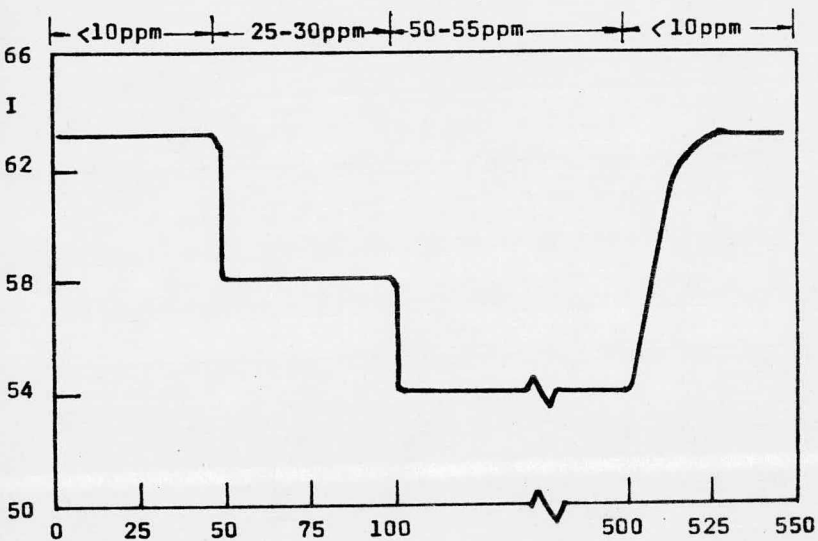
En la isomerización de parafinas, la actividad y selectividad de los catalizadores a base de zeolitas, son tales que las conversiones del pentano y del hexano son llevadas cerca del equilibrio a temperaturas entre 310 y 430°C. Además, las alimentaciones que contienen pentano, hexano y heptano, pueden ser isomerizadas separada ó simultáneamente. Potencialmente este proceso no provocaría los problemas de corrosión que presentan los catalizadores convencionales y evitaría el pretratamiento de las corrientes de alimentación.

ALKILACION

En este proceso, el propileno, butileno y amilenos resultantes de la descomposición térmica catalítica, se hacen reaccionar con el isobutano para producir isoparafinas de alto octanaje. Esto es sólo un ejemplo de las reacciones de alquilación en las cuales se pueden utilizar ventajosamente los catalizadores zeolíticos.

Los filtros moleculares de tipo Y y de tipo L en las formas parcialmente descationizadas y parcialmente intercambiadas con cationes multivalentes, catalizan las reacciones del tipo de Friedel y Crafts: alquilación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con olefinas y halogenuros de alquilo. Catalizadores con actividad iónica muy fuerte, como los ácidos de Bronsted, soportados y no soportados, se requieren en estas reacciones.

La actividad mostrada por los catalizadores zeolíticos es tan alta como la proporcionada por el cloruro de aluminio-ácido clorhídrico, que es el catalizador típico para las reacciones de Friedel y



I: isopentano en el producto, % en peso.

Figura D^m-4. Efecto del azufre en la isomerización del pentano con un filtro molecular como catalizador.

crafts, y substancialmente mayor que la obtenida con los catalizadores amorfos de sílice alúmina ó con los catalizadores a base de ácidos minerales. Más aún, los catalizadores zeolíticos proporcionan actividad iónica alta sin las indeseables reacciones laterales encontradas con los catalizadores a base de ácidos minerales. Así, los compuestos sensibles a los ácidos, son degradados por los catalizadores convencionales, pero son alquilados en gran proporción por los catalizadores zeolíticos. Potencialmente con el uso de estos catalizadores como agentes de alquilación, se evita, como en la isomerización, los problemas de corrosión y se disminuye considerablemente el tratamiento de la alimentación al reactor.

Aunque existen otras aplicaciones potenciales de los filtros moleculares como catalizadores, (tabla XVII), las investigaciones y experimentaciones se han enfocado hacia los procesos de isomerización- alquilación, debido a la gran demanda de combustibles que existe en nuestros días y la necesidad de obtener el máximo aprovechamiento de la energía que proporciona el petróleo.

A I. Clasificación por grupos de algunas zeolitas

Nombre	Contenido típico de la celda unitaria	Densidad del esqueleto g/cc	Frac-ción porosa	Tipo de canales
Grupo 1) Cima	$\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.85	0.18	1
Notoma	$\text{Ba}_2 [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.59	0.31	3
psita	$(\text{K}, \text{Na})_{10} [(\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	1.58	0.31	3
	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	1.57	0.41	3
Grupo 2) tita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_{2.7} [(\text{AlO}_2)_{5.4} (\text{SiO}_2)_{12.6}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	1.55	0.40	3
inita	$\text{Ca}_3 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.54	0.40	2
	$(\text{Na}_{1.2} \text{K}_{2.8}) [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	1.50	0.40	3
Grupo 3) R)	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	1.27	0.47	3
4	$\text{Na}_8 \text{TMA} [(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{15}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	1.30	0.47	3
Grupo 4) R)	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	1.31	0.50	3
	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	1.27	0.48	3
Grupo 5) 10)	$\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.76	0.23	2
olecita	$\text{Ca}_8 [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1.75	0.31	2
ngtonita	$\text{Ba}_2 [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.68	0.36	2

LA I, continúa...

Nombre	Contenido típico de la celda unitaria	Densidad del esqueleto g/cc	Frac-ción porosa	Tipo de canales
Grupo 6 (10 ¹⁶)				
edenita	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1.70	0.28	2
stilbita	$\text{Ca}_3 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{18}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.76	0.25	2
kitafita	$\text{Li}_2 [(\text{AlO}_2)_2 (\text{SiO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.02	0.23	1
Grupo 7 (10 ²⁰)				
inoptilotita	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1.71	0.34	-
ulandita	$\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1.69	0.39	2
stilbita	$\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	1.64	0.39	2
Estructura desconocida				
		Densidad g/cc	Volúmen poroso cc/g	Talla de poro aprox. Angs.
	$\text{K}_{11} [(\text{AlO}_2)_{11} (\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.28	0.16	2.6
	$\text{K}_7 [(\text{AlO}_2)_7 (\text{SiO}_2)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.22	0.08	2.6
	$\text{K}_{42} [(\text{AlO}_2)_{42} (\text{SiO}_2)_{76}] \cdot 107\text{H}_2\text{O}$	2.18	0.22	3.6

Nota: la mayoría de las zeolitas sintéticas son de estructura desconocida, y muy pocas tienen utilidad práctica.

TABLA II. Aberturas formadas por anillos de tetrahedros encontrados en las estructuras zeolíticas.

No. de tetrahedros en el anillo	Máxima dimensión libre (A)
4	1.6
5	1.5
6	2.8
8	4.3
10	6.3
12	8.0
18 (propuesto pero no observado)	15.0

TABLA III. Grupo I, zeolita: ANALCIMA.

Composición química

Fórmula típica del óxido: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Contenido típico de la celda unitaria: $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Variaciones: $\text{Si/Al} = 1.8-2.8$; $\text{H}_2\text{O} = 14-18$

Datos cristalográficos

Simetría: Cúbica Densidad: 2.25 g/cc
Volumen de la celda unitaria: 2590 \AA^3
Constante de la celda unitaria: $a = 13.72 \text{ \AA}$

Propiedades Estructurales

USC: Anillo simple de 4 miembros Volumen poroso: 0.18cc/cc
Tipo de Cavidad: No especificado
Densidad del esqueleto: 1.85 g/cc
Sistema de canales: Unidimensional
Hidratados-
 Abertura libre: Anillo de 6 miembros, 2.6 Å
 Localización de los cationes: 16 en 24 sitios
Deshidratados-
 Abertura libre: Desconocido
 Localización de los cationes: Desconocido
Efecto de la deshidratación: Continua y reversible; estable a 700°C
Molécula mayor adsorbida: NH_3
Diámetro cinético: 2.6 Å

Tabla III..... Grupo 2; zeolita: ERIONITA.

Composición química

Fórmula de óxidos: $(Ca, Mg, Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
 Contenido típico de la celda unitaria: $(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4.5} [AlO_2]_9 (SiO_2)_{27} \cdot 27H_2O$
 Variaciones: Si/Al = 3-3.5; iones alcalinos en mayor proporción que los iones alcalino-térreos.

Datos cristalográficos

Simetría: Hexagonal Densidad: 2.02 g/cc
 Volumen de la celda unitaria: 2300 Å³
 Constantes de la celda unitaria: a = 13.26 Å; c = 15.12 Å

Propiedades estructurales

USC: Anillos simples de 6 miembros Volumen poroso: 0.35cc/cc
 Tipo de cavidad: 4, 23-hedro
 Densidad del esqueleto: 1.51 g/cc
 Sistema de canales: Tridimensional, perpendiculares a c;
 Unidimensional, 2.5 Å, paralelos a c

Hidratados-

Aberturas libres: Anillo de 8 miembros, 3.6 por 5.2 Å
 Localización de los cationes: En las cavidades 4

Deshidratados-

Efecto de la deshidratación: Estable

Molécula mayor adsorbida: hidrocarburos parafínicos normales

Diámetro cinético: 4.3 Å

TABLA III..... Grupo 3; zeolita: A

Composición química

Fórmula de óxidos:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Contenido típico de la celda unitaria:	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Variaciones:	$\text{Si/Al} = 0.7-1.2$

Datos cristalográficos

Simetría:	Cúbica	Densidad:	1.99 g/cc
Volúmen de la celda unitaria:	1870 Å ³		
Constante de la celda unitaria:	$a = 12.32 \text{ Å}$		

Propiedades Estructurales

Esqueleto: Arreglo cúbico de cavidades β eslabonadas por unidades D4R

USC: Anillo doble de 4 miembros

Volúmen de poros: 0.47 cc/cc Cavidades: α, β

Densidad del esqueleto: 1.27 g/cc

Sistema de canales: Tridimensional; 4.2 Å y 2.2 Å

Hidratados-

Aberturas libres: 2.2 Å en la cavidad β y 4.2 Å en la α

Localización de los cationes: 8 en S_I en los anillos de 6 miembros, 4 cationes con el H_2O en los anillos de 8

Deshidratados-

Aberturas libres: 4.2 Å

Localización de los cationes: 8 en S_I en los anillos de 6 miembros, 3 en S_{II} en los de 8 miembros, 1 en S_{III} en los de 4 miembros

Efecto de la deshidratación: Ninguno en el esqueleto, 4 cationes se mueven a S_{II}

Localización de las moléculas de H_2O : Arreglo dodecaédrico en las cavidades α
4 moléculas en las cavidades β

Mayor molécula adsorbida: C_2H_4 a TA, O_2 a -183°C

Diámetro cinético: 3.9 y 3.6 Å

TABLA III..... Grupo 4; zeolita: Y

Composición química

Fórmula de óxidos: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$

Contenido típico de la celda unitaria: $\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$

Variaciones: $\text{Na/Al } 0.7-1.1; \text{ Si/Al } = 1.5 \text{ a alrededor de } 3$

Datos cristalográficos

Simetría: Cúbica Densidad: 1.92 g/cc

Volúmen de la celda unitaria: 14901 a 15347 Å³

Constantes de la celda unitaria: a = 24.85-24.61 Å

Propiedades estructurales

Esqueleto: Octaedro truncado, cavidades β, unidas tetrahédricamente por medio de D6R, en arreglo semejante a -- átomos de carbono en diamante. Contiene 8 cavidades de aprox. 13 Å de diámetro en cada celda unitaria.

USC: Anillo doble de 6 miembros

Tipo de cavidad: β, 26-hedro Densidad del esqueleto: 1.25-1.29g/cc

Volúmen poroso: 0.48 cc/cc

Sistema de canales: Tridimensional

Hidratados-

Aberturas libres : Anillos de 12 miembros, 7.4 Å; de 6 miembros, 2.2 Å

Localización de los cationes: Ver estructuras del tipo Faujosita

Deshidratados-

Aberturas libres: Aproximadamente 7.4 Å

Localización de los cationes: Ver estructuras del tipo Faujosita

Efecto de la deshidratación: Estable y reversible.

Localización de las moléculas de agua: no localizada específicamente

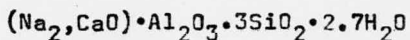
Mayor molécula adsorbida: $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$

Diámetro cinético: 8.1 Å

Tabla III..... Grupo 5; zeolita: MESOLITA

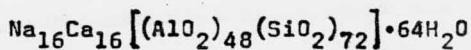
Composición química

Fórmula de óxidos

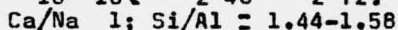


Contenido típico de la

celda unitaria:



Variaciones:



Datos cristalográficos

Simetría:

ortorrómbica

Densidad: 2.26 g/cc

Volúmen de la celda unitaria:

6814 Å³

Constantes de la celda unitaria: a = 18.43 Å; b = 56.45 Å

c = 6.55 Å

Propiedades estructurales

Esqueleto:

cadena eslabonada transversalmente, en unidades 4-1

SC:

Unidad 4-1

Volúmen de poros: 0.30 cc/cc

Densidad del esqueleto: 1.75 g/cc

Sistema de canales: bidimensional

hidratados-

Aberturas libres:

Anillos de 8 miembros, 2.6 por 3.9 Å

Localización de los

cationes:

En los canales, con H₂O

deshidratados-

Efecto de la deshidratación: inestable, nueva estructura a 300°C

Molécula mayor adsorbida: H₂O

Diámetro cinético: 2.6 Å

BLA III..... Grupo 6; zeolita: MORDENITA (ZEOLON)

Composición química

Fórmula de óxidos: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9-10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Contenido típico de la celda unitaria:

$\text{Na}_{8.7} [(\text{AlO}_2)_{8.7} (\text{SiO}_2)_{39.3}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Relaciones:

$\text{Si/Al} = 4.5-5$

Propiedades cristalográficas

Simetría: ortorómbica

Constantes de la celda unitaria: $a = 18.1 \text{ \AA}$; $b = 20.4 \text{ \AA}$;

$c = 7.5 \text{ \AA}$

Propiedades estructurales

Esqueleto: Cadenas complejas de anillos de 5 miembros, eslabonadas transversalmente por anillos de 4 miembros.

Capacidad: Unidad 5-1 Volumen de poros: 0.28 cc/cc

Densidad del esqueleto: 1.7 g/cc

Sistema de canales: Bidimensional

Características

Aberturas libres: Anillos de 12 miembros; 6.7 por 7 Å

Molécula mayor adsorbida: C_6H_6

Radio cinético: 6.2

TABLA III..... Grupo 7; zeolita: CLINOPTILOLITA. (Concluye Tabla III)

Composición química

Fórmula de óxidos: $(Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$

Contenido típico de la celda unitaria: $Na_6 [(AlO_2)_6 (SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$

Variaciones: Ca, K, Mg: también presentes; el Na y el K en mayor proporción que el Ca
Si/Al, 4.25 a 5.25

Datos cristalográficos

Simetría: monoclinica Densidad: 2.16 g/cc

Volúmen de la celda unitaria: 2100 \AA^3

Propiedades estructurales

Esqueleto: Configuración especial de tetrahedros, formando anillos de 4 y 5 lados dispuestos en láminas.

USC: Unidad 4-4-1

Volúmen de poros: 0.34 cc/cc Densidad del esqueleto: 1.71 g/cc

Deshidratados-

Efecto de la deshidratación: Muy estable- en aire a 700°C

Mayor molécula adsorbida: O_2

Diámetro cinético: 3.5 A

LA IV. ZEOLITAS SINTETICAS. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Nombre de Zeolita	Composición típica de los react. (moles/ Al_2O_3)			Reactantes	Conds. Temp. °C; Tiempo en hrs.	Comp. Zeolita (moles/ Al_2O_3)		
	Li_2O	SiO_2	H_2O			Li_2O	SiO_2	H_2O
A	1	2	xs	Sílica gel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ LiOH	250 36-60hr	1	2	4
Calcina ^a 1	4	34		LiOH, Li_2CO_3 Sílica sol $\text{Al}(\text{OH})_3$	152 67	No analizada		

Sistema: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Nombre de Zeolita	Composición típica de los react. (moles/ Al_2O_3)			Reactantes	Conds. Temp. °C; Tiempo	Comp. Zeolita (moles/ Al_2O_3)		
	Na_2O	SiO_2	H_2O			Na_2O	SiO_2	H_2O
Zeolita A (muerta grande)	2.6	15.6	56	NaAlO_2 , Diatomita Silicato de sodio	175 16 días	1	9-10	6.7
Zeolita A (muerta grande)	1.2	10.7	53	NaAlO_2 , Acido silícico Silicato de sodio	260 24 días	1	9-10	6.7

Sistema: $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Nombre de Zeolita	Composición típica de los react. (moles/ Al_2O_3)			Reactantes	Conds. Temp. °C	Comp. Zeolita (moles/ Al_2O_3)		
	K_2O	SiO_2	H_2O			K_2O	SiO_2	H_2O
	8	20	200	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Sílica gel Sílica coloidal KOH, silicato de potasio	100-150	1	6	6

A. V. ZEOLITAS SINTETICAS A PARTIR DEL METAKAOLIN.

Zeolita	Composición de los reactos. (moles/ Al_2O_3)			Reactantes	Conds. típicas de Temp. (°C)	Comp. zeolita (moles/ Al_2O_3)		
	Na_2O	SiO_2	H_2O			Na_2O	SiO_2	H_2O
	2.4	2	96	Metakaolín, NaOH	80-85 Reposar a TA 16 hr	Igual que A		
	4	10	120	Metakaolín, NaOH, silicato de Na	100, Reposar a TA 3 días	Igual que P		
	4	4	160	Metakaolín, silicato de Na, NaOH	100, Reposar a TA 3 días	1	2.5	
	3.5	7	140	Metakaolín, NaOH, silicato de Na, NaCl, ($NaCl/Al_2O_3$ igual a 2)	100, reposar a TA 24 hr	1	3.5	
	4.4	11	264	Metakaolín calcinado y tratado con ácido, aluminato de Na, SiO_2/Al_2O_3 del metakaolín tratado: 143	100, reposar a TA de 1 a 14 días	0.8	5.1	7.2
K_2O	2.2	11	176	Metakaolín calcinado y tratado con ácido, NaOH, KOH.	100, reposar a TA de 1 a 4 días	0.9 K_2O	5.7	4.7

BLA VI. Efecto del intercambio catiónico sobre el volúmen de poros de la ZEOLITA A.

Unidad Unitaria	Densidad (g/cc)	a_0 (Å)	V_p' (Å ³ /cu)
Na ₄ (A) · 24H ₂ O	1.91	12.04	735
Na ₁₂ (A) · 27 H ₂ O	1.99	12.32	833
Na ₁₂ (A) · 24 H ₂ O	2.76	12.38	733
Na _{9.6} Na _{2.4} (A) · 20 H ₂ O	3.36	12.38	584
Na ₆ (A) · 30 H ₂ O	2.05	12.26	883

BLA VII. Volúmen de poros de la zeolita NaX en función de diferentes moléculas adsorbidas. (Si/Al = 1.25).

Molécula Ads.	t(°C)	x_s (g/g)	V_p (cc/g)	V_f (cc/cc)	V_p' (Å ³ /cu)	Molécs. por c.u.
0	25	0.355	0.36	0.51	7908	265
2	-78	0.395	0.33	0.48	7350	120
	-183	0.418	0.30	0.44	6757	140
	-183	0.726	0.27	0.38	5950	116
	-78	0.726	0.25	0.36	5622	74
	-183	0.356	0.31	0.45	6923	149
	-196	0.279	0.35	0.50	7680	134
etano	25	0.184	0.30	0.42	6581	34
pentano	25	0.157	0.26	0.38	5860	29
2,4- trimetilpentano	25	0.186	0.27	0.39	6006	22
benzono	25	0.260	0.30	0.42	6609	45
(H ₉) ₃ N	25	0.227	0.29	0.42	6490	16

BLA VIII. Volúmen de poros en la zeolita X (Si/Al = 1.33) para parafinas y otros hidrocarburos a $p/p_0 = 0.5$

Hidrocarburo	T (°K)	V_g (g/g)	V_p (cc/g)	V_f (cc/cc)	Molecs./c.u.
etano	298	0.193	0.311	0.445	35.8
pentano	298	0.190	0.309	0.44	34.8
etano	298	0.202	0.309	0.44	31.3
etano	298	0.212	0.311	0.445	28.3
etano	313	0.212	0.308	0.44	24.4
octano	298	0.194	0.282	0.40	22.7
benzeno	303	0.256	0.295	0.42	43.3
luena	313	0.256	0.301	0.43	36.8
lopentano	303	0.246	0.334	0.46	45.1
clohexano	313	0.203	0.268	0.38	33.0

BLA IX. Algunos productos de la transformación de la zeolita Y a altas presiones.

Temp. (°C)	Presión (kilobares)	Producto
300	15	P
400	10	Analcima
400	25	Jadefita
500	5	Analcima
500	20	Jadefita
500	5	Analcima
500	25	Jadefita
700	15	Albita

BLA X. Estabilidad de algunas zeolitas al HCl anhidro a 228 Torr

Zeolita	Proporción Si/Al	A 200°C	A 610°C
denita Na	4.75	Estable	Estable
noptilotita Na	4.65	Estable	Estable
lita L	3.0	Estable	Estable
	2.4	Estable	Estable
	1.33	Inestable	----
	1.0	Inestable	----
acita Na	2.5	Inestable	----

Tabla XI. Capacidad de intercambio catiónico de algunas zeolitas.

Zeolita	Si/Al	miliequiv./g (anhidro)		miliequiv./g (hidratado)	
		Polvo	Con 20% de aglom.	Polvo	Con 20% de aglom.
Chabazita	2	5.0		3.9	
Mordenita	5	2.6		2.3	
Clinoptilolita	3	3.8		3.1	
Chabazita	4.5	2.6		2.2	
Zeolita A	1	7.0	5.6	5.5	4.4
Zeolita X	1.25	6.4	5.1	4.7	3.8
Zeolita Y	2	5.0	4.0	3.7	3.0

Tabla XII. Valores de autodifusión en la Mordenita.

Carga catión	Diám. catión	S	D ⁱ	t(°C)	Energía de activación (Kcal/mol)
	(A)	(cm ² /g)	(cm ² seg ⁻¹)		
2+	1.90	2520	2.5 × 10 ⁻¹³	24.0	8.74
	2.66	6370	1.22 × 10 ⁻¹³	20.0	7.14
	2.96	4980	1.31 × 10 ⁻¹³	22.0	20.26
	3.38	4980	0.05 × 10 ⁻¹³	28.75	4.31
2+	1.98	9090	1.13 × 10 ⁻¹⁷	27.0	10.45
2+	2.26	10600	0.15 × 10 ⁻¹⁵	20.5	15.97
2+	2.70	10100	0.45 × 10 ⁻¹⁵	18.5	10.14

Tabla XIII. Intercambio iónico en etanol (25°C, concentración total 0.2N)

Zeolita	Ión	A _S	A _Z	α_B^A	Disolvente
NaX	K ⁺	0.54	0.46	0.72	Agua
NaX	K ⁺	0.36	0.64	3.2	Etanol
	NH ₄ ⁺	0.56	0.38	0.48	Agua
	NH ₄ ⁺	0.46	0.50	1.2	Etanol
NaX	Na ⁺	0.70	0.20	0.11	Agua
	Na ⁺	0.94	0.04	0.003	Etanol
	K ⁺	0.67	0.33	0.25	Agua
	K ⁺	0.92	0.08	0.075	Etanol
NaA	NH ₄ ⁺	0.58	0.38	0.44	Agua
	NH ₄ ⁺	0.45	0.50	1.22	Etanol
	K ⁺	0.54	0.46	0.72	Agua
	K ⁺	0.55	0.45	0.67	Etanol
NaA	Na ⁺	0.38	0.40	1.1	Agua
	Na ⁺	0.64	0.23	0.17	Etanol

Tabla XIV. Factores de selectividad de algunas zeolitas por el NH₄⁺

Zeolita	Capacidad de intercambio (meq/g)	$\alpha_B^{NH_4^+}$
(forma potásica)	5.3	3.6
	4.0	0.95
	3.9	0.90
Linoptilotita	1.2	1.7

Nota 1: B representa a los otros iones competidores

Nota 2: la zeolita X, en forma de extrusión, con 20% de aglomerante.

TABLA XV. Algunos procesos comerciales de adsorción utilizando filtros moleculares.

A.- REFINACION DEL PETROLEO

Descomposición térmica	Secado del reciclo de hidrógeno
hidrogenación catalíticas	Purificación del reciclo de hidrógeno
Alkilación	Secado de la alimentación
Isomerización	Secado de la alimentación
	Desulfurización de la alimentación
Reformado catalítico	Secado del reciclo de hidrógeno
	Separación iso/normal
	Secado de la alimentación
Recuperación de vapores	Secado de aceite adsorbador
	Secado de gas de refinería
Terminado de productos ligeros	Secado del butano
	Secado del pentano
	Secado del hexano
	Secado del heptano
	Secado de combustibles de "jets"
	Secado del benzeno
	Secado del Xileno
	Desulfurización del pentano

B.- INDUSTRIAS QUIMICAS Y PETROQUIMICAS

Amoníaco	Desulfurización de la alimentación
	Purificación del gas de síntesis
Hidrógeno	Desulfurización de la alimentación
	Remoción de hidrocarburos
	Purificación del hidrógeno
Nó saturados	Secado del gas de descomposición térmica
	Secado del etileno
	Secado del propileno
	Secado del buteno
	Secado del butadieno
	Remoción del CO ₂ del etileno

TABLA XV, continúa...

Detergentes biodegradables

Recuperación de parafinas normales del keroseno

Secado del keroseno

Aromáticos

Secado del ciclohexano

Secado del estireno

Secado de disolventes

Otros productos químicos

Secado del butanol

Secado del tetracloruro de carbono

Secado de la acetona

Secado del CO₂

Secado del acrilonitrilo

Secado del fenol

Secado de la piridina

Secado del etanol

C.- GASES ATMOSFERICOS

Oxígeno, nitrógeno y argón

Secado de la alimentación de aire

Remoción del CO₂ de la alimentación de aire

Secado del argón

Separación de la mezcla N₂/O₂

Secado del nitrógeno

Remoción de las trazas de O₂ del argón

D.- INDUSTRIA DEL GAS NATURAL

Secado del gas natural

Proceso

Secado de condensados

Secado del aceite adsorbedor

Secado de gas ácido de Canadá

Almacenaje

Secado del gas natural

Secado del helio

TABLA XVI. Porcentaje de hidrocarburos adsorbidos en los filtros moleculares CaX y NaX

Hidrocarburo	Fórmula	% aproximado adsorbido en	
		CaX	NaX
n-Decilbenzeno	$C_{16}H_{26}$	100	100
1,3,5-Trietilbenceno	$C_{12}H_{18}$	6	100
6-Decil-(1,2,3,4 tetra hidronaftaleno)	$C_{20}H_{32}$	50	100
2 Butil-1-Hexilindano	$C_{19}H_{30}$	-	100
2 Butil-5-Hexilindano	$C_{19}H_{30}$	60	100
1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-Dodecahidrocriseno	$C_{13}H_{24}$	5	100

LA XVII. Algunas aplicaciones catalíticas de los filtros moleculares, comerciales y potenciales

PROCESO	ALIM./PRODS.	ASPECTOS SOBRESALIENTES
FORMADO CATALITICO	Nafta/gasolina	Activadores innecesarios; pretratamiento de la alimentación -- minimizado
ISOMERIZACION	Olefinas bajo PM/gasolina	Sin corrosión
ISOMERIZACION DE AROMATICOS	Corrientes olefinicas y aromáticas de poco valor/aromáticos alquilados de valor	Sin corrosión; pretratamiento de la alimentación minimizado
ISODERIVACION	Tolueno/Benzeno	Alta actividad; selectividad mejorada
ISOMERIZACION	Benzeno/Ciclohexano	Resistencia mejorada - al envenenamiento con azufre
ISOMERIZACION DE GASAS Y ACEITES	Aceites no saturados/aceites saturados	Alta selectividad, baja isomerización
ISOMERIZACION SELECTIVA	Olefinas ramificadas y no ramificadas/n alcanos y olefinas ramificadas	Problemas de separación minimizados
ISOMERIZACION	Etilbenzeno/Estireno	Selectividad mejorada
ISOMERIZACION DE HALOGENACION	Halogenuros de alquilo/olefinas	Selectividad mejorada
ISOMERIZACION DE ISOPARAFINAS	C ₂ /C ₃ /C ₄ /C ₅ (olefinas) e isobutano/productos alquilados de alto octano	Sin corrosión, fácil operación
ISOMERIZACION DE XILENOS	Orto y Meta Xilenos/para Xilenos	Sin corrosión, pretratamiento de la alimentación minimizado
ISOMERIZACION	Destilados/Gasolina y destilados/combustible para jets	Alto octano
ISOMERIZACION CATALITICO	Aceite/Gasolina	Incremento en producción, coke minimizado

Tabla XVII, continúa...

PROCESO	ALIM./PROD.	RISGOS SOBRESALIENTES
TRATAMIENTO DEL PETROLEO	Existencias conteniendo azufre, nitrógeno e impurezas metálicas/existencias libres de impurezas	Alta actividad
ISOMERIZACION DE C ₅ , C ₆	n-C ₅ , n-C ₆ /isobutano	Sin corrosión, pretratamiento de la alimentación minimizado
ISOMERIZACION DEL BUTANO	Butano normal/isobutano	Sin corrosión, pretratamiento de la alimentación minimizado

TABLA XVIII. Productividad en la descomposición térmica con
alúmina activada y un catalizador zeolítico

CATALIZADOR	Alúmina	Zeolita	Zeolita
CONVERSION, %	70	70	80
PRODUCTOS, % en Vol., base alimentación.			
Gas combustible	5.69	3.10	4.48
C ₃	3.41	2.65	3.43
C ₃	6.96	5.84	8.00
C ₄	2.23	1.43	2.11
C ₄	5.90	5.94	7.38
C ₄	8.90	6.42	8.32
C ₅	44.43	56.76	60.11
aceites ligeros	18.54	21.00	12.24
aceites pesados	11.45	9.00	7.76
	<u>107.51</u>	<u>112.14</u>	<u>113.63</u>

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

PARTE I: Introducción al estudio de las zeolitas.

- 1.- Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves;
Wiley-Interscience, 1-26, 1974.
- 2.- Molecular Sieve Zeolites; American Chemical Society, 101, 102:1,
Washington, D.C., 1971.
- 3.- Reed T.B., Breck D.W.; J. Amer. Chem. Soc., 78:5972, 1956.
- 4.- Breck D.W., Molecular Sieve Zeolites, Advanced Chemical Serv.
American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.

PARTE II: Qué son las zeolitas.

- 1.- Meier W.M., Molecular Sieves, Society of Chemical Industry,
10, London, 1968.
- 2.- Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M., Reed T.B., Thomas T.L.,
Journal Amer. Chem. Soc., 78:5963, 1956.
- 3.- Hay R.L., Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks,
Special Paper No. 85, Geological Soc. of America, New York,
1966.
- 4.- Sand M.L., Coblenz W.S., Sand L.B.; Molecular Sieve Zeolites,
Advan. Chem. Serv. 101, Amer. Chem. Soc., 127, Washington, D.C.,
1971.
- 5.- Breck D.W., Flanigen E.M.; Molecular Sieves, Society of Chem.
Ind., 39, London, 1968.
- 6.- Zhdanov S.P., Molecular Sieves, Soc. of Chem. Ind., 62, London,
1968.
- 7.- Kondis E.F., Dranoff J.F.; Molecular Sieves Zeolites, Advan.
Chem. Serv., 102, Amer. Chem. Soc., 171, Washington D.C., 1971.
- 8.- Brunauer S.; The Adsorption of Gases and Vapors,
Princeton Univ. Press, 68-82, Princeton, N.J., 1945.

- Thomas J.L., Mange M., Egrand C.; Molecular Sieves Zeolites, Advan. Chem. Serv. 102, Am. Chem. Soc., 1971.
- Barrer R.M., Zeolites, Jour. Chem. Soc., 2342 (1950), Nature 164:112, (1949).
- McDaniel C.V., Maher P.K., Molecular Sieves, Soc. of Chem. Ind., 186, London, 1968.
- Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves; Wiley Interscience, 29-440, New York, 1974.

PARTE III: Usos comerciales y potenciales más importantes de las zeolitas.

- Helfferich F., Ion Exchange, Mc Graw Hill, 185, New York, 1962.
- Treybal, Mass Transfer Operations, 2^a Ed., Mc Graw Hill, New York, 1962.
- Smith J.M., Chemical Engineering Kinetics, 2^a Ed. Mc Graw Hill, New York, 1970.
- Young P.L., Jr., Molecular Sieve Adsorption in LNG Plant Prepurification. Linde Molecular Sieves Bulletin.
- Schoofs R.J., Natural Gas Clean-up prior to Liquefaction. Linde Molecular Sieves Ads. Bull.
- Ramírez F y Anderson R.A.; Qué usos tienen los tamices moleculares. Petróleo Internacional. 12-1, 1975-1976.
- Pickert P.E., Bolton A.P., Lanewala M.A., Molecular Sieves Zeolites; Chemical Engineering, 16, 133, 1968.
- Doshier J.R., Trends in Petroleum Refining; Chemical Eng., 96, Ag. 1970.
- New Chemicals, Molecular Sieves Enter the Catalyst Market, Chem. Eng., 52, dic. 21, 1964.

- 10.- Minachev, Isakov, Garanin; Effect of the Nature of the Cation on the Catalytic Activity of Zeolite Y in the Alkilation of - Bencene with Propylene, International Chem. Engineering, 91, 1967.
- 11.- Collins J.J., Where to use Molecular Sieves, Chem. Eng. Prog., 64:66, 1968.
- 12.- Wollaston E.G., Haflin W.J., Ford W.D.; What Influences Cat-Cracking. Hidrocarbon Processing, 93, Gulf Publishing Company, Houston, Texas; 1975.
- 13.- Ward J.W., The Varieties of Hydrocracking, Hidrocarbon Processing, 101, Gulf Publishing Company; Houston, Texas, 1975.
- 14.- Wollaston, Fluid Catalytic Cracking, Hidrocarbon Processing, 89, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1972.



TESIS "CLASICAS"

PASEO DE LAS FACULTADES 32-D
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA 20. D. F.