

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

MODIFICACION DE ZEOLITAS POR FLUORACION DIRECTA

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

NORMA ANGELICA SANCHEZ FLORES



TUTOR: Dr. JOSE MANUEL SANIGER BLESA
AÑO: 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS:

- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.
- A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) por el apoyo recibido a través del programa de superación del personal académico (PASPA).
- A los miembros de mi comité tutorial:
Dr. David Díaz, , por su orientación en la realización de este trabajo
Dr. José Fripiat, por su experiencia y ayuda en la realización de este trabajo
Dr. José Saniger, por su apoyo y dirección durante la realización de este trabajo.
- Al jurado integrado por el Dr. José J. Fripiat, Dr. Liberto de Pablo, Dr. Manuel de Jesús Salmón, Dr. Pedro Bosch, Dra. Gabriela A. Díaz, Dr. Vladimir Basiuk y Dr. René Miranda, quienes revisaron exhaustivamente el manuscrito de este trabajo.
- Al personal del laboratorio de fluorescencia de rayos X del Instituto de Geología de la UNAM, por los análisis realizados de elementos pesados en las muestras de zeolitas.
- A la M. en C. Leticia Baños López del Instituto de Materiales de la UNAM por la realización de los análisis de difracción de rayos X.
- Al Sr. Hugo A. Sánchez F. del CCADET de la UNAM por el apoyo técnico recibido en cuanto a reparación de los equipos utilizados y el montaje de muestras en los mismos (analizador de desorción a temperatura programada y espectrómetro infrarrojo).

A todas las personas
que de una u otra forma colaboraron
en la realización de este trabajo,
en especial a mi familia
de quienes siempre
he tenido su total apoyo
y a Dios por darme la oportunidad
de concluir este trabajo.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
Capítulo 1. ANTECEDENTES	
1.1 Las zeolitas.....	6
1.2 Estructura de las zeolitas.....	8
1.3 El Aluminio en las zeolitas.....	14
1.4 Desaluminización de zeolitas.....	16
1.5 Desaluminización de zeolitas con flúor.....	22
Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1 Zeolitas utilizadas.....	25
2.2 Fluoración de las zeolitas.....	25
2.3 Caracterización de las zeolitas.....	27
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1 Análisis global de las zeolitas HY-a y ZSM-5a.....	31
3.2 Zeolita tipo Y (HY-a).....	34
3.2.1 Difracción de rayos X	34
3.2.2 Resonancia magnética nuclear del ²⁷ Al.....	35
3.2.3 Desorción a temperatura programada	38
3.2.4 Estudio de la muestra F300 tratada térmicamente.....	41
3.2.5 Discusión de resultados.....	46
3.2.6 Resonancia magnética nuclear del ¹⁹ F.....	47
3.2.7 Conclusiones parciales para la zeolita HY-a.....	50
3.3 Zeolita tipo ZSM-5 (ZSM-5a).....	51
3.3.1 Difracción de rayos X.....	51
3.3.2 Resonancia magnética nuclear del ²⁷ Al.....	52
3.3.3 Desorción a temperatura programada	55
3.3.4 Espectroscopía infrarroja	57
3.3.5 Resonancia magnética nuclear del ¹⁹ F.....	58
3.3.6 Conclusiones parciales para la zeolita ZSM-5a.....	63
Capítulo 4. ESTUDIO COMPARATIVO	
4.1 Las Zeolitas HY-b y ZSM-5b.....	66
4.2 Efecto del incremento de las relaciones Si/Al inicial en la fluoración de las zeolitas HY y ZSM-5	70
Capítulo 5. CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFIA	74

ANEXOS

Anexo I	Resonancia Magnética Nuclear.....	78
Anexo II	Reaction of HY zeolite with molecular fluorine.....	82
Anexo III	Dealumination and surface fluorination of H-ZSM-5 by molecular fluorine.....	91

RESUMEN

Las zeolitas son materiales que se han destacado por sus propiedades de intercambio iónico, adsorptivas y catalíticas, así como por su estabilidad térmica y química. Gran parte de estas propiedades son fuertemente dependientes del contenido de aluminio en su estructura tetraédrica y de la concentración de cationes intercambiables de la red estructural. Por lo anterior, la búsqueda de métodos que permitan la remoción del aluminio estructural (desaluminización), sin alterar la topología ni la cristalinidad del armazón original, es un tema de estudio de interés primordial.

Se ha comprobado que con el incremento de la relación Si/Al se incrementa la estabilidad térmica y la actividad catalítica de varias zeolitas. Sin embargo, durante el desarrollo de estos estudios han quedado muchos aspectos sin aclarar respecto a la estructura detallada de las zeolitas desaluminizadas y del propio proceso conocido como "desaluminización".

Algunos de estos métodos se han llevado a cabo con diferentes compuestos de flúor, teniéndose como resultado el incremento de la actividad catalítica de las zeolitas tratadas con flúor. Atribuyéndose este incremento a la formación de sitios ácidos fuertes, posiblemente por la presencia de especies fluoradas de aluminio no estructural, cuya naturaleza no es bien conocida. Sin embargo, el uso de flúor en fase gas como agente desaluminizante sólo fue reportado a principios de los 80 por Lok et al⁽⁴⁸⁾, quienes utilizaron flúor diluido con diferentes gases, posteriormente no se encuentran referencias en la literatura sobre la continuidad de estos trabajos.

De aquí que el **objetivo** de este trabajo ha sido el de "retomar este método particular de desaluminización y profundizar su estudio con el fin de detallar en lo posible la estructura de las zeolitas desaluminizadas y de las especies no estructurales formadas"

Para lo cual este trabajo se ha desarrollado utilizando flúor en fase gas como agente desaluminizante y dos diferentes tipos de zeolitas: la zeolita tipo Y y la zeolita tipo ZSM-5, ambas en su forma hidrógeno. Llevándose a cabo la fluoración de las zeolitas en forma directa a temperatura ambiente y en tan sólo 10 minutos.

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las muestras fluoradas fueron la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), la desorción a temperatura programada (TPD), la fluorescencia de rayos X (FRX), el análisis termogravimétrico (TGA) y la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) con ángulo mágico de espín (MAS) de alta resolución de ²⁷Al, ²⁹Si y ¹⁹F, junto con las secuencias ¹⁹F} ²⁹Si HETCOR y ²⁷Al} ¹⁹F TRAPDOR.

Con el fin de conocer el efecto del flúor en la estructura cristalina se recurrió a la difracción de rayos X (DRX) y a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en fase sólida. Encontrándose que la estructura no se ve afectada significativamente por el proceso de desaluminización.

Por su parte, para estudiar la influencia de la fluoración sobre la distribución del aluminio entre los sitios estructurales (Al-E) y los no-estructurales (Al-NE) se recurrió a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de alta resolución del estado sólido del ^{27}Al y del ^{19}F y la secuencia $\{^{27}\text{Al}\}^{19}\text{F}$ TRAPDOR. Para conocer el efecto de la fluoración en el silicio estructural se utilizó la espectroscopía RMN de alta resolución del estado sólido del ^{29}Si , del ^{19}F y la secuencia $\{^{19}\text{F}\}^{29}\text{Si}$ HETCOR. Adicionalmente, se realizaron análisis por FT-IR de la región de los grupos hidroxilo y a alta temperatura de las especies volátiles de la zeolita modificada.

Los principales resultados obtenidos indican que a temperatura ambiente, el tratamiento con F_2 gaseoso extrae el aluminio coordinado tetraédricamente de la red estructural formando especies de aluminio octaédrico fluorado del tipo $[\text{Al}_2\text{FO}_x(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(5-n-x)+}$. Encontrándose, con ayuda de la desorción a temperatura programada (TPD) que la esfera de coordinación de las especies de Al^{VI} fluorado se vuelve inestable alrededor de los 500°C . Además, para el caso de la zeolita ZSM-5, se observó que se lleva a cabo la fluoración de los grupos SiOH terminales resultando grupos Si-F terminales.

De manera complementaria se llevo a cabo un estudio comparativo de los dos tipos de zeolita con relaciones Si/Al mayores para poder conocer el efecto del flúor en ellas. Encontrándose que para el caso de la zeolita ZSM-5 es posible la desaluminización de la zeolita con flúor sin la alteración de su estructura cristalina, independientemente de la relación Si/Al, mientras que para la zeolita Y la desaluminización es posible sólo cuando la relación Si/Al no exceda de 20. Lográndose eliminar hasta el 94.6% del aluminio estructural en el caso de la zeolita Y y de hasta el 88% en la zeolita ZSM-5.

Debido a la importancia de los resultados obtenidos fue posible elaborar dos artículos y publicarlos en revistas de circulación internacional: "Reaction of HY Zeolite with Molecular Fluorine" en *Journal of Catalysis* **201**, 80-88 (2001) y "Dealumination and surface fluorination of H-ZSM-5 by molecular fluorine" en *Microporous and Mesoporous Materials* **50**, 41-52 (2001) (anexos II y III, respectivamente). Presentándose adicionalmente dos trabajos en diferentes congresos: "Modificación de Zeolitas por Fluoración Directa" en el Congreso de Instrumentación SOMI XVII (Octubre del 2002) y "Comparative study of fluorination of zeolites by molecular fluorine" en el 18th North American Catalysis Society Meeting (Junio 2003).

INTRODUCCION

Las zeolitas son en muchos sentidos materiales únicos. Aunque existen numerosos cristales atractivos de zeolitas naturales, solamente cuando se conocen sus arreglos cristalinos a nivel microscópico se alcanza a vislumbrar la complejidad y belleza estructural que caracteriza a estos materiales de origen natural. Este conocimiento que fue posible a partir de estudios de monocristales por difracción de rayos X, está en la actualidad mucho más accesible gracias al fácil acceso a paquetes computacionales de simulación de estructuras cristalinas. Este arreglo estructural, que se presenta con cierto detalle en el capítulo de antecedentes, va mucho más allá del aspecto puramente estético, ya que sus no menos sorprendentes propiedades fisico-químicas se derivan de manera natural de su estructura.

En una época en la que los materiales nanoestructurados autoensamblados, es un tema de estudio prioritario, las zeolitas, conocidas desde principios del siglo XVIII y preparadas masivamente desde 1940 utilizando metodologías de síntesis tipo sol-gel, podríamos decir que son materiales que se adelantaron a su tiempo, ya que presentan varias de las características más apreciadas por los estudiosos de las nanoestructuras. Sus arreglos de canales, mono, bi o tridimensionales, de tamaños nanométricos y subnanométricos son responsables de propiedades tan importantes como el efecto de tamiz molecular, con selectividad de tamaño y forma, que permite la separación de especies moleculares, por consideraciones fundamentalmente geométricas. Estos mismos arreglos, las convierten en matrices idóneas para interacciones huésped-anfitrión, y plantillas para la preparación de nanopartículas monodispersas o arreglos estructurados de nanoalambres.

Aunque, la presencia de iones intercambiables en sus cavidades, da lugar a uno de los usos más extendidos de las zeolitas, el ablandamiento de agua, seguramente la aplicación tecnológica más representativa de las zeolitas es su uso en catálisis heterogénea, especialmente en la industria petrolera. En este campo se aprovecha prácticamente todo el catálogo de las sorprendentes propiedades de las zeolitas. La posibilidad de modular sus propiedades ácido-base; se selectividad de tamaño y forma; el intercambio iónico que permite introducir cationes de elementos transicionales básicos en catálisis; la presencia de fuertes campos electrostáticos en el interior de los canales; todo ello se confabula para hacer posible, mediante el ajuste estructural correspondiente, que en sus canales se den reacciones de ruptura (cracking), isomerización, alquilación y oxidación de hidrocarburos, con una alta tasa de transformación y selectividad. Baste afirmar como prueba, que no existe un litro de gasolina en el mercado mundial que en alguna etapa de su preparación no haya pasado a través de una zeolita. En un país como el nuestro, petrolero y urgido de tecnología propia, esta debería ser una razón suficiente para fomentar aún más el estudio de las zeolitas.

Entre las diferentes estrategias para modificar de manera controlada las propiedades de las zeolitas, el cambio de la relación Si/Al es probablemente una de las más versátiles y constituye un punto crucial en este trabajo. La descompensación de carga que supone la presencia de Al tetraédrico en el armazón de la zeolita es responsable de las propiedades tales como su acidez, carácter hidrofílico, y presencia de fuertes campos electrostáticos en los sitios activos de la zeolita, lo que según se acaba de exponer está fuertemente relacionado con su actividad catalítica, así como con la separación y adsorción selectiva de compuestos de diferente polaridad. Es por ello que resulta tan importante disponer de herramientas experimentales que permiten la modificación post-síntesis de dicha relación, para modificar así de manera controlada las propiedades del material de partida.

Por una afortunada conjunción de proyectos previos, en el actual Laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET se disponía de una instalación para el manejo de flúor elemental gaseoso y de diversos tipos de zeolitas utilizadas como material desecante. Una mezcla de intuición y curiosidad nos llevó a preguntarnos sobre los posibles efectos de la fluoración directa sobre la estructura y propiedades de estas zeolitas; algunos trabajos previos y la búsqueda de información en la literatura especializada nos hizo ver que teníamos a nuestro alcance un método alternativo, interesante y muy poco estudiado, para modificar la acidez y la relación Si/Al en estos materiales. El trabajo que se presenta a continuación es el resultado de un largo esfuerzo académico, tras el cual finalmente creemos estar en condiciones de entender los principales procesos reactivos que ocurren con motivo de la fluoración directa y las alteraciones estructurales subsecuentes, en dos tipos de zeolitas, Y y ZSM-5, ambas en su forma ácida, ampliamente utilizadas en la industria petroquímica. Los resultados obtenidos nos permiten preparar materiales zeolíticos con muy altas relaciones Si/Al, para el caso de la HY, no alcanzables directamente a través de la síntesis original, y en el caso de la ZSM-5 no reportados hasta el momento por ningún otro método. A partir de aquí se continuarán estudios enfocados preferentemente a la búsqueda de aplicaciones de estos nuevos materiales.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas son los catalizadores más ampliamente utilizados en la industria.⁽¹⁾ La producción de tamices moleculares como zeolitas sintéticas, silicatos, sílice y catalizadores especiales en el mundo es enorme. Por ejemplo, PQ Corp. produce 18000 toneladas métricas por año (ton/año) en Estados Unidos, mientras que Tricat Catalytic Products produce 2000 ton/año en Alemania. La demanda de zeolitas por los japoneses para aplicaciones de adsorción es de 20000 ton/año mientras que la demanda mundial de zeolitas para detergentes es de 350000 ton/año. En términos monetarios la demanda de zeolitas como catalizadores es de más de 500 millones de dólares por año, sólo en Estados Unidos.^(2,3)

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos que han encontrado grandes aplicaciones industriales, principalmente como intercambiadores iónicos, adsorbentes y, más notablemente, como catalizadores altamente efectivos, principalmente en el refinamiento del petróleo, la petroquímica y la síntesis orgánica.⁽¹⁾ La razón de esto se debe a que tienen un área superficial y una capacidad de adsorción muy alta, una estructura de canales determinada que depende del tipo de zeolita y que les proporciona una selectividad de forma difícil de encontrar en otros materiales, como en las alúminas de transición ó en las arcillas.

Las zeolitas minerales naturales se conocen desde hace más de 200 años. Los primeros estudios sistemáticos en síntesis de zeolitas se hicieron en los años 40 por R. M. Barrer del Imperial College de Londres. En ese tiempo, la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas naturales era muy conocida, demostrándose sus propiedades de adsorción molecular y de tamiz molecular. Además, se propusieron aplicaciones potenciales, como la separación de alcanos normales de isoalcanos y moléculas polares de no-polares. Sin embargo, debido a que la variedad de zeolitas naturales disponibles era limitada y las fuentes apropiadas eran desconocidas sus propiedades extraordinarias no podían ser explotadas, por lo cual se dirigió una atención considerable a la síntesis de zeolitas.

En un lapso relativamente corto, se preparó un número considerable de nuevas zeolitas sintéticas estudiándose a fondo su estructura y propiedades. Los esfuerzos en este sentido se centraron en la elaboración de rutas sintéticas de materiales estructuralmente relacionados con zeolitas minerales como la cabacita, la mordenita, la erionita y otras. A mediados de los 50 y principios de los 60 se descubrieron las zeolitas sintéticas A, X, Y, L y omega. Mientras que a finales de los 60 y principios de los 70 se desarrolló la síntesis de zeolitas ricas en silicio como la ZSM-5

Históricamente, conforme aparecían nuevas zeolitas sintéticas sus aplicaciones potenciales aumentaban. Entre las primeras áreas de aplicación exploradas, a principios de los 50, fueron el uso de las zeolitas A, B y X en aplicaciones de intercambio catiónico incluyendo suavizado de agua doméstica e industrial. Sin embargo, el uso significativo de zeolitas como intercambiadores iónicos comerciales se realizó hasta finales de los 80, utilizándose actualmente grandes volúmenes de zeolitas. Por ejemplo, la zeolita A en su forma sódica, se ha utilizado ampliamente para reemplazar los fosfatos de los detergentes y funcionar como suavizador del agua en la solución agua/detergente; la zeolita intercambia su sodio

por el calcio y el magnesio que causan la dureza del agua y empobrecen su poder de lavado.⁽⁴⁾

Las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes selectivos y tamices moleculares se establecieron firmemente en la industria de procesos químicos desde la introducción al mercado de los primeros tamices moleculares Linde en 1954. Desde entonces, se han desarrollado muchos procesos de separación importantes que son ampliamente utilizados en la industria química. Por ejemplo, el secado y la purificación de gases, las separaciones de alcanos normales de isoalcanos y los isómeros de xilenos de olefinas.

Con la primera generación de zeolitas (como la A, X y la Y) generalmente con una baja relación Si/Al y por tanto altamente afines al agua, aparecieron los primeros desecantes, actualmente utilizados ampliamente como adsorbentes de otras moléculas polares en aplicaciones de separación y purificación. La segunda generación de zeolitas (como la ZSM-5 y la silicalita) con altas relaciones Si/Al fueron en cambio materiales altamente silíceos con una muy baja o nula afinidad al agua, lo que condujo a la producción de materiales con una gran efectividad en la adsorción de moléculas orgánicas (incluso en aplicaciones con concentraciones bajas, alta humedad y alta temperatura).

La extraordinaria actividad catalítica de las zeolitas fue descubierta a finales de los 50 y el primer catalizador basado en zeolita para la industria del petróleo fue introducido por Union Carbide en 1959. Este primer catalizador comercial fue la zeolita tipo Y que se utilizó en la isomerización de pentano y hexano. Subsecuentemente, se desarrolló una variedad de catalizadores nuevos de zeolitas altamente efectivas para un amplio rango de reacciones como craqueo, hidrocrqueo, oxidación e isomerización de hidrocarburos. Desde 1972, la zeolita con un alto contenido de silicio, la ZSM-5, ha recibido mucha atención como un catalizador poderoso para la isomerización de aromáticos de ocho carbonos a xilenos isoméricamente puros, para la síntesis de etileno y más notablemente para la conversión de metanol en gasolina.

Actualmente, son utilizados en gran escala diversos procesos que emplean zeolitas como catalizadores; estos incluyen la desproporción del tolueno, la isomerización del xileno y la alquilación del benceno con etileno y propileno.

Por ejemplo, en las reacciones de alquilación del benceno durante mucho tiempo se utilizó el ácido fosfórico sobre sílice (ácido fosfórico sólido, SPA) y los catalizadores de Friedel-Crafts del tipo AlCl_3 - HCl con etileno y propileno para producir etil benceno e isopropil benceno (cumeno), respectivamente.⁽⁵⁾ Sin embargo, el uso de estos métodos tiene sus desventajas. En la alquilación Friedel-Crafts se tiene la contaminación de los productos alquil-aromáticos con compuestos clorados, además de producirse dialquil bencenos fácilmente.⁽⁶⁾ Por otra parte, en el uso del SPA se utilizan grandes cantidades de catalizador, por su baja acidez, además de producirse el n-propil benceno como producto indeseable de reacción. A este respecto, la introducción de zeolitas con poro medio y grande con sitios ácidos con fuerza media y alta han abierto una nueva etapa en la tecnología de alquilación de aromáticos y en las reacciones de alquil-aromáticos en general.

El uso de las zeolitas ha disminuido la producción de productos secundarios, ha aumentado la eficiencia y la selectividad para la producción del producto deseado, además de que su manejo no es peligroso, no dañan el ambiente, son regenerables y no son corrosivas.^(4,5)

Por otra parte, en la mejora del ambiente las zeolitas también han encontrado grandes aplicaciones, sus propiedades únicas de forma y selectividad las han llevado a ser ampliamente utilizadas en la solución de diferentes problemas, como por ejemplo:

- reducción de óxidos de nitrógeno atmosférico (NOx) producido principalmente por plantas industriales y automotores. Estos óxidos son los segundos mayores contribuyentes de la lluvia ácida (el primero es el azufre). Actualmente se utilizan la zeolita Beta y la ZSM-5 intercambiada con cobalto y cobre en la reducción de NOx.⁽⁴⁾
- reducción de emisiones de compuestos orgánicos volátiles de pinturas, desengrasantes, disolventes, tintas e incluso los de encendido de automóviles. Estos junto con los óxidos de nitrógeno son los precursores de la formación de oxidantes fotoquímicos tales como el ozono. En este caso son ampliamente utilizadas las zeolitas hidrofóbicas, como la ZSM-5 con una alta relación Si/Al.⁽⁴⁾

1.2 ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS.

Como ya se ha mencionado la síntesis de zeolitas se inició en los años 50 y, actualmente, supone una amplia actividad comercial. Durante la síntesis de las zeolitas se controlan diferentes variables como la temperatura, la presión, el pH, el tiempo de formación y sobre todo la composición química. La mayoría de las zeolitas se forma a partir de alúmina, sílice y cationes alcalinos.⁽⁷⁾ Por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, diferentes formas “reactivas” de sílice (como el silicato de sodio, la sílice coloidal, sílice vaporizada ó sílice amorfa), alúmina (aluminato de sodio, hidróxido de aluminio ó sulfato de aluminio) y agua.

Sin embargo, pequeñas variaciones en las condiciones de reacción pueden provocar grandes diferencias en las estructuras resultantes. Por ejemplo, a partir del mismo gel, se pueden cristalizar diferentes zeolitas ricas en aluminio como las zeolitas A y la X, a temperaturas inferiores a 100°C y pH, típicamente, mayor a 12.

Por otra parte con el uso de materiales orgánicos, introducido por Barrer en 1961⁽⁸⁾, se obtienen zeolitas ricas en silicio. Esto es, el uso de moléculas orgánicas con geles aluminosilicato. Por ejemplo, entre 100 y 200°C, las zeolitas β , ZSM-5 y ZSM-11 se han sintetizado utilizando iones tetraetilamonio, tetrapropilamonio y tetrabutylamonio, respectivamente, con un pH, generalmente, mayor a 10.⁽⁷⁾

De manera general, podemos decir, que las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se forman a partir de la unión de tetraedros TO₄ (T= Al o Si) que comparten todos sus vértices, a lo largo de sus tres ejes, generando un armazón tridimensional con características particulares (Fig.1). La diferencia en el tipo de zeolita obtenida se

manifiesta en la topología del armazón. Es decir, en el arreglo geométrico tridimensional de la estructura cristalina.

Estos arreglos se forman a través de las uniones de unidades finitas de armazones tetraédricos, llamados por Meier⁽⁹⁾ unidades de construcción secundaria (SBU) (Fig.2). Estas unidades contienen hasta 16 átomos T (átomos tetraédricos; Si o Al) y las estructuras zeolíticas se derivan a partir de al menos un solo tipo de SBU. En estas unidades cada vértice representa un átomo de Si o de Al, y los oxígenos se localizan cerca del centro de las líneas que unen cada par de átomos T.

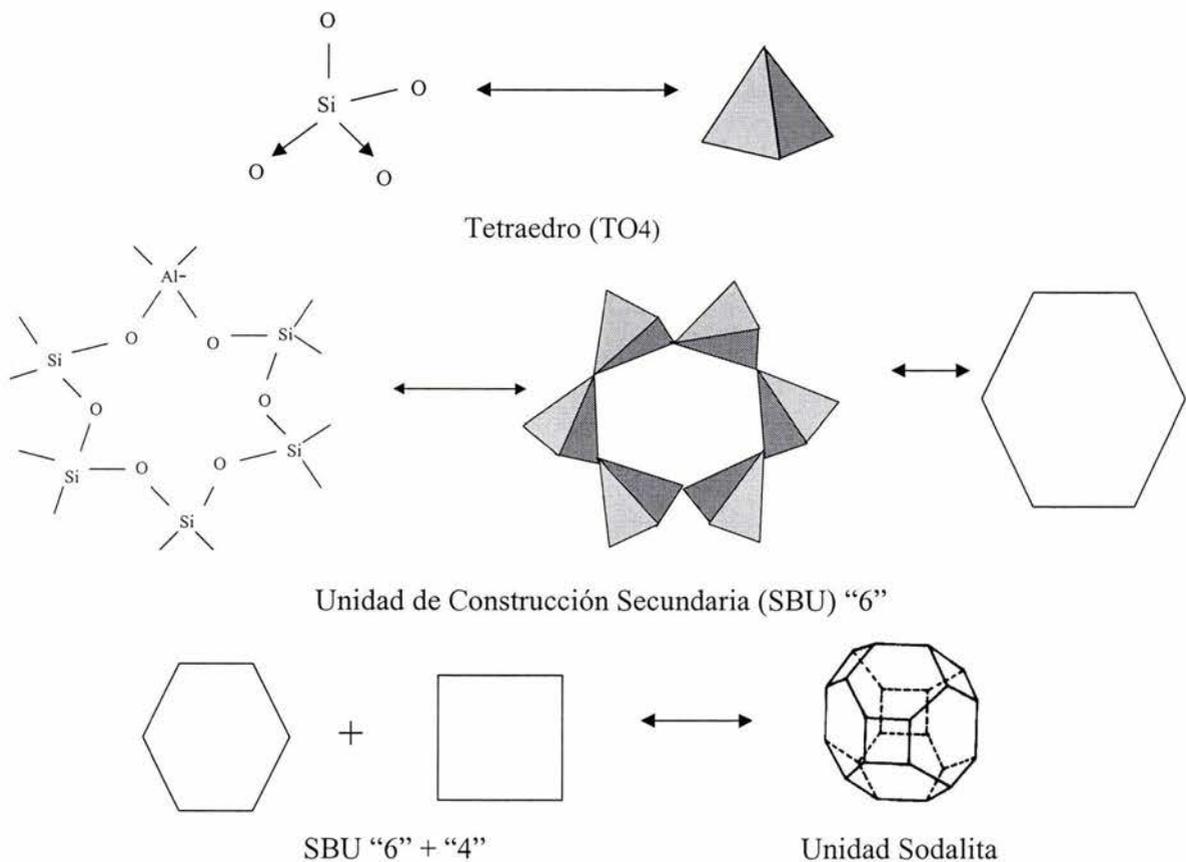


Fig. 1 Formación de un armazón estructural de zeolita.

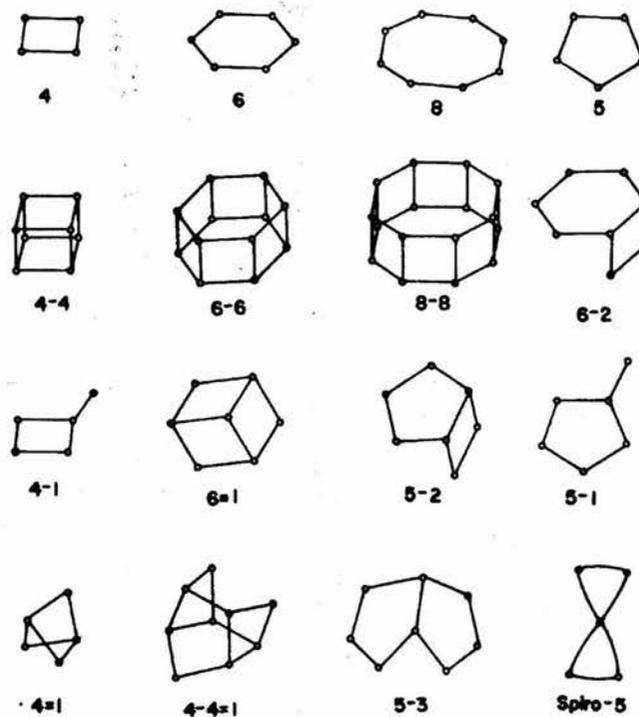


Fig. 2 Unidades de Construcción Secundaria (SBU)⁽⁹⁾

Los átomos que forman dicho armazón, átomos T, se conocen como "átomos estructurales o reticulares", mientras que los átomos que forman las especies presentes como impurezas que algunas veces se forman, tal como la alúmina, se conocen como "átomos extra-reticulares".

Dependiendo de la forma en que se conecten los tetraedros se generan canales o cavidades de forma y dimensiones diferentes. Al igual que en las zeolitas naturales, las zeolitas sintéticas contienen agua molecular dentro de estos canales. El agua está presente como un fluido intracrystalino que puede ser eliminado por calor y evacuarse y, normalmente, puede ser readsorbido exponiendo la zeolita al vapor de agua.

Estos canales presentan diferentes diámetros de entrada (apertura de poro) dependiendo del número de tetraedros que la formen. En el caso de los aluminosilicatos se han sintetizado zeolitas con aperturas formadas por anillos de 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 14 átomos T, circulares o elípticas, generalmente. Las zeolitas con aperturas de anillos "non" son muy raras⁽¹⁰⁾, mientras que las de anillos "par" son muy abundantes. Dentro de éstas últimas se puede decir que las más importantes son los siguientes tres grupos⁽⁵⁾:

- a) Zeolitas de poro medio (anillos de 10 átomos T y hasta 0.55nm). Por ejemplo, la zeolita ZSM-5, ZSM-11, la ferrierita y la MCM-22.

-
-
- b) Zeolitas de poro grande (anillos de 12 átomos T y hasta 0.75 nm). Por ejemplo, la zeolita Y, la zeolita Beta y la ZSM-12.
 - c) Zeolitas de poro extra-grande (anillos de 14 átomos T y hasta 1.0 nm). Por ejemplo, las zeolitas CIT-5 y UTD-1.

Existen en principio muchas formas y dimensiones diferentes de cavidades intracristalinas o canales donde su accesibilidad está gobernada por las aperturas de poro o ventanas.⁽¹¹⁾ Las dimensiones de estas aperturas de poro son muy importantes en la determinación de las propiedades de tamiz molecular de las zeolitas. Sin embargo, las dimensiones Van der Waals críticas para pasar a través de un anillo-n dependen de la temperatura. Debido a que ni las moléculas que se difunden ni los oxígenos que limitan la periferia de las aperturas de los anillos-n son esferas duras, algunas moléculas que presentan dimensiones críticas ligeramente mayores a la dimensión del anillo pasan a través de los anillos a temperaturas apropiadas y, muchas ocasiones, a temperatura ambiente. Esto hace que la propiedad de las zeolitas como tamiz molecular sea fuertemente dependiente de la temperatura. Por ejemplo, a temperatura de aire líquido el N₂ (dimensión crítica de $\approx 3\text{Å}$) penetra mucho más lento que el O₂ (dimensión crítica de $\approx 2.8\text{Å}$) en la zeolita Na-A (apertura de poro de 4.1 Å).

Aunado al tamaño de apertura de poro, las zeolitas presentan diferentes dimensionalidad en sus canales lo que les confiere propiedades especiales en aplicaciones de selectividad de forma⁽¹²⁾; es decir, proveen el ambiente necesario para que las moléculas reaccionen o se difundan dentro o fuera de los poros de las zeolitas. Dependiendo de esta dimensionalidad, las zeolitas presentan diferentes trayectorias de difusión. Estas trayectorias pueden ser paralelas y sin entrecruzamiento (como en la mordenita); paralela pero entrecruzada presentando aperturas más pequeñas que las de los canales principales (como en la ofretita); con canales interconectados bidimensionalmente (como en la levynita); e interconectados tridimensionalmente (como en la faujasita).

En general, las zeolitas que presentan canales paralelos son más susceptibles de bloquearse por deposición de productos de craqueo que los sistemas de canales bi- o tri-dimensionales. Además, la contra-difusión de los reactivos a los centros catalíticos y la salida de estos puede ser más difícil en sistemas de canales unidimensionales que en bi- o tri- dimensionales.⁽¹¹⁾

Como ejemplos de armazones zeolíticos podemos citar el de la zeolita tipo Y y el de la zeolita tipo ZSM-5.

1.2.1 Armazón de la zeolita tipo Y⁽⁹⁾.

La zeolita tipo Y es un aluminosilicato cristalino cuya armazón por celda unidad está formado por 192 átomos T.

La unión de los tetraedros es por medio de anillos dobles de 6 y de unidades 6-2 generando un sistema de canales tridimensionales interconectados entre sí en todos los ejes paralelos equivalentes $\langle 111 \rangle$; las aperturas de poro son circulares formadas por 12 átomos T con un diámetro de entrada de 7.4 Å, Fig.3.

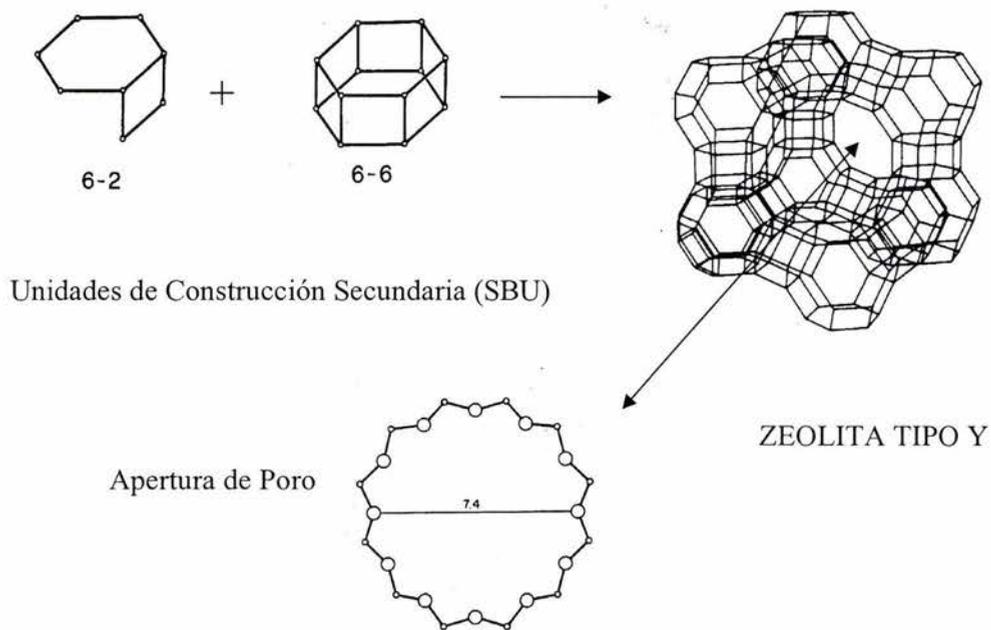


Fig.3 Representación del armazón de la zeolita tipo Y

1.2.2 Almacén de la zeolita tipo ZSM-5⁽⁹⁾.

La zeolita tipo ZSM-5 es un aluminosilicato cristalino cuya armazón por celda unidad está formado por 96 átomos T. La unión de los tetraedros por medio de unidades 5-1 generan un sistema de canales paralelos al plano [010] que se interconectan con los canales paralelos al plano [100] formando un sistema de canales tridimensionales que se pueden imaginar como un arreglo de tubos traslapados. Las aperturas de poro son elípticas formadas por 10 átomos T, presentando un diámetro de entrada de 5.3 x 5.6 Å en el plano [010] y de 5.1 x 5.5 Å en el [100]. Fig.4.

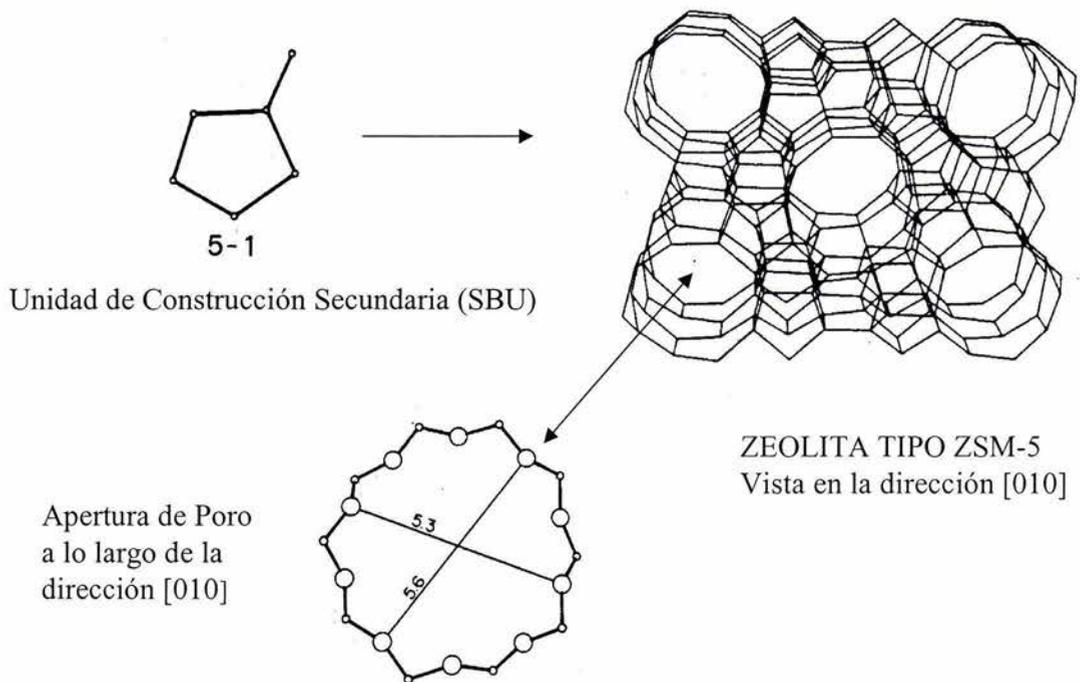


Fig.4 Representación del almacén de la zeolita tipo ZSM-5

1.3 EL ALUMINIO EN LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas se pueden sintetizar con diferentes relaciones Si/Al, esto es, con un contenido determinado de Si y de Al presente en la estructura cristalina. El contenido de aluminio y silicio estructural en cada tipo de zeolita depende de la relación estequiométrica utilizada durante la síntesis y de las condiciones de reacción de la misma. La relación Si/Al denota el número de átomos de aluminio presentes en la estructura cristalina. Cuando el número de aluminios que sustituye al silicio en el armazón se asemeja al número de silicios presentes se dice que tenemos una zeolita con una relación Si/Al baja, mientras que cuando el número de átomos de aluminio introducido en la red cristalina es muy pequeño se dice que tenemos una relación Si/Al alta.

Por otra parte, por cada aluminio trivalente que se introduce en el armazón se genera una descompensación de carga que se compensa por la presencia de algún catión, generalmente univalente o divalente. Dependiendo del número de átomos de aluminio presente en la estructura cristalina es el número de cationes adsorbidos en los canales.

Los cationes y las moléculas de agua adsorbidos presentan una considerable movilidad, lo que permite el intercambio iónico. Estos cationes pueden variar en tamaño, valencia y número, y el intercambio está limitado principalmente por la dimensión de los canales. De acuerdo al tipo, tamaño y valencia, la localización del catión puede modificarse.⁽¹³⁾ Por ejemplo en la zeolita Na-A, los iones Na^+ bloquean parcialmente las ventanas de anillos de 8 impidiendo la penetración de las n-parafinas en las cavidades intracristalinas libres de agua. Sin embargo, cuando se intercambian 2 iones Na^+ por un ion Ca^{2+} las ventanas se liberan de los cationes y las n-parafinas penetran fácilmente.

Por otra parte, el aluminio trivalente induce la presencia simultánea de una carga aniónica y de cationes de compensación de carga generándose campos electrostáticos locales fuertes en el armazón provocando que las zeolitas sean usualmente adsorbentes muy polares. Por tanto las moléculas polares son adsorbidas más energéticamente que las moléculas de tamaños comparable no polares. Esto ha permitido que las zeolitas sean desecantes altamente efectivos de gases industriales.

Además, combinando la fuerte adsorción de moléculas polares pequeñas con las propiedades tamiz molecular se pueden encontrar aplicaciones interesantes. Por ejemplo, la zeolita LTA adsorbe sólo agua de las mezclas orgánicas, lo cual permite su uso en el secado intensivo de los éteres orgánicos utilizados en las reacciones de Grignard.

Otra característica importante de las zeolitas se obtiene cuando se utiliza el ion hidrógeno como catión de compensación de carga del aluminio, produciéndose los llamados sitios ácidos tipo Brønsted, característicos de las zeolitas. Estos sitios han hecho que, en la química de los hidrocarburos, las zeolitas sean los catalizadores más importantes.

Cuando se utiliza el ión hidrógeno como compensador de carga del aluminio, en la vecindad inmediata del Al trivalente se forma un grupo silanol [$\equiv\text{Si-OH}$]. Este OH, conocido como grupo hidroxilo puente, ha resultado un donador protónico poderoso que excede en fuerza ácida a los grupos OH presentes en los catalizadores de sílice-alúmina

amorfos. Se ha planteado que los centros ácidos se originan a partir de la reacción reversible⁽¹¹⁾ mostrada en la figura 5.

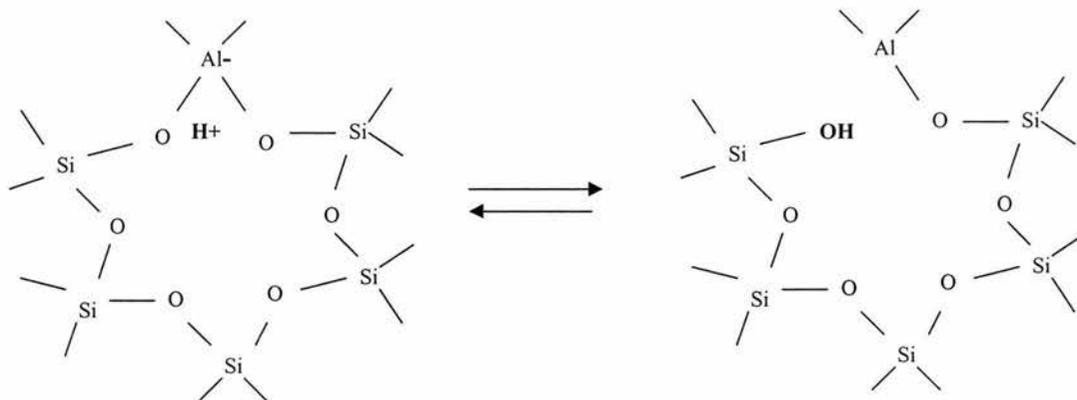


Fig. 5 Representación de sitios ácidos Brønsted

Si las zeolitas ácidas se someten a un tratamiento térmico se lleva a cabo una deshidroxilación de los grupos OH puente. Esta deshidroxilación conduce a la formación de especies de aluminio insaturadas que actúan como sitios aceptores de electrones, es decir, como sitios ácidos tipo Lewis (Fig.6).

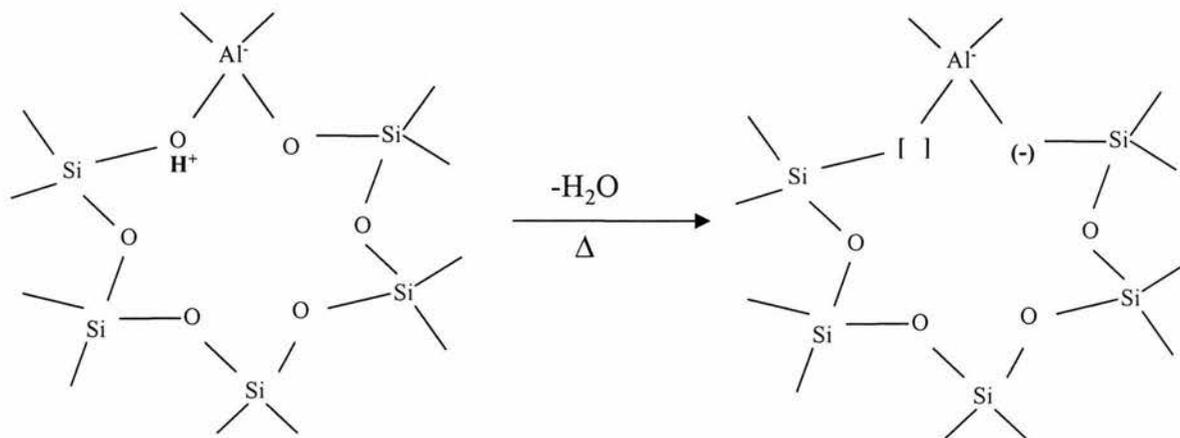


Fig.6 Representación de sitios ácidos Brønsted y sitios ácidos Lewis en una zeolita.

Con respecto a los sitios tipo Brønsted, se ha comprobado, para las zeolitas tipo Faujasita (como la tipo Y) que la energía de disociación heterolítica del protón disminuye conforme se incrementa la relación Si/Al.⁽¹⁴⁾ Con base en lo cual ha sido posible concluir que la fuerza ácida de un sitio determinado se incrementa cuando hay una disminución en el número de átomos de aluminio en las posiciones vecinales del átomo de Al que soporta el

sitio ácido.⁽¹⁵⁾ Un aluminio tetraédrico completamente aislado no tendría ningún átomo de Al vecinal y por tanto soportaría el sitio más ácido tipo Brønsted del armazón.

Diferentes investigaciones⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ han mostrado que se tienen sitios ácidos con diferente fuerza, en una estructura tipo faujasita, dependiendo de la relación Si/Al. En estos estudios se ha encontrado que existe una distribución en la que se localizan sitios ácidos de diferente fuerza en la superficie de zeolitas HY, y que, por tanto, es posible preparar una zeolita con la fuerza ácida requerida para una reacción dada sólo cambiando la relación Si/Al.

Por ejemplo, para una zeolita tipo faujasita⁽¹⁹⁾ con una celda unidad formada por 192 átomos T, tenemos que para una reacción que requiere de la participación de sitios ácidos fuertes, se podría utilizar un catalizador de zeolita con menos de cinco Al por celda unidad. Mientras que para reacciones que demanden baja acidez, los mejores resultados desde el punto de vista de actividad y selectividad se podrían alcanzar utilizando zeolitas con relaciones Si/Al menores de seis (más de 27 Al por celda unidad). Es claro, entonces, que para relaciones Si/Al estructurales mayores a diez (menos de 17 Al por celda unidad) todos los Al tetraédricos estarían aislados, y todos los sitios ácidos serían equivalentes, por lo menos desde un punto de vista estructural.

Además, también se ha visto que junto con la electronegatividad la geometría de la zeolita también juega su papel en la determinación de acidez de las zeolitas. En este sentido, se tiene que las distancias y ángulos de enlace en el grupo Al-OH-Si puede afectar la acidez del grupo hidroxilo⁽²⁰⁾, por ejemplo, las zeolitas con una acidez más fuerte tienen un intervalo de ángulos T-O-T mayor (ZSM-5 de 137-177°; mordenita de 143-180°) que las de menor acidez (HY de 138-147°).

El efecto del ángulo de enlace y de las distancias de enlace en el grupo Al-OH-Si sobre la acidez de los grupos OH ha sido estudiada por medio de cálculos del orbital molecular⁽²¹⁻²⁴⁾ Carson et al.⁽²⁵⁾ han calculado la energía requerida para deformar el puente Si-O-Al protonado y desprotonado, y encontraron que al incrementarse el ángulo de enlace T-O-T disminuye la energía de desprotonación con el consiguiente incremento de acidez del grupo hidroxilo

1.4 DESALUMINIZACION DE ZEOLITAS.

Recientemente, en el campo de la síntesis de las zeolitas se han obtenido aluminosilicatos porosos ricos en silicio, en los cuales el contenido de Al estructural y de los cationes puede ser tan bajo que pueden aparecer sólo a nivel de impurezas, lo que ha hecho que las zeolitas pierdan mucho de su carácter polar. Moléculas pequeñas polares como el agua son adsorbidas sólo débilmente y son desplazadas por moléculas orgánicas grandes tales como las n-parafinas. Así las zeolitas se vuelven organofílicas más que hidrofílicas, reteniendo completamente su propiedad de tamiz molecular.⁽²⁶⁾

Sin embargo, se ha visto que no todas las estructuras zeolíticas se pueden obtener con muy altas relaciones Si/Al durante la síntesis. En la mayoría de las zeolitas sintéticas, existen

límites definidos en la relación molar Si/Al máxima obtenible, es decir, sólo se puede retener su estructura cristalina manteniendo parte del Al estructural. Por esto la necesidad de seguir desarrollando diversas técnicas post-síntesis con el fin de modificar dicha relación.

De aquí, que desde mediados de los 60 y en los años subsiguientes, se han venido desarrollando métodos alternativos para producir zeolitas altamente silíceas. Estos se han realizado principalmente por modificación termoquímica, tratamiento químico o extracción ácida y han conducido a lo que se conoce como desaluminización estructural.

La desaluminización es un método ampliamente utilizado en la eliminación del aluminio estructural del armazón de la zeolita, que se lleva a cabo con el fin de aumentar su relación estructural Si/Al y conferirle nuevas propiedades,⁽¹⁹⁾ entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- adsorptivas; de un material inicialmente hidrofílico se puede tener un material hidrofóbico,
- de acidez; se puede cambiar el número y la fuerza de sus sitios ácidos. Al eliminar el aluminio que induce la aparición de sitios ácidos en la zeolita se disminuye el número de estos y, generalmente, se aumenta la fuerza de los sitios ácidos remanentes,
- de estabilidad; cuando se elimina el aluminio estructural, pero se conserva su estructura cristalina, es posible tener un material térmicamente más estable,
- catalíticas; se ha visto que una desaluminización progresiva cambia la actividad catalítica de las zeolitas, dependiendo del grado de desaluminización se puede aumentar o disminuir su actividad en diferentes procesos.

De manera general, se ha encontrado que las zeolitas que tienen mayores relaciones Si/Al presentan una mayor estabilidad (mayor estabilidad al calor, al vapor de agua y al ácido)⁽²⁷⁾.

Además, se ha visto que una zeolita desaluminizada puede convertirse en un excelente catalizador⁽²⁸⁻³¹⁾. Por ejemplo, la zeolita Y desaluminizada conocida como zeolita Y ultraestable ha encontrado una alta aceptación como catalizador en la isomerización, en el reforming y en el craqueo industrial. Este catalizador ultraestable ha incrementado el rendimiento de producción de gasolina hasta en un 25%.

Todo el estudio del conjunto de propiedades obtenidas en las zeolitas por desaluminización se ha logrado gracias al estudio exhaustivo que se ha venido realizando a lo largo de las cuatro últimas décadas^(27-67,72-79).

La desaluminización de zeolitas fue primero reportada por Barrer y Makki⁽³²⁾ quienes removieron progresivamente el aluminio de la clinoptilolita por tratamiento de la zeolita con HCl en diferentes concentraciones. Posteriormente, han surgido diferentes estudios de desaluminización sobre diferentes tipos de zeolitas, en donde se ha enfatizado principalmente el tipo de método de desaluminización utilizado y su efecto sobre la modificación de sus propiedades.

Diversas técnicas han surgido para eliminar los átomos de aluminio estructural de los zeolitas creando una estructura de red deficiente de aluminio. Algunas veces las técnicas empleadas son demasiado rigurosas para permitir una desaluminización suficiente para alterar significativamente ya sea la hidrofiliidad o la actividad catalítica antes de causar el colapso de red cristalina. En otros casos, la estructura de la red de la zeolita inicialmente tiene suficiente integridad para permitir la desaluminización sustancial de ella.

Entre los diferentes métodos de desaluminización existentes se encuentra el tratamiento térmico e hidrotérmico⁽³³⁻³⁸⁾, los tratamientos de desaluminización con diferentes compuestos químicos como el EDTA⁽³⁹⁾, acetilacetona⁽⁴⁰⁾, sales crómicas⁽⁴¹⁾, cloro⁽⁴²⁾, compuestos clorados⁽⁴³⁻⁵⁰⁾, ácidos⁽⁵¹⁾, compuestos fluorados como el hexafluorosilicato de amonio⁽³⁸⁾ y el fluoruro de potasio⁽⁵²⁾ y el uso del flúor F₂/O₂/N₂⁽⁵³⁾. Además de diferentes combinaciones entre ellos^(38,54-57)

En el tratamiento térmico y/o hidrotérmico las muestras se desecan a 120°C/2 horas para eliminar el agua adsorbida. Posteriormente, se incrementa la temperatura en un intervalo de 400 a 800°C a una velocidad aproximada de 10°C/min y se mantiene por 2 horas. La diferencia entre los dos procesos es la presencia de vapor de agua en el último paso para el tratamiento hidrotérmico.

En general, la desaluminización con compuestos químicos en estado líquido se llevan a cabo de manera similar. La zeolita se coloca en un recipiente con la solución y se calienta a temperaturas cercanas a los 100°C alrededor de una hora, algunas veces con sistema de reflujo. Se decanta la solución y se agrega nuevamente solución. Este proceso se repite al menos tres veces. Después la zeolita se filtra y se lava con abundante agua. Finalmente, las muestras se secan a 120°C

Los logros que se han obtenido por el estudio de diferentes técnicas de desaluminización han sido muy importante en la modificación de las zeolitas existentes y la repercusión en sus propiedades. De las primeras técnicas de desaluminización desarrolladas podemos mencionar las siguientes⁽²⁷⁾:

- A) En la patente Sudafricana 64/472 (1964), Kerr et al. establecen un proceso selectivo de formación de complejos de alúmina. En este se utiliza un agente quelante, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), como un medio para el intercambio catiónico para obtener la forma hidrógeno de la zeolita y, adicionalmente, como un medio de remoción del aluminio selectivo. Obteniéndose, finalmente, zeolitas con una mayor relación Si/Al.
- B) En la patente USA 3, 591,488 (1971), Eberly et al. establecen un método para preparar zeolitas con relaciones Si/Al sustancialmente altas. Para esto, se pone en contacto una zeolita convencional con agua a una temperatura elevada y después se trata para eliminar la alúmina de la red cristalina. El tratamiento con agua se puede realizar por el contacto de la zeolita con un gas que contenga al menos 2% de agua a una temperatura entre 800 y 1500°F. Las concentraciones de agua preferentes son altas y, de hasta vapor puro. Posteriormente, la alúmina amorfa se elimina del material zeolítico por contacto con un ácido mineral diluido ó con un agente quelante ácido

orgánico. Las zeolitas resultantes, en términos generales, tienen una mayor relación Si/Al, una mayor estabilidad térmica, al vapor y al ácido.

- C) En la patente USA 3,933,983 (1976), Elliot Curtis establece la obtención de zeolitas tipo A, X y Y más estables térmicamente. Para esto, planteó el uso de disoluciones de fluoruro soluble (hexafluorosilicato de amonio) antes o después de un intercambio con una solución de iones amonio, de tierras raras o de metales. Con tratamientos intermediarios de calor. Las composiciones resultantes fueron zeolitas cristalinas, intercambiadas o sin intercambiar, con una estabilidad térmica incrementada y con un contenido de 1 a 15 gramos de flúor por cada 10000 gramos de zeolita, incorporado dentro de la zeolita. Siendo éstos los límites críticos de la cantidad de flúor incorporada, ya que una cantidad de flúor mayor reduce la estabilidad térmica y, en algunas ocasiones causa destrucción de la estructura cristalina. Similarmente, cantidades menores no permiten que se observen cambios apreciables en la estabilidad térmica.
- D) En la patente USA 4,324,698 (1982) Lewis et al. establecen un método para obtener zeolita tipo Y fluorada, utilizando como agentes de fluoración diferentes disoluciones, principalmente de ácido fluorhídrico y de diversos fluoruros de amonio. En este proceso la zeolita se mezcla directamente con la disolución por un período de 2 a 24 horas. Después de un filtrado, un secado entre 200 y 600°F por 2 a 24 horas y una calcinación entre 700 y 1100°F, se obtienen zeolitas con un contenido de entre 0.1 y 5 % en peso de flúor, preferentemente 1%. La zeolita fluorada se utilizó como un catalizador de craqueo presentando una actividad y un rendimiento mayores al catalizador sin fluorar.
- E) En la patente Europea 0,091,076 (1983), Lok et al. establecen un proceso para aumentar la hidrofobicidad de la zeolita cristalina con una relación inicial Si/Al mínima de 5. La zeolita se trata con Cl₂(g) puro a una temperatura ~200°C hasta ~1000°C y posteriormente se purga con un gas inerte (por ejemplo N₂) para eliminar el cloro residual. El resultado que se tiene es la modificación tanto de las propiedades adsorptivas (aumento de hidrofobicidad) como de las propiedades catalíticas.
- E) En la patente USA 0062123 (1986), Dayton Chang realiza la desaluminización de zeolitas cristalinas con poros grandes tal como la: ZSM-20, Beta, ZSM-5, etc., zeolitas con aperturas de poro mayores a 5 Å. Las zeolitas en su forma hidrógeno se ponen en contacto con haluros inorgánicos u oxihaluros que comprenden un halógeno (I, Br y Cl) y un componente no halógeno (SiX₄, PX₃, TiX₄ y CrO₂X₂) capaz de sustituir el aluminio en la estructura de la zeolita formando un haluro de aluminio. El componente no halógeno se introduce dentro de la estructura de la zeolita y el haluro de aluminio formado se elimina a temperaturas elevadas, por volatilización. Se obtienen zeolitas con una estabilidad térmica mayor.
- F) En la Patente USA 0 082 211 (1986), Gary Skeels establece un método para eliminar el aluminio estructural de las zeolitas teniendo una relación Si/Al 1.5 y restituir la vacancia con silicio desde una fuente externa a la zeolita inicial. En esta se mezcla la zeolita con una sal de fluorosilicato (preferentemente (NH₄)₂SiF₆) en solución acuosa

(pH= 3-7). El contacto de la sal con la zeolita se hace a una velocidad baja con el fin de permitir que el aluminio estructural sea eliminado y reemplazado por el silicio del fluorosilicato. Durante este proceso se observó que la extracción del aluminio es rápida pero la inserción del silicio es lenta, por tanto, cuando la desaluminización es muy extensiva y no hay substitución del silicio, la estructura del cristal llega a degradarse seriamente y finalmente se colapsa. Sin embargo, se lograron establecer las condiciones de reacción para cada tipo de zeolita, obteniéndose zeolitas con una mayor relación Si/Al.

- G) En la patente 0100544 (1989), Frank Gortsema establece un proceso para aumentar la hidrofobicidad de una zeolita. Esta zeolita (con una relación inicial Si/Al de 2 a 95) se trata con una mezcla de gas que contiene de 0.1 a 100%vol.de SiF₄ mezclado con 0 a 21% de O₂ y el resto de gas inerte. El proceso se lleva a cabo a una temperatura que varía desde la ambiente hasta ~200°C. Posteriormente, la zeolita se intercambia con una solución acuosa (p.ej. una solución de sal de amonio) con el fin de eliminar las especies catiónicas de fluoruro de aluminio formado (p.ej. AlF²⁺ y AlF₂⁺). Los resultados mostraron que con este proceso se puede llevar a cabo una desaluminización estructural con inserción del silicio, lo que lleva a una estabilización estructural, a una actividad catalítica alterada y a un aumento de hidrofobicidad

A partir de los años 80 surgieron nuevas investigaciones que dieron a la luz conocimientos básicos en la desaluminización de zeolitas. Se observó que la mayoría de los métodos de desaluminización utilizados industrialmente consisten en someter a una zeolita, en su forma amonio o hidrógeno, a un calentamiento en presencia de vapor de agua a alta temperatura. Se comprobó que las especies aluminio extraídas del armazón permanecen en la zeolita y que los defectos de sitios creados por desaluminización se llenan en su gran mayoría con silicio, lo cual lleva a un armazón con alto silicio. En cambio las especies aluminio extraídas del armazón, conocidas como especies extra-reticulares o no-estructurales, pueden ser diversas, neutras o catiónicas dependiendo de las condiciones del tratamiento y del tipo de zeolita de partida⁽⁵⁸⁻⁶²⁾ Se ha confirmado también que estas especies aluminio no estructurales son responsables de la aparición de la acidez Lewis^(63,64)

Por otra parte, se observó⁽³⁹⁻⁵²⁾ que la desaluminización por medio de un tratamiento químico, interacción de la zeolita con diferentes reactivos químicos, generalmente resulta en una remoción del aluminio de la zeolita en forma soluble o volátil. De aquí el surgimiento de diversas técnicas que combinan el tratamiento térmico con el químico.

Posteriormente, a finales de los 80 y principios de los 90, los estudios de desaluminización de zeolitas se han continuado pero con un nuevo enfoque. Con ayuda de la resonancia magnética nuclear el enfoque dado a los estudios de desaluminización vira enormemente. Se profundiza en el conocimiento del rearreglo atómico detallado tanto de la estructura zeolítica como de las especies no estructurales.

Klinowski et al.⁽⁵²⁾ reportan un trabajo de desaluminización de zeolita tipo Y con SiCl₄. En este establecen un método de un solo paso para preparar zeolitas tipo Y altamente silíceas por el paso de un gas inerte saturado con vapor de SiCl₄ a través de una cama de zeolita deshidratada calentada. Por un tratamiento prolongado obtienen un material altamente

cristalino, pero virtualmente libre de aluminio, lo cual es formalmente análogo a una sílice microporosa. Además, cuantifican el contenido de Si y de Al presentes en cada muestra antes y después del tratamiento de desaluminización, diferenciando entre el contenido estructural y el no-estructural.

Posteriormente, Sano et al. ⁽⁶⁵⁾ estudian la influencia de la cristalinidad en la velocidad de desaluminización de la H-ZSM-5. En este se sintetizan zeolitas H-ZSM-5 utilizando 1-butanol y tetrapropilamonio, desaluminizándolas posteriormente con un tratamiento hidrotérmico. Monitoreando el contenido de aluminio estructural y no estructural a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento pudieron establecer la velocidad de desaluminización, además de establecer un posible mecanismo de desaluminización.

Siantar et al. ⁽⁶⁶⁾ por su parte estudiaron el efecto que tienen los defectos estructurales en la capacidad de intercambio catiónico en zeolitas Y desaluminizadas. Para esto, utilizaron zeolita tipo Y intercambiada con sodio y desaluminizada con SiCl_4 en fase vapor, mientras que la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$ y $(\text{NH}_4,\text{Na})\text{-Y}$ se desaluminizó con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en solución y con SiCl_4 en fase vapor. Con ayuda de la resonancia magnética nuclear del ^{29}Si pudieron monitorear la sustitución del Si por el Al tanto en posiciones estructurales como no-estructurales y relacionarla con la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas.

Sin embargo, los estudios más profundos han surgido en los últimos años. Entre estos se encuentran el de Gola et al. ⁽⁶⁷⁾ realizado en el año 2000 y el de Triantafillidis et al. ⁽³⁸⁾ realizado en el 2001.

Resumiendo, tenemos que inicialmente en los trabajos presentados de desaluminización hidrotérmica sólo se establecía que las especies Al no-estructurales formadas podían ser catiónicas (Al^{3+} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) o especies neutras o formas polimerizadas ($\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3). Sin embargo, con la llegada de la resonancia magnética nuclear (RMN) y con ayuda de técnica del ángulo mágico de espín (MAS) se ha podido monitorear el ambiente del Al. Diversos autores han sugerido que las especies Al no-estructurales formadas presentan una coordinación de 4, 5 y 6 ^(66,68-70), además de observarse la conversión del Al tetraédrico en octaédrico ⁽⁷¹⁾. Por otra parte, se ha observado material rico en Al polimerizado por microscopía electrónica de transmisión.

De allí, que Gola et al. ⁽⁶⁷⁾ han llevado a cabo un estudio exhaustivo acerca de la naturaleza de los aluminios no-estructurales producidos por el tratamiento hidrotérmico y su evolución durante su extracción. Realizándo la extracción con HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AHFS) y EDTA en una zeolita tipo Y, se observó que se forman diferentes especies Al no-estructural:

- especies catiónicas aisladas resistentes al ácido pero removibles con EDTA y con AHFS,
- especies unidas al armazón zeolítico removibles con EDTA y en menor grado con AHFS
- y especies con coordinación V y VI probablemente como material amorfo, removido con cualquier reactivo, aunque el AHFS conduce al reemplazamiento de esta fase con sílice amorfa.

Por otra parte, Triantafyllidis et al.⁽³⁸⁾ estudiaron exhaustivamente el efecto del grado y tipo del método de desaluminización sobre las características ácidas, composicionales y estructurales de las zeolitas H-ZSM-5. Para esto se prepararon una serie de zeolitas H-ZSM-5 con diferentes relaciones estructurales Si/Al, por desaluminización hidrotérmica, y química. Para esta última se utilizaron HCl, vapor, vapor/HCl y $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Los resultados obtenidos demuestran que el grado de desaluminización estructural y la cantidad/tipo de especies no estructurales formadas dependen enormemente del método utilizado y de la severidad de las condiciones de reacción. Se observó que con el tratamiento hidrotérmico se produce una cantidad significativa de especies de Al no estructural, mientras que con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ se pueden preparar zeolitas libres de Al no estructural desaluminizadas moderadamente. El tratamiento con el HCl resultó en una muy baja desaluminización. Estructuralmente se pudo observar que la cristalinidad y la microporosidad de todas las muestras desaluminizadas se mantiene en más del 80%. Se observó que la morfología de las partículas de zeolita no se altera significativamente. Que el número de sitios ácidos es equivalente al contenido de Al estructural en todas las muestras y, además, que las especies de Al no estructural tienen una capacidad menor de adsorción para el amoníaco.

Diversos estudios han surgido con la finalidad de llegar a conocer y controlar el proceso de desaluminización en zeolitas^(27a,27b,27c,28-67). Sin embargo, el uso de flúor como agente de desaluminización no ha sido ampliamente estudiado^(27c,27d,27f,27g,53,55,72-79).

1.5 DESALUMINIZACION DE ZEOLITAS CON FLUOR.

El único proceso reportado con flúor fue reportado por Lok et al.⁽⁵³⁾ en 1983, en este se utilizan diferentes muestras de zeolita en polvo que se hacen interaccionar con flúor gas. Inicialmente, la zeolita se deseca y posteriormente se coloca en un reactor de acero inoxidable equipado con un termopar, un medidor de presión, tres entradas de gas y una bomba de vacío. La muestra se evacua a 60°C y se introduce una mezcla de flúor/nitrógeno/oxígeno en diferentes proporciones, manteniéndose la alimentación de flúor entre un 0 y un 20% en volumen después de introducir una cantidad predeterminada de nitrógeno y oxígeno. La muestra se mantiene en el reactor por un tiempo determinado, después se evacúa, y posteriormente se hacen lavados con nitrógeno gas. Las muestras utilizadas fueron zeolita LZ-105, H-Zeolon, erionita, NH_4 -TMA, NH_4 . K-L y NH_4 -Y. Las conclusiones alcanzadas con este trabajo fueron generales:

- Por DRX se observó que la mayoría de las zeolitas retienen su cristalinidad,
- Cambios en las bandas de infrarrojo confirman la desaluminización.
- Una disminución en la capacidad de adsorción de oxígeno probablemente debido a la presencia de compuestos de flúor (MF , AlF_3 , $\text{AlF}_2(\text{OH})$, $\text{AlF}(\text{OH})_2$, etc)
- Disminución de la capacidad de adsorción de agua de las zeolitas LZ-105, H-zeolon, erionita y NH_4 -Y, es decir éstas zeolitas desarrollan hidrofobicidad.
- Se incrementa la actividad catalítica en el craqueo del n-butano.

Posteriormente, se realizaron diversos estudios con compuestos fluorados (ácidos y sales)⁽⁷²⁻⁷⁴⁾ En éstos se ha visto que la actividad catalítica de las zeolitas tratadas con flúor se incrementa, lo que se ha atribuido a la formación de sitios ácidos fuertes posiblemente por la presencia de especies de Al no estructurales fluoradas desconocidas. Por ejemplo, el tratamiento con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ presenta una mayor eficiencia de craqueo del butano en comparación con la zeolita desaluminizada hidrotérmicamente. El tratamiento con NH_4F incrementa el craqueo de cumeno en zeolitas mordenita y faujasita⁽⁷⁵⁾ La zeolita ZSM-5 dopada con flúor en concentraciones relativamente bajas utilizando NH_4F aumenta significativamente el rendimiento del metil-terbutil-eter⁽⁷⁶⁾

Estudios adicionales sobre el efecto del flúor en la fuerza ácida también se han llevado a cabo. Ghosh y Kydd⁽⁷⁷⁾ reportaron que la mordenita-H tratada con HF en solución incrementa la fuerza de los sitios ácidos Lewis. Mientras que Bursian et al.⁽⁷⁸⁾ encontraron que el número de sitios Lewis fuertes alcanza un máximo con el incremento en el contenido de flúor en mordenita tratada con HF.

Se ha visto que el contenido óptimo de F para una actividad catalítica máxima es aproximadamente del 1% en peso⁽⁷⁹⁾. Además, existe un consenso general en que la fluoración provoca una desaluminización de la red estructural, independientemente del agente de fluoración^(27c,27d,27f,27g,53,56,72-79). Por tanto, el resultado esperado por una desaluminización es una disminución en el número de sitios Brønsted mientras que la fuerza ácida de los sitios remanentes se incrementa por el aumento en el número de aluminios aislados. Por tanto, el número de sitios Lewis podría incrementarse debido al incremento en el contenido de aluminio no estructural. Sin embargo, Panov et al.⁽⁷⁴⁾ estudiaron el efecto del flúor sobre una zeolita Y ultraestable, utilizando NH_4F , encontrando que el tratamiento con flúor remueve el Al de las posiciones estructurales y estabiliza la estructura zeolítica. No obstante el incremento de la cantidad de Al no estructural, el número de sitios ácidos Lewis disminuye, lo que significa que la dispersión de los sitios Lewis en las partículas de alúmina no estructural disminuye dramáticamente.

Por otra parte, Sur y Bryant⁽⁵⁶⁾ estudiaron los compuestos formados por la desaluminización de la zeolita Na-Y con una solución de KF. Observaron que los iones fluoruro reaccionan con el aluminio formando diversas especies fluoradas de aluminio fuertemente dependientes de la concentración del ion fluoruro. Observaron por RMN del ^{19}F que especies tales como AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- y AlF_5^{2-} se forman sucesivamente conforme la concentración de iones fluoruro se incrementa. Cuando la concentración de iones fluoruro es suficientemente alta, especies octaédricas del tipo AlF_6^{3-} comienzan a formarse en cantidades apreciables.

En base a la investigación realizada, con respecto a los métodos de desaluminización existentes, podemos concluir que a la fecha se han realizado un gran número de estudios acerca de desaluminización de zeolitas^(27-67, 72-79), de los cuales sólo un número reducido de ellos se aboca al estudio de desaluminización con compuestos fluorados^(27c,27d,27f,27g,,56,72-79). Entre estos últimos podemos encontrar que estudios de desaluminización que utilicen gas flúor sólo se encuentra uno⁽⁵³⁾, lo cual, aunado a los resultados que muestran el potencial que tiene el flúor como agente de desaluminizante, ha impulsado la realización de este trabajo.

Capítulo 2

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

2.1 ZEOLITAS UTILIZADAS.

Las zeolitas utilizadas para la realización de este trabajo fueron la tipo Y en su forma ácida (ZYH) y la tipo ZSM-5 también en su forma ácida (ZSM-5-H), ambas de Zeolyst International y con dos diferentes relaciones Si/Al.

De la zeolita tipo Y se utilizaron: la zeolita CBV-720 y CBV-760 con una relación Si/Al de 15 y 30 respectivamente. Para la zeolita tipo ZSM-5 se utilizaron: la zeolita CBV-5020 y la CBV-15014 con una relación de 25 y de 75 respectivamente.

De estas muestras, en el capítulo 3 presentamos el estudio de las zeolitas con las relaciones Si/Al más bajas, tanto de la Y como de la ZSM-5. Mientras que en el capítulo 4 presentamos el estudio de las zeolitas con relaciones Si/Al mayores. Esto es, en la sección 3.1 presentamos los resultados obtenidos en el estudio de la zeolita Y con una relación Si/Al de 15 a la que denotamos como HY-a, en la sección 3.2 presentamos los resultados obtenidos para la zeolita tipo ZSM-5 con una relación Si/Al de 25 a la que denotamos como ZSM-5a. Por otra parte, en el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos para la zeolita Y con una relación Si/Al de 30, que denotamos como HY-b, y los obtenidos para la zeolita ZSM-5 con una relación Si/Al de 75 que denotamos como ZSM-5b (Tabla 1).

Tabla 1. Denotación de las muestras utilizadas según su relación Si/Al.

<i>Muestra</i>	<i>Denotación</i>	<i>Relación Si/Al</i>
Zeolita Y	HY-a	15
	HY-b	30
Zeolita ZSM-5	ZSM-5a	25
	ZSM-5b	75

2.2 FLUORACION DE LAS ZEOLITAS.

Inicialmente las muestras de zeolita se someten a un tratamiento previo de secado a 200°C durante 24 horas y posteriormente son deshidratadas en vacío ($<10^{-3}$ mbars) a 200°C por 2 horas, esto con la finalidad de minimizar la formación de HF por la reacción del F₂ con H₂O. Posteriormente se trasvasa el flúor, de Air Products, del tanque a la bureta de expansión, purificado previamente por su paso a través de una trampa de NaF con el fin de eliminar las impurezas de HF.

Para llevar a cabo la fluoración se pasa el flúor necesario de la bureta de expansión al contenedor hasta la presión inicial deseada, y posteriormente se introduce en el reactor conteniendo la muestra. Esto a temperatura ambiente y diferentes presiones iniciales, entre 20 y 500 mbars, utilizando el sistema de fluoración que se muestra en la Fig.7.

En los primeros minutos de reacción se observa una disminución significativa de la presión de F_2 y después de 10 min. de interacción no se aprecia un cambio de presión medible, por lo que el flúor remanente se elimina con vacío. Las muestras fluoradas se mantienen en un frasco cerrado en condiciones ambientales.



Fig.7 Sistema de Fluoración

De la muestra inicial ZYH-CBV-720 con una relación $Si/Al = 15$, (HY-a) se prepararon tres muestras con diferentes presiones iniciales de flúor: 20, 100 y 300 mbar de presión y que denotaremos como HY-a/F20, HY-a/F100 y HY-a/F300 respectivamente. Al igual que para el segundo tipo de zeolita ZYH-CBV-760 ($Si/Al = 30$), HY-b, se prepararon tres muestras, la HY-b/F20, HY-b/F100 y HY-b/F300.

Por otra parte, para la muestra inicial ZSM-5-CBV-5020 ($Si/Al = 25$), ZSM-5a, se prepararon cuatro muestras a diferentes presiones iniciales de flúor: 20, 100, 300 y 500 mbar y que denotaremos como ZSM-5a/F20, ZSM-5a/F100, ZSM-5a/F300 y ZSM-5a/F500 respectivamente. Mientras que de la muestra inicial ZSM-5-CBV-15014 ($Si/Al = 15$), ZSM-5b, se prepararon dos muestras, la ZSM-5b/F20 y la ZSM-5bF100.

2.3 CARACTERIZACION DE LAS ZEOLITAS.

Para realizar la caracterización de las muestras se efectuaron los siguientes análisis:

2.3.1 Análisis químico elemental.

Con el fin de determinar el contenido de Si y de Al total en cada muestra se utilizó la fluorescencia de rayos X, utilizándose un equipo FRX Siemens SRS300 con tubo de Rh y ventana de Be de 125 μm . Para la medición se utilizaron perlas de vidrio obtenidas a partir de la fusión de 0.8g de muestra con 3.6g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y 3.6g de LiBO_2 .

El contenido de flúor se determinó por la técnica potenciométrica propuesta por Bodkin⁽⁸¹⁾ La muestra se fundió con metaborato y tetraborato de litio y después se disolvió en ácido nítrico (10% en peso). El voltaje obtenido para la solución se compara con el obtenido para las soluciones estándar de NaF en el mismo solvente.

2.3.2 Espectroscopía infrarroja.

Para poder llevar a cabo un estudio estructural se analizaron las muestras por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en un espectrofotómetro Nicolet 5SX, con óptica de CsI, llevándose a cabo 32 barridos por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} .

El análisis en fase sólida se llevó a cabo con el fin de determinar las vibraciones fundamentales del tetraedro TO_4 en la región de 1300 a 300 cm^{-1} , y a partir de ello conocer las modificaciones estructurales del armazón. Para esto se utilizaron ventanas de KBr sobre las cuales se espolvoreó la zeolita en polvo. Mientras que, para el estudio de la región de los grupos OH se utilizó una pastilla de zeolita pura que se colocó en una celda de calentamiento, lo que permitió monitorear los cambios en el intervalo de número de onda de 3000 a 3600 cm^{-1} sufridos por la zeolita durante un proceso de calentamiento en flujo de argón entre 50 y 300°C.

Adicionalmente, con el fin de identificar la formación de compuestos volátiles de la zeolita durante un tratamiento térmico se realizó el análisis de la fase gaseosa. Para lo cual se utilizó una interfase TGA/FT-IR, colocándose la zeolita en polvo en la balanza del analizador termogravimétrico (TGA) con una rampa de calentamiento de 10°/min entre 20 y 1000°C, monitoreándose la fase gaseosa formada en el infrarrojo (con un flujo continuo de argón como gas de arrastre).

2.3.3 Difracción de rayos X.

Para poder identificar cambios en la estructura cristalina se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un aparato Siemens D500 utilizando radiación $\text{CuK}\alpha 1$, un voltaje de operación de 30 KV, una corriente de 20 mA, y una velocidad de barrido de 2° 2 θ /min.

Con el fin de identificar cambios en los parámetros de celda unidad se obtuvieron los difractogramas de Rayos X con un estándar interno, NaCl para la zeolita Y y KCl para la ZSM-5. Los difractogramas con estándar interno se realizaron con una velocidad de barrido de $0.3^\circ 2\theta/\text{min}$.

2.3.4 Desorción a temperatura programada.

Para conocer la fuerza ácida de las zeolitas se recurrió al análisis de desorción a temperatura programada (TPD) utilizando NH_3 como gas de prueba. Con este análisis se puede conocer la temperatura de desorción de un gas formado durante el calentamiento de un sólido.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Micromeritics de temperatura programada TPD/TPR 2900. En él se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra en polvo, secándose inicialmente a 500°C en flujo de He, y saturándose después a temperatura ambiente con una mezcla de amoníaco $\{\text{NH}_3(10\%)/\text{He}\}$. Finalmente, calentando la muestra hasta 1000°C en un flujo de helio, se monitoreó la fase gaseosa desorbida por la muestra.

Todos los tratamientos de adsorción-desorción se hicieron sin exponer la muestra a la atmósfera. Los gases de salida se midieron con un detector de conductividad térmica. El detector, las válvulas y la tubería se mantuvieron a 160, 140 y 140°C respectivamente, durante el análisis con el fin de evitar condensaciones de los productos de descomposición.

2.3.5 Resonancia magnética nuclear.

Con el fin de conocer el entorno del químico del Al, Si y F presentes en las zeolitas, se recurrió a la resonancia magnética nuclear (RMN) con ángulo mágico de espín (MAS) (ver apéndice I). Las condiciones generales de operación en cada secuencia son las siguientes:

Para la zeolita tipo Y: los espectros RMN-MAS- ^{27}Al de un pulso se obtuvieron a una frecuencia de 130.3 MHz con una frecuencia de giro de 11.5 KHz y con un pequeño ángulo de punta menor a $\pi/12$ con el fin de permitir la cuantificación del aluminio, minimizando el contenido de aluminio no visible. La duración del pulso fue de $1 \mu\text{s}$ y el tiempo de reciclo fue de 1 s. Se acumularon 1000 barridos. Como referencia para el cambio químico se tomo el Al^{3+} acuoso $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Por otra parte, los espectros RMN-MAS- ^{19}F de un pulso se obtuvieron a una frecuencia de 282.4 MHz con una frecuencia de giro de 17.5 KHz. La duración del pulso de $\pi/2$ fue de $2 \mu\text{s}$, y el tiempo de reciclo de 60 s. Los cambios químicos se refirieron al C_2F_6 (-163 ppm CF_3Cl).

Para la zeolita tipo ZSM-5: los espectros de RMN-MAS- ^{27}Al de un pulso se obtuvieron en iguales condiciones que en el caso anterior, a excepción del ángulo de punta menor que en este caso fue de $\pi/6$.

Mientras que los espectros de RMN-MAS- ^{19}F de un pulso se obtuvieron a una frecuencia de 282.2 MHz con frecuencias de giro (ν_{rot}) de 17 y 30 KHz. La duración del pulso de $\pi/2$ fue de 2.5 μs , un tiempo de reciclo de 5 s y 80 adquisiciones. Para poder obtener medidas cuantitativas, se debe comprobar que la señal no sea modificada por el incremento del tiempo de reciclo a 50 s. El espectro se obtuvo en un equipo Bruker dedicado a CPMAS- ^{19}F sin señal de línea base de flúor. Los cambios químicos se refirieron al C_2F_6 (-163 ppm CF_3Cl).

Para establecer la correlación heteronuclear 2D (HETCOR o WISE) se utilizó el esquema de pulso de la polarización cruzada (CP) del ^{29}Si a ^{19}F reportado en la literatura ⁽⁸²⁾. El espectro se obtuvo con frecuencias de giro (ν_{rot}) de 14 KHz, un pulso de contacto corto(tcp) de 500 μs , un tiempo de reciclo de 2 s, 1600 adquisiciones y 128 incrementos t1 de 5 μs . En la Fig.31, el contorno de las líneas se dibuja a 10, 15, 40, 55, 70 y 85% del máximo. Los cambios químicos del ^{29}Si se refirieron al TMS.

En los experimentos TRAPDOR $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ ⁽⁸³⁾, el eco- espín del ^{19}F con desfaseamiento dipolar se registra después de la evolución a diferentes múltiplos enteros del período de rotación (S_0) y se compara con el eco-espín obtenido bajo las mismas condiciones pero con desfaseamiento adicional (S). El ^{27}Al se irradia durante la mitad del período de evolución generando su desfaseamiento adicional. El espectro se obtuvo bajo las mismas condiciones que las especificadas para el RMN-MAS- ^{19}F de un pulso con una amplitud del campo de radiofrecuencia ^{27}Al de 140 KHz.

Capítulo 3

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN

3.1 ANALISIS GLOBAL DE LAS ZEOLITAS HY-a Y ZSM-5a.

En primera instancia se analizaron los resultados obtenidos por diferentes técnicas de análisis de las muestras de zeolita tipo HY-a (CBV-720;Si/Al=15) y tipo ZSM-5a (CBV-5020;Si/Al=25).

Una vez obtenidas las muestras fluoradas se procedió, inicialmente, a determinar la cantidad de Si y Al presente en cada muestra por fluorescencia de rayos X, y la cantidad de flúor por potenciometría. A partir de estos datos se obtuvieron las composiciones químicas tabuladas en la Tabla 2, tanto en por ciento atómico como en átomos por gramo de zeolita seca. El factor de corrección se calculó a partir de la suma de todos los elementos analizados y la diferencia a 100 se asignó al agua fisisorbida. Se puede observar que el contenido de flúor incorporado a la zeolita se incrementa constantemente conforme se incrementa la presión de F₂ en el reactor, mientras que la relación Si/Al se mantiene sin cambios significativos.

Con respecto a los resultados de difracción de rayos X, se puede apreciar en las Figs. 8 y 9 los difractogramas para las zeolita HY-a y ZSM-5a antes y después de su fluoración. Un análisis cualitativo de estos patrones de difracción no muestra ningún cambio apreciable que manifieste alguna alteración estructural causada por la fluoración, ya que no se observa ningún cambio en las posiciones de las líneas de difracción ni una elevación de la línea base del espectro que manifieste una amorfización en la zeolita.

Tabla 2. Composiciones químicas de las zeolitas originales y fluoradas.
Zeolita Tipo Y y ZSM-5

<i>Muestra</i>	<i>%SiO₂</i>	<i>%Al₂O₃</i>	<i>%F</i>	<i>at.Si/g.Z</i> <i>*10²⁰</i>	<i>at.Al/g.Z</i> <i>*10²⁰</i>	<i>at.F/g.Z</i> <i>*10²⁰</i>	<i>Si/Al</i>
HY-a	78.9	5.3	0	93.5	7.5	0	12.5
F20	84.7	5.6	0.044	93.6	7.3	0.14	12.8
F100	84.6	5.8	0.524	93.6	7.4	1.66	12.6
F300	84.7	5.7	1.27	93.6	7.4	4.03	12.7
ZSM-5^a	93.3	3.6	0.0	93.8	4.23	0.00	22.2
F20	94.1	3.5	0.004	94.6	4.13	0.16	22.9
F100	94.6	3.5	1.44	95.0	4.12	4.57	23.1
F300	93.7	3.6	2.28	94.2	4.32	7.26	21.9
F500	93.3	3.6	2.87	91.1	4.32	9.37	21.1

at.Si/g.Z= átomos de silicio/gramo de zeolita

at.Al/g.Z= átomos de aluminio/gramo de zeolita

at.F/g.Z = átomos de flúor/gramo de zeolita

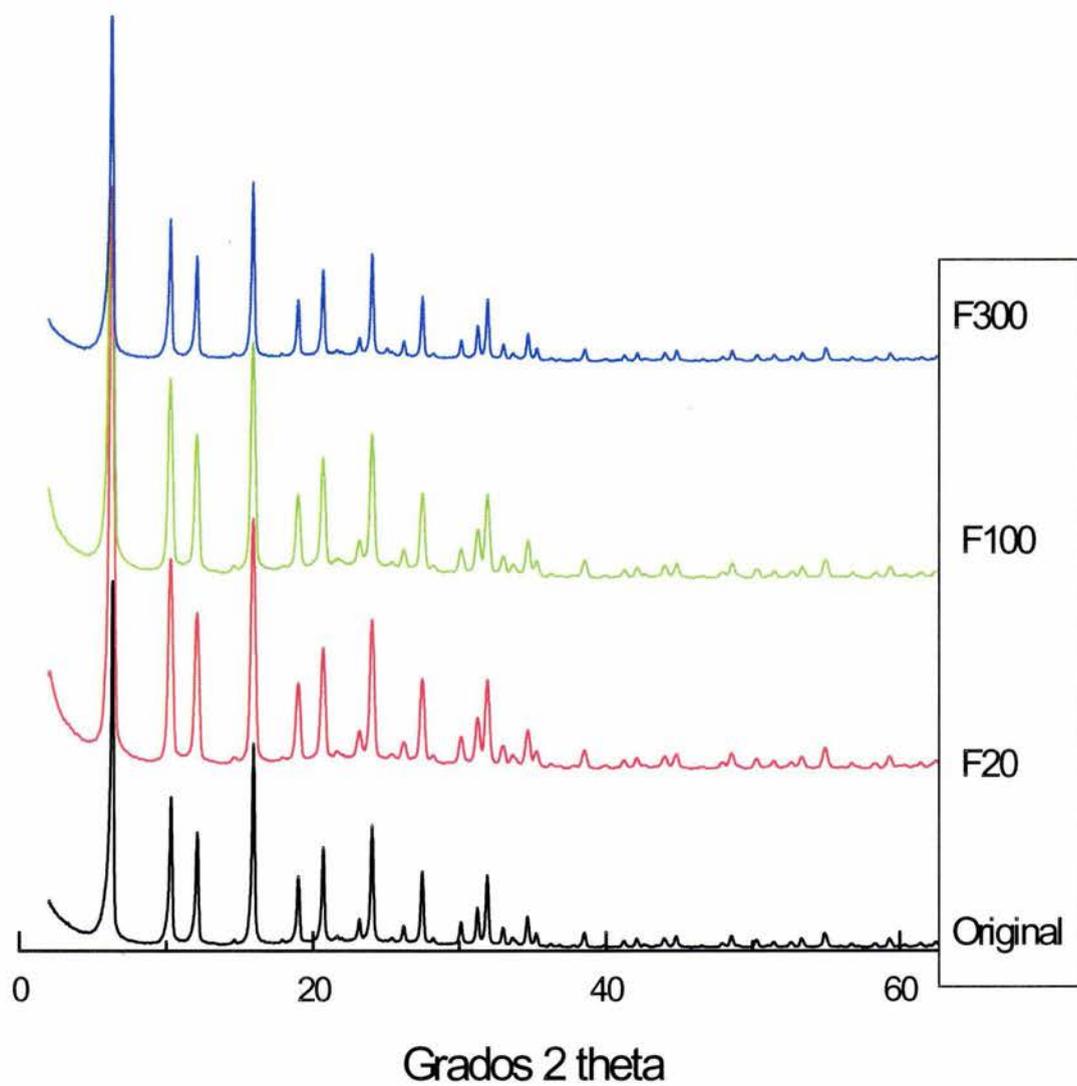


Fig. 8 Difractogramas de rayos X de la zeolita HY-a, original y fluorada.

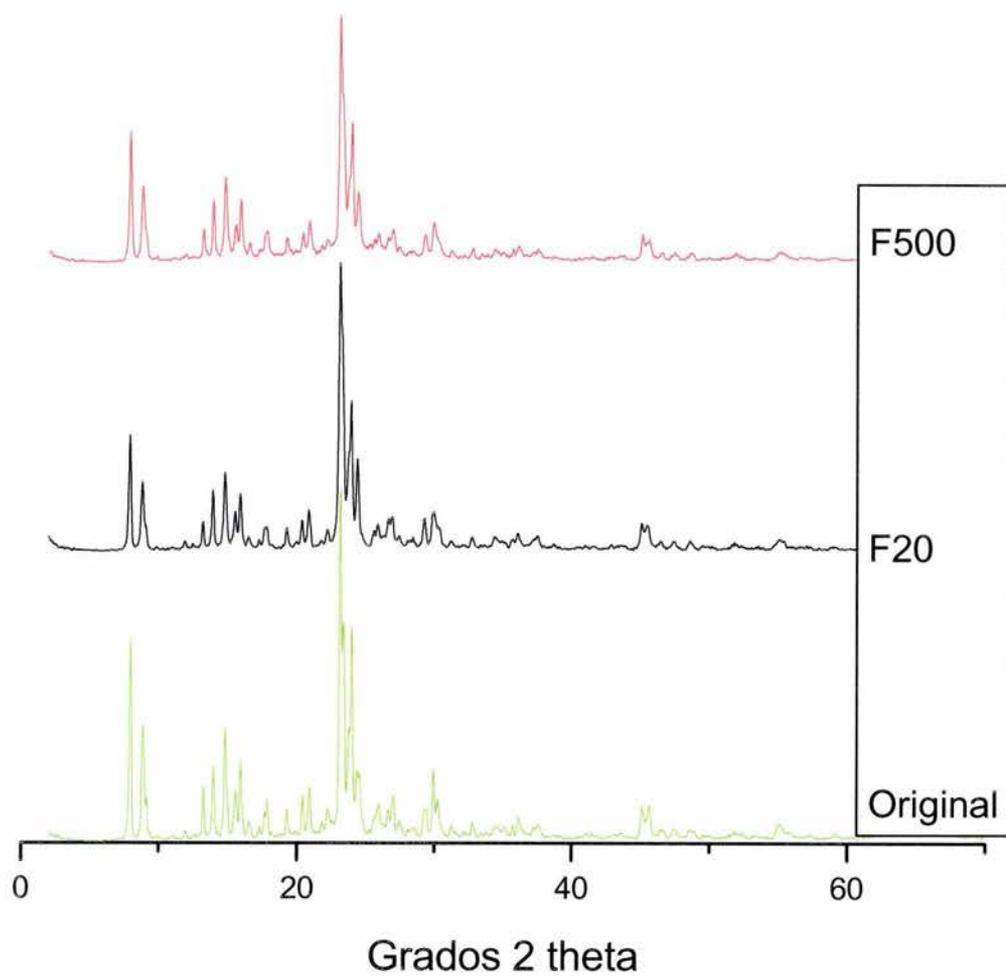


Fig. 9 Difractogramas de rayos X de la zeolita ZSM-5a, original y fluorada

3.2 ZEOLITA TIPO Y (HY-a).

3.2.1 Difracción de Rayos X

Para llevar a cabo un análisis más detallado del efecto de la fluoración sobre la estructura cristalina de las muestras se calculó el parámetro de celda unidad "a" promediando seis reflexiones hkl (886,1082,1331,995,10100, y 1193) con lo cual se pudo observar que la dimensión de la celda unidad disminuye significativamente conforme la fluoración procede (Tabla 3). Con respecto a la cristalinidad, ésta se calculó a partir de la suma de las intensidades integradas ^(84,85) de las señales de difracción utilizadas para el cálculo del parámetro "a". La suma se comparó con el valor obtenido igualmente para el material inicial (Tabla 3). De aquí podemos ver que la cristalinidad no disminuye con la desaluminización, en lugar de eso, se observa un ligero incremento que puede relacionarse con la sustitución del Al por Si. De igual manera la disminución del parámetro de red es de esperarse si los enlaces más cortos Si-O (1.62Å) reemplazan a los enlaces Al-O (1.72Å). Esquemáticamente los cambios observados pueden representarse como:

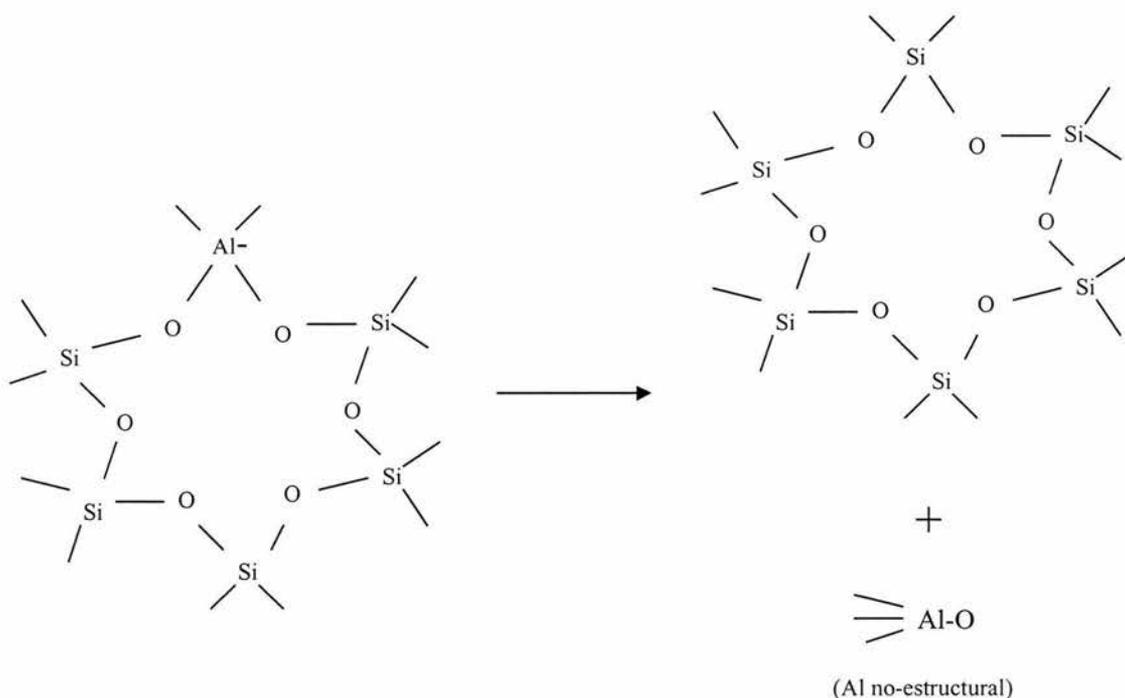


Tabla 3. Resultados del análisis de los patrones de difracción de rayos X de la zeolita HY-a.

Muestra	Parámetro "a" de la celda unidad (Å)	Cristalinidad %
HY-a	24.27	100
F20	24.27	102
F100	24.25	104
F300	24.21	109

3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear del ^{27}Al .

Con el fin de comprobar la propuesta anterior, se recurrió a la resonancia magnética nuclear, como primera instancia a la del ^{27}Al con ángulo mágico de espín (RMN-MAS- ^{27}Al), con el fin de monitorear directamente el ambiente atómico del Al. En los espectros obtenidos se pudo observar que el tratamiento de fluoración afecta profundamente la distribución del Al (Fig.10).

Para la muestra original (Fig.10 a) podemos apreciar una señal muy intensa a 63 ppm debida al Al estructural con coordinación IV (Al^{IV}) presente en el armazón de la red estructural, y una señal débil a ≈ 0 ppm, probablemente debida a la alúmina no-estructural presente como impureza. Mientras que para las muestras fluoradas (Fig.10 b-d) podemos ver que la intensidad de la señal a 63 ppm disminuye conforme la presión de fluoración aumenta, apareciendo una señal a -10 ppm debida al Al con coordinación VI que se incrementa conforme aumenta el flúor incorporado. Cuando el aluminio está hexacoordinado al oxígeno su señal se presenta a valores cercanos a 8 ppm, por consiguiente, la resonancia del Al^{VI} no se puede atribuir al AlO_6 sino más bien a especies fluoradas que llamaremos aluminio fluorado no estructural (Al-NE).

A partir de las intensidades de las resonancias del ^{27}Al se pudo calcular el contenido de Al^{VI} (Al-NE) presente en cada muestra. Esto, considerando como aluminio total el obtenido por análisis químico y asignándole al área bajo la curva del pico a 63 ppm de la muestra original (despreciando el Al^{VI} presente como impureza) (Fig.11). Al realizar estos cálculos se observa que en la muestra F300 la intensidad del Al^{IV} residual es cuando mucho el 5% de la inicial en HY.

Además, si graficamos el contenido de Al fluorado no estructural (Al-NE) contra el contenido de flúor podemos apreciar que son proporcionales (Fig.12). La regresión lineal nos da un valor R^2 de 0.963 y una pendiente de 1.84 Al-NE/F ó 0.54 F/Al-NE.

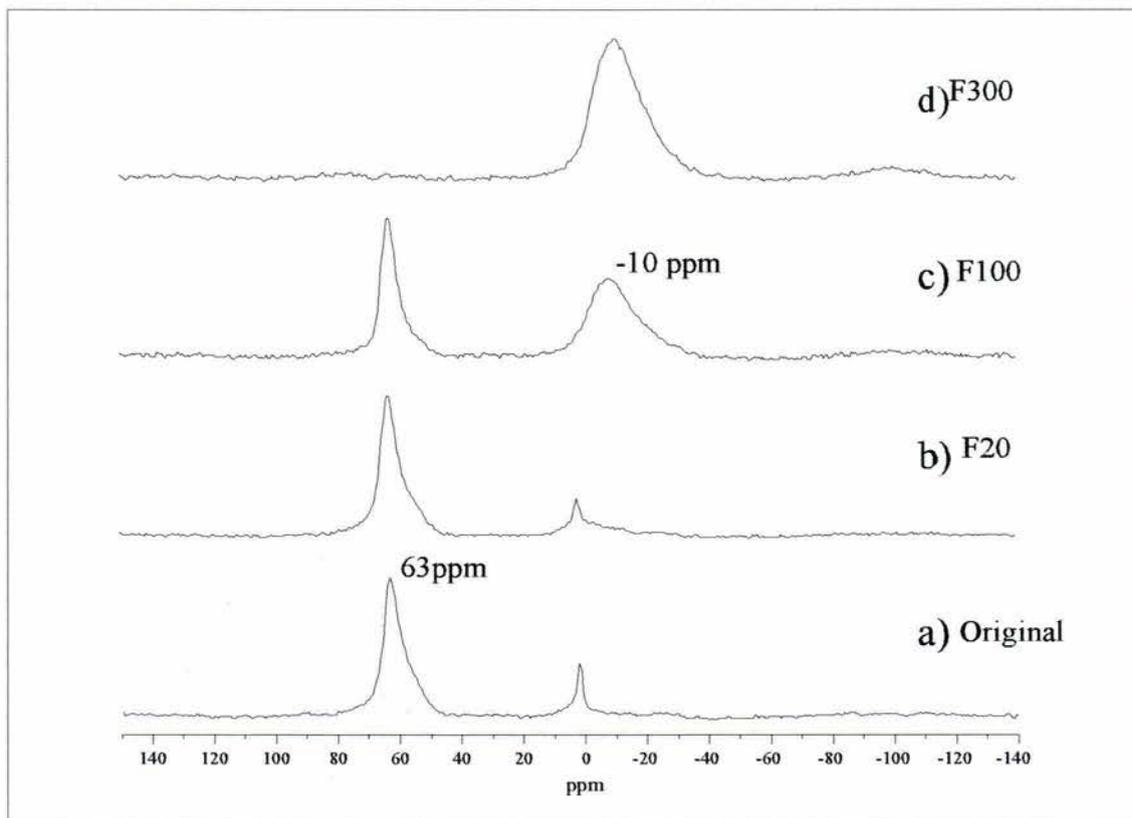
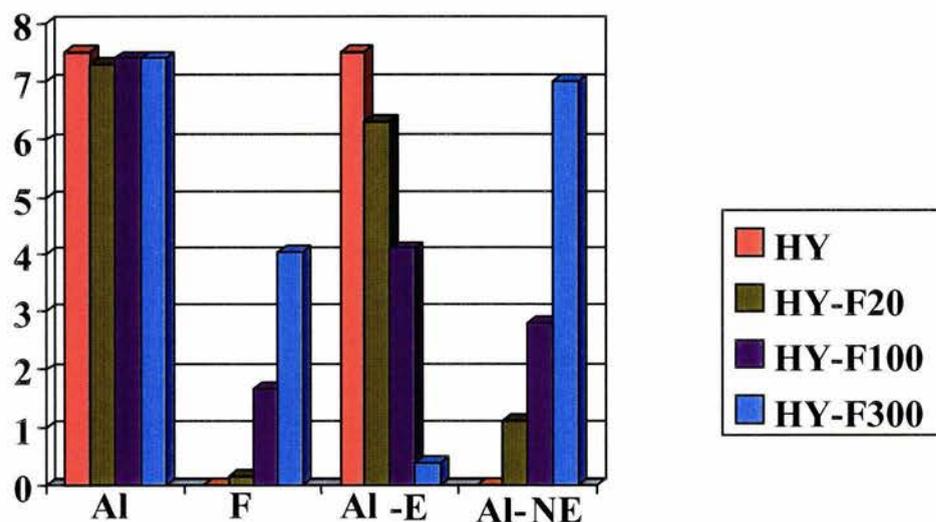


Fig. 10 Espectro RMN-MAS- ^{27}Al de la zeolita HY-a



Al: at.Al/g.Z=átomos de aluminio total por gramo de zeolita $\cdot 10^{20}$
 F: at.F/g.Z = átomos de flúor por g de zeolita $\cdot 10^{20}$
 Al-E: at.Al-E/g.Z=átomos de aluminio estructural por g de zeolita $\cdot 10^{20}$
 Al-NE: at.Al-NE/g.Z=átomos de aluminio fluorado no estructural por g de zeolita $\cdot 10^{20}$

Fig.11 Resultado del efecto de fluoración sobre el contenido del aluminio estructural y del no estructural en la zeolita HY-a

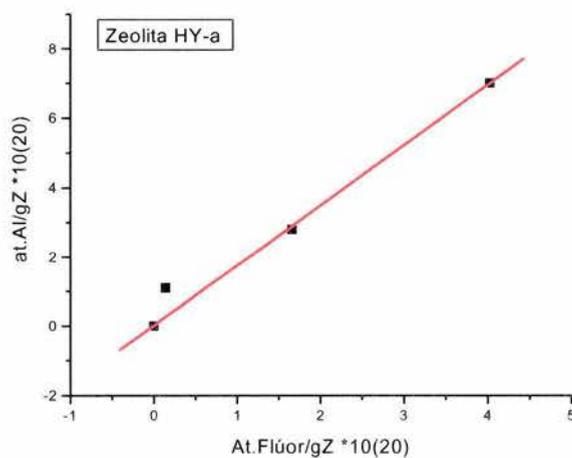


Fig. 12 Gráfica del contenido de aluminio fluorado no-estructural contra el contenido de fluor en la zeolita HY-a.

Como se sabe^(11,15-18), el contenido de Al está directamente relacionado con el número de centros ácidos presentes en la zeolita. Por tanto si estamos afectando el número de Al estructurales entonces es de esperar que estemos afectando directamente los sitios ácidos.

3.2.3 Desorción a Temperatura Programada

Para conocer el efecto de la fluoración sobre los sitios ácidos se recurrió a la desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco. Para esto, una muestra previamente seca y saturada con amoníaco, se calienta continuamente desde 30 hasta 1000°C monitoreándose la temperatura y la señal de las especies desorbidas. Con esta prueba se obtuvieron las curvas que se muestran en las Figs. 13 y 14. En éstas se observa una primera señal debida a la desorción del amoníaco fisisorbido ($\approx 100^\circ\text{C}$) seguida de una señal relativamente débil y ancha entre 300 y 400°C que corresponde a la eliminación del amoníaco quimisorbido. Esta última señal para el caso de la zeolita original es mucho más intensa que en las muestras fluoradas, lo que confirma la disminución gradual de los sitios ácidos Brønsted a consecuencia de la remoción del aluminio estructural.

Por otra parte, es de resaltar, en las muestras fluoradas la nueva señal que se observa a 800°C precedida por un hombro a 600°C. Su intensidad se incrementa con el contenido de flúor, indicando que probablemente se origine por la descomposición térmica de las especies de aluminio fluoradas no estructurales. La existencia de una descomposición térmica se corroboró por análisis termogravimétrico, el cual mostró una pérdida de peso de $\approx 2\%$ en este intervalo de temperatura para la F300.

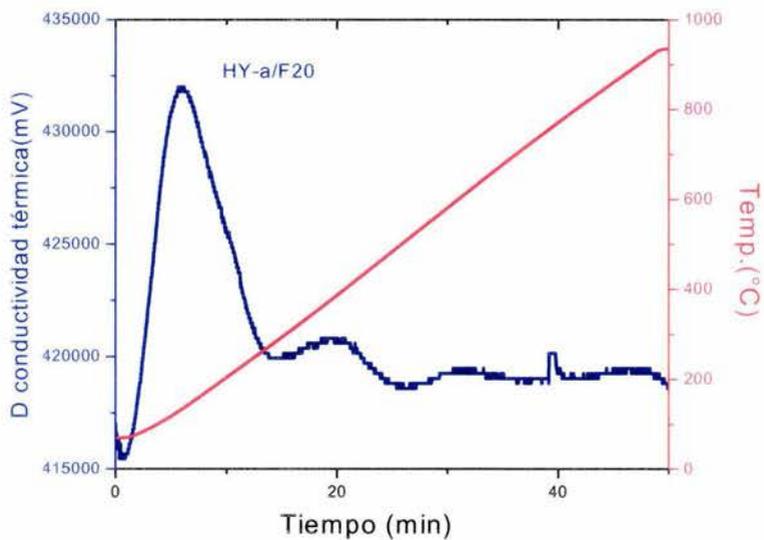
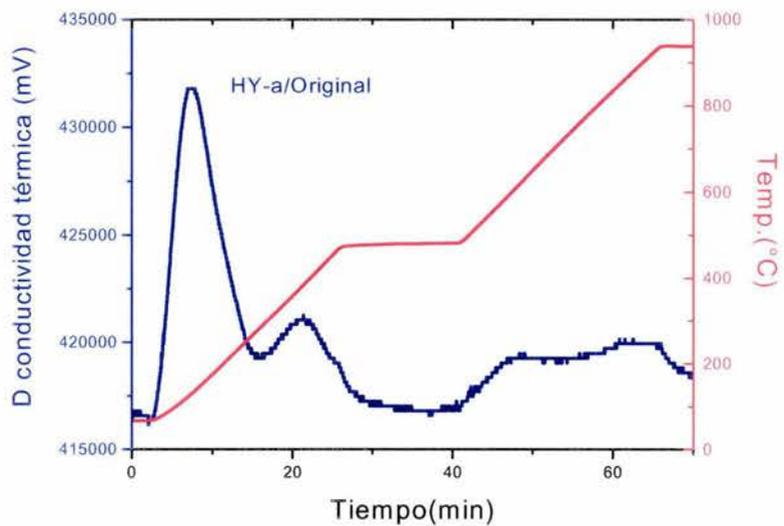


Fig. 13 Curvas de desorción a temperatura programada de la zeolita HY-a. Muestra original y fluorada a 20 mbars (F20).

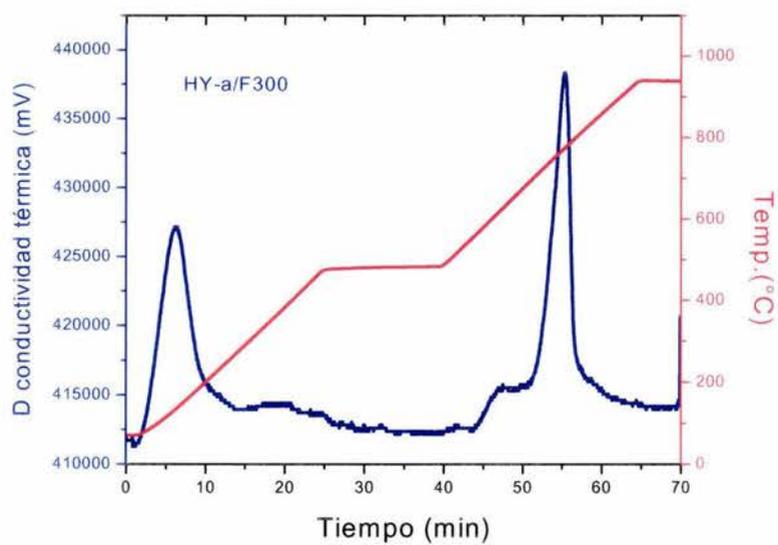
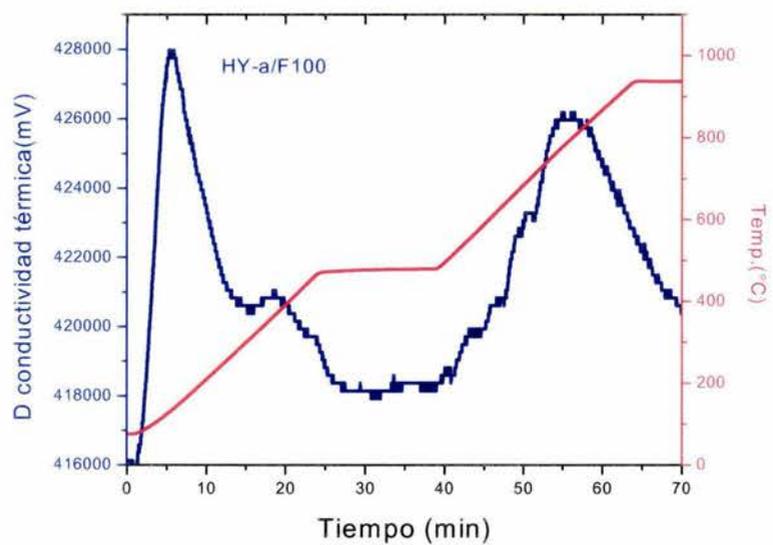


Fig. 14 Curvas de desorción a temperatura programada de zeolita HY-a. Fluorada a 100 y 300 mbars (F100 y F300).

3.2.4 Estudio de la muestra F300 tratada térmicamente.

3.2.4.1 Fluorescencia y Difracción de Rayos X

Debido a que la desorción de especies volátiles es más marcada en la muestra F300 se tomaron para su estudio dos muestras de este material a diferentes temperaturas durante el proceso de desorción: la primera tratada a 500°C (F300H) y la otra a 1000°C (F300C). Después de llevar a cabo su análisis por FRX se observa que la relación Si/Al total se mantiene intacta en ambas muestras, 12.8 y 12.7 respectivamente. Por otra parte, se pudo observar con ayuda de la DRX que la cristalinidad para la F300H se mantiene igual que la F300(109%) mientras que la F300C presenta una cristalinidad remanente de tan sólo el 55% (Fig.15).

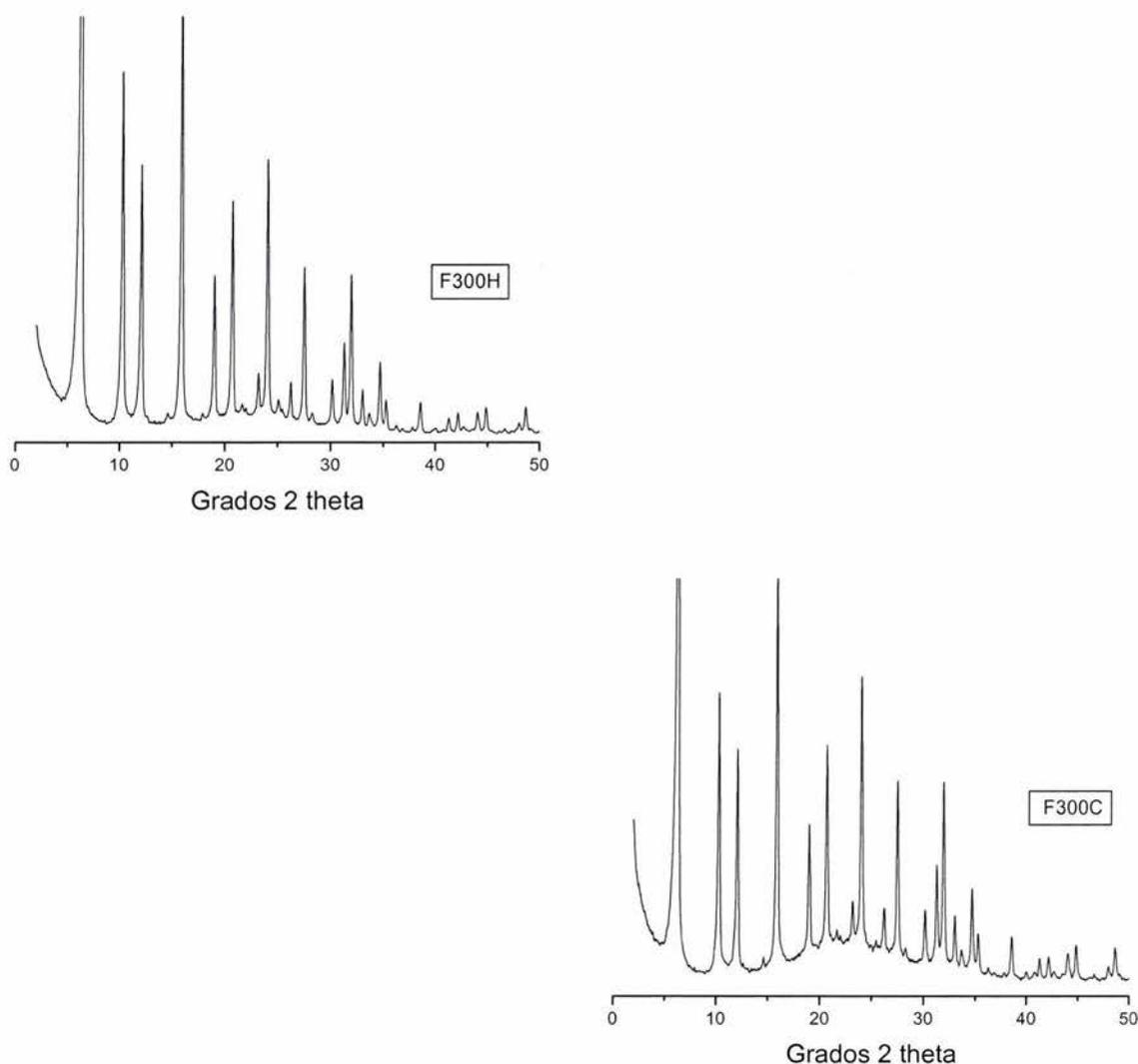


Fig. 15 Difractogramas de rayos x de la zeolita HY-a sometida a diferentes tratamientos termicos: F300H Y F300C.

3.2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear del ^{27}Al

Con el fin de conocer el efecto del tratamiento térmico sobre la distribución del aluminio en estas muestras, se realizaron análisis por RMN-MAS- ^{27}Al . De aquí se pudo ver que para la muestra F300H la intensidad de la línea a 63 ppm se incrementa con respecto a la F300, como se muestra en la Fig.16, lo cual sugiere ya sea la formación de una alúmina tipo espinela o la reinsertión de una fracción de Al^{VI} fluorado no estructural (Al-NE) en la estructura como Al^{IV} (Al-E). Si se formara una espinela, la resonancia del Al^{VI} (AlO_6) debería estar a campo alto, cerca de +10 ppm como en la F300C, por lo que nos resta sólo pensar que una fracción del Al-NE pasa a Al-E. Para la muestra F300C, después de su calentamiento a 1000°C , la naturaleza de las especies no estructurales se altera de forma evidente, y la resonancia del Al^{VI} se ensancha. El espectro completo RMN del Al^{27} para esta muestra es típico de una alúmina tipo espinela.

Por otra parte, también para las mismas muestras, se llevaron a cabo análisis de FRX y determinación potenciométrica de flúor obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura 17. En estos se puede observar la disminución del contenido de F, junto con la disminución del Al-NE, conforme aumenta la temperatura de tratamiento.

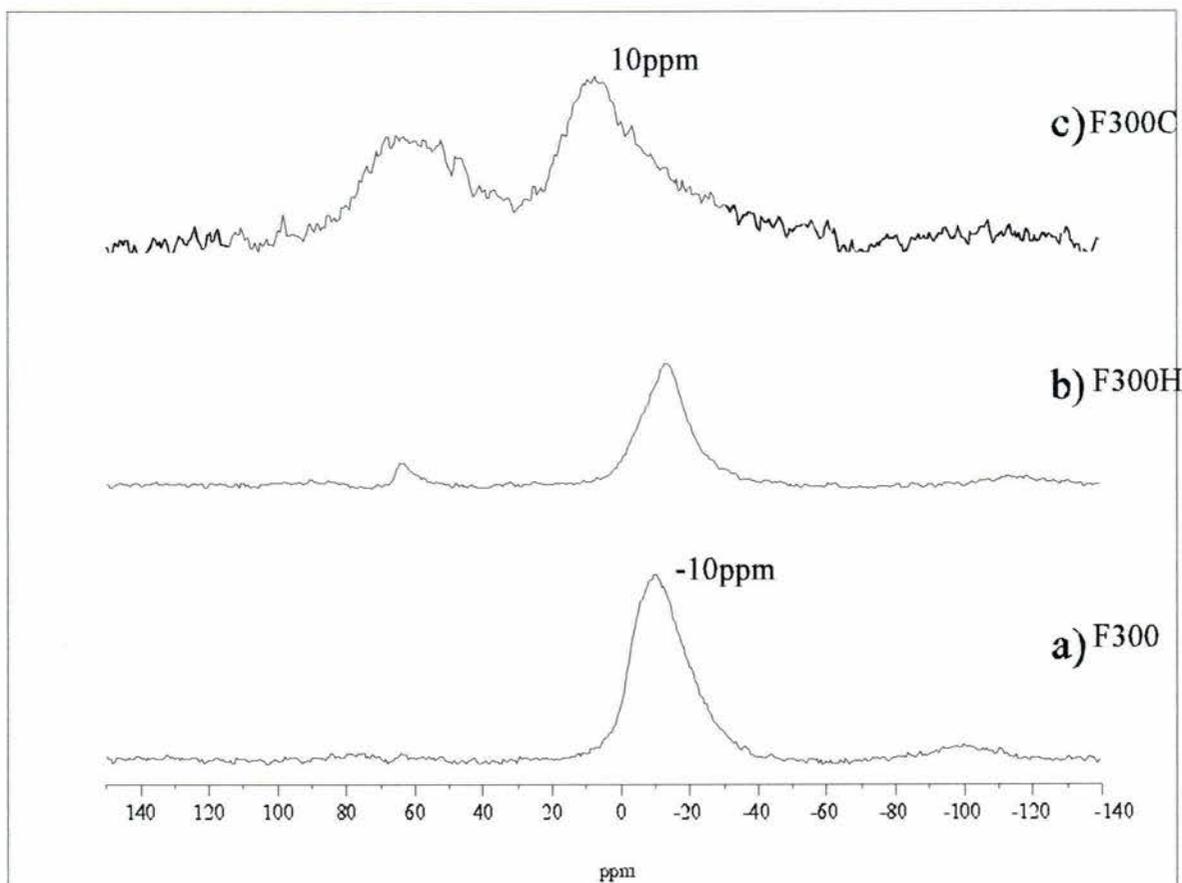
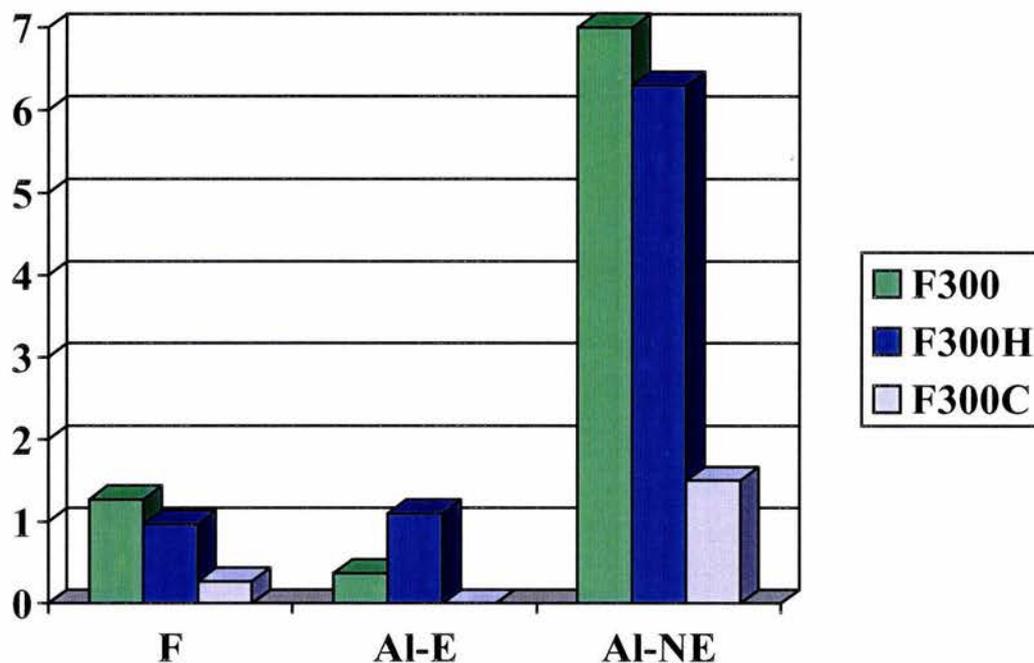


Fig. 16 Espectro RMN-MAS- ^{27}Al de la zeolita HY-a/F300 tratada térmicamente



F: $at.F/gZ = \text{átomos de flúor por gramo de zeolita} \cdot 10^{20}$

Al-E: $at.Al-E/gZ = \text{átomos de aluminio estructural por g de zeolita} \cdot 10^{20}$

Al-NE: $at.Al-NE/gZ = \text{átomos de aluminio fluorado no estructural por g de zeolita} \cdot 10^{20}$

Fig.17 Resultado del efecto de la temperatura sobre el contenido de aluminio estructural y del no estructural en la zeolita HY-a/F300 tratada térmicamente

3.2.1.1 Espectroscopía Infrarroja

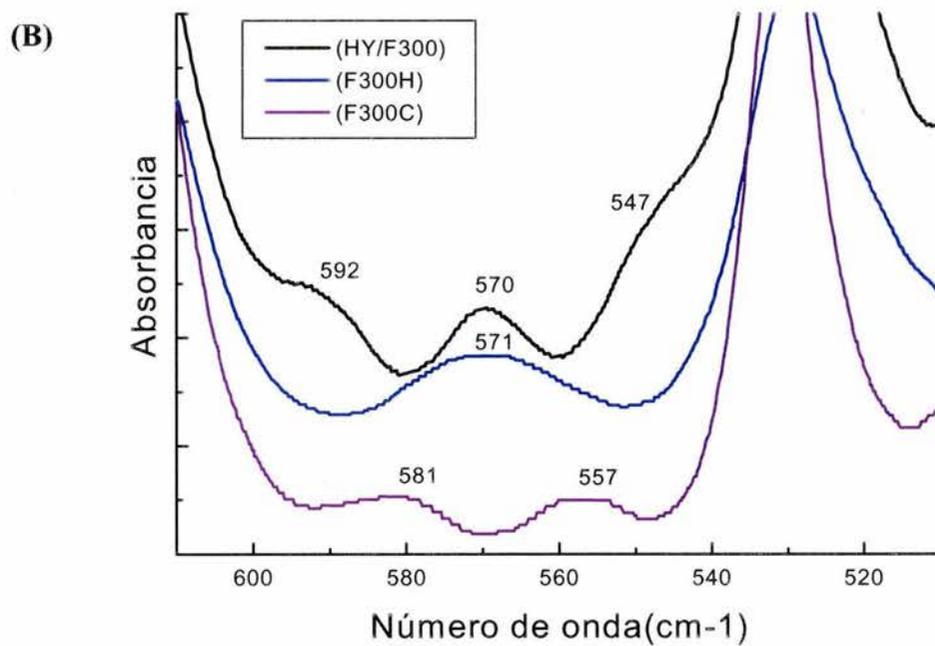
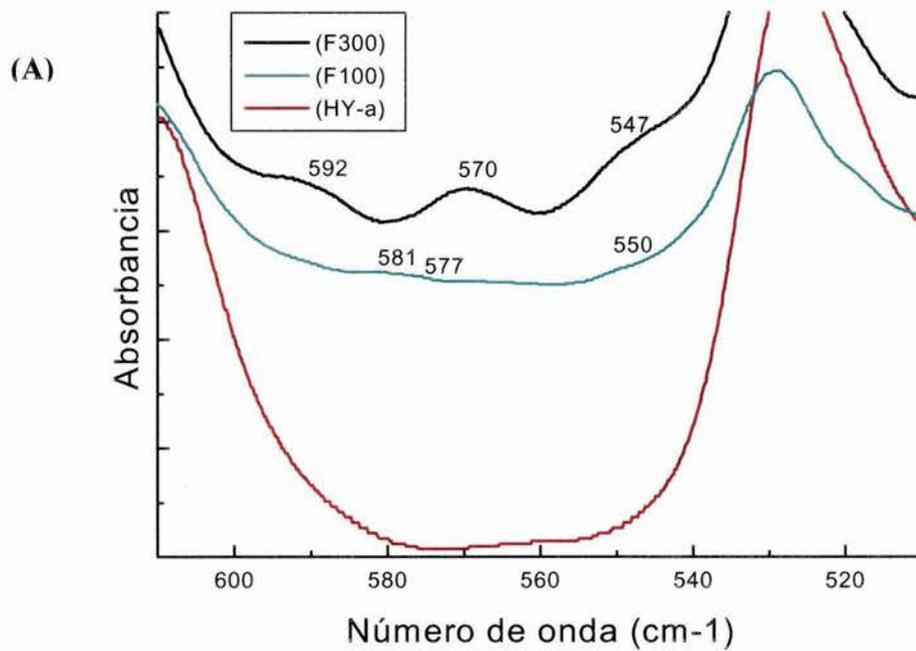
Hasta el momento ha sido posible visualizar el cambio global de la estructura de la zeolita HY-a por DRX y cambios importantes en el entorno del Al. Sin embargo, con el fin de completar la caracterización de las especies no estructurales se recurrió a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Con esta técnica fue posible observar claras diferencias en el intervalo espectral de 540 a 610 cm^{-1} . El resto del espectro manifiesta ligeros cambios, especialmente en el caso de las bandas sensibles al contenido de aluminio que cambian hacia números de onda mayores. En la Fig.18a se puede observar que después de la fluoración, aparecen tres bandas que no se pueden atribuir a vibraciones específicas de la muestra original y que se hacen más intensas conforme aumenta la cantidad de flúor. Por lo tanto, estas bandas se pueden asignar sin

lugar a dudas a especies de Al^{VI} no estructurales (Al-NE), ya que el espectro de la muestra HY-a original es plano en esta región.

En este sentido, es importante hacer notar que los complejos octaédricos $(\text{AlF}_6)^{3-}$ presentan dos modos normales de vibración activos en el IR, ν_1 y ν_3 , cuyas bandas se encuentran centradas alrededor de los 541 cm^{-1} y 568 cm^{-1} respectivamente⁽⁸⁶⁾. Dado que para las muestras fluoradas aparecen dos bandas a 547 y 570 cm^{-1} , se puede pensar que éstas tengan su origen en la formación de un complejo octaédrico de Al. Lo cual se puede reforzar observando la Fig.18b. En ésta se observa cómo la banda a 570 cm^{-1} en F300 llega a ser más ancha al calentar la muestra a 500°C (F300H), para desaparecer cuando la muestra se calienta hasta 1000°C (F300C). Todo ello concuerda con la eliminación del Al-NE y del F al tratar las muestras fluoradas a 1000°C .

Considerando que hasta el momento sólo se cuenta con información acerca de la fase sólida. Se procedió a realizar un estudio cualitativo de la fase gaseosa que proporcionó resultados interesantes. Para esto, se estudiaron los productos de desorción térmica de las especies Al-NE por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando una interfase entre el espectrómetro infrarrojo y el analizador termogravimétrico (TGA-FTIR) (Fig.19). En los espectros obtenidos se observó que conforme el sólido se calienta, cerca de los 600°C , se observa una banda débil a 1150 cm^{-1} que puede asignarse al alargamiento AIO en el AIFO gaseoso⁽⁸⁷⁾. Además, otra banda débil, que no se presenta en este espectro, detectable a 740 cm^{-1} , corresponde a la frecuencia asignada al alargamiento Al-F. Conforme la temperatura se incrementa de 600 a 1000°C aparece una banda de mediana intensidad a 1027 cm^{-1} , que puede asignarse a la frecuencia de alargamiento Si-F en SiF_4 ⁽⁸⁷⁾.



***Fig. 18 Espectros infrarrojo de la zeolita HY-a
(intervalo 540-610 cm⁻¹)***

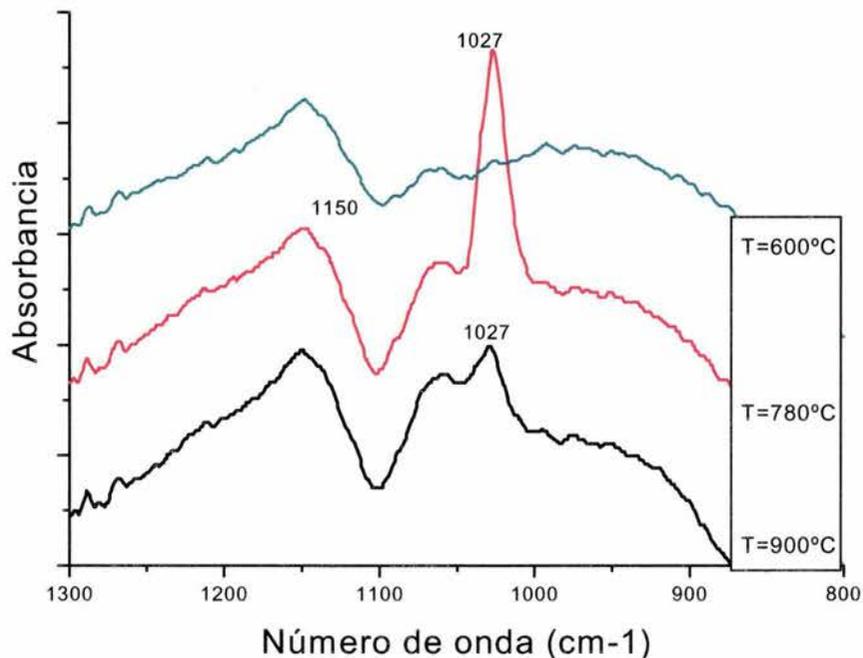


Fig. 19 Espectros infrarrojo en fase gaseosa de la zeolita HY-a

3.2.1 Discusión de Resultados.

Los resultados de las pruebas de desorción y de los estudios complementarios por DRX, RMN, FTIR y TGA-FTIR que se acaban de presentar pueden resumirse diciendo que por encima de los 500°C, la esfera de coordinación de las especies fluoradas de aluminio octaédrico se vuelve inestable. Como resultado de esta inestabilidad, parte del aluminio no estructural se reincorpora al armazón de la zeolita Y como aluminio tetraédrico. Por otro lado se detectan cantidades menores de especies volátiles fluoradas de aluminio y silicio, AlFO y SiF₄ respectivamente, pero no puede atribuírsele a éstas ser las únicas especies responsables de la desorción que se observa entre los 600 y los 900°C. La razón de lo anterior, es que el análisis elemental de las muestras después de la desorción indica que no hay una pérdida perceptible de la cantidad de Al ni de Si, mientras que la pérdida de F es del 24% para la F300H y de 80% para la F300C. Ante esta evidencia se postula que el portador más probable de flúor es el HF, a pesar de que no se pudo detectar su presencia con la interfase de acoplamiento TGA-IR probablemente porque su desorción se da en un intervalo de temperatura amplio o por que el HF formado reaccione químicamente con el serpentín de acero inoxidable que conecta el TGA con la banca de IR. Como el HF se puede producir sólo a partir de la reacción del flúor con los grupos hidroxilo (el agua de

hidratación está ya eliminada a esta temperatura), el Al-NE debe contener una cantidad de grupos OH comparables al contenido de F. Por lo cual, la existencia de una composición tal como $[Al^{VI}_2FO_x(OH)_n(H_2O)_m]^{(5-n-x)+}$ debe ser compatible con las observaciones experimentales, al igual que con la remoción de HF después del calentamiento.

Finalmente, las especies de Al-NE al ser calentadas a 1000°C en aire se convierten en una alúmina de transición tipo espinela (Fig.16C), liberando la mayor parte del flúor y reduciendo fuertemente su cristalinidad.

3.2.6 Resonancia Magnética Nuclear del ^{19}F

Hasta el momento no conocemos con detalle como se encuentra unido el F en el Al-NE, por lo que se planteó la posibilidad de obtener un conocimiento más profundo de la naturaleza de las especies Al-NE con ayuda de la espectroscopía de RMN-MAS- ^{19}F .

En los espectros obtenidos (Fig.20) de las muestras fluoradas y tratadas térmicamente se pueden observar tres tipos de resonancias. Primero, se observa una pequeña contribución ancha que aparece alrededor de los -10 ppm; ésta es de intensidad constante e independiente del contenido de flúor y, por tanto, sólo visible después de la normalización de las intensidades en las muestras menos fluoradas. Tal resonancia ha sido asignada a especies $AlF_3 \cdot nH_2O$ parcialmente hidratadas, detectados por Fisher⁽⁸⁸⁾ en alúminas fluoradas. Esta comparación, junto con la invariancia de la posición de este pico con el contenido de flúor, sugiere que éste corresponde a la fluoración de la pequeña cantidad de alúmina no-estructural presente en la zeolita original (Fig.10a).

Segundo, se observa en el conjunto de espectros de las muestras fluoradas un grupo de cuatro resonancias definidas sin bandas laterales de espín, a 7.3 ± 0.2 ppm, 9.1 ± 0.8 ppm, 12.8 ± 0.4 ppm y 17.2 ± 0.1 ppm. Sus intensidades relativas tienden a incrementarse, desde la protección mayor hasta la menor, con el incremento en contenido de flúor. Tercero, hay una resonancia ancha casi a los 20 ppm con bandas de espín laterales fuertes.

Como no se tienen referencias para poder hacer una asignación de estas líneas a especies definidas, es posible hacer algunas observaciones interesantes. Cuando se tienen señales relativamente estrechas sin bandas laterales de espín, generalmente se deben a un acoplamiento homonuclear con una alta movilidad. Es decir, en este caso, se pueden deber a la presencia de especies moleculares que contienen F móvil o iónico. Lo cual sugiere que las especies Al-NE contienen grupos iónicos que probablemente fueron generados después de la rehidratación de las zeolitas fluoradas por la humedad ambiental. Por otro lado, la línea ancha con bandas laterales de espín sugiere la presencia simultánea de componente(s) menos móviles (no-iónicos).

Sur y Bryant⁽⁵²⁾ han realizado estudios similares con complejos fluoro-aluminio en solución y adsorbidos por zeolitas. En ellos encontraron líneas definidas desde 7 hasta 11 ppm que asignaron a complejos tipo $AlF_x^{(3-x)+}$, en concordancia con otros estudios en soluciones

acuosas ^(89,90). De los resultados obtenidos se vio que el complejo con mayor carga positiva se presentó al campo más alto. Por tanto, por analogía, podemos decir que la línea a 7.3 ppm correspondería al complejo más positivo mientras que la línea a 17.2 ppm se debería a las especies menos positivas. Sin embargo, debido a que en nuestras muestras la relación F/Al es constante (Fig.12) la presencia de especies con diferente carga implica que el número de OH⁻ en los complejos es variable, volviéndose la resonancia del F¹⁹ más positiva conforme el número de OH⁻ se incrementa.

Por otra parte, en dicho trabajo ⁽⁵³⁾, el complejo “neutro” tiene un cambio de 8.6 ppm, con respecto al C₆F₆, que es muy cercano al de la línea a 9 ppm observada en todas nuestras muestras. Las líneas adicionales, alrededor de los 7 ppm en las muestras con bajo contenido de F y alrededor de 13 y 17 ppm en las de alto contenido de F, se considerarían debidas a complejos como (Al₂^{VI}FOx(OH)_n(H₂O)_m)^{(5-n-x)+}, con bajo o alto contenido de OH. El contenido de OH, así, sería totalmente variable en las especies Al-NE mientras la relación F/Al^{VI} sería constante. También vale la pena observar que no hay una línea atribuible al F⁻ libre, vista previamente a -44.5 ppm ⁽⁹¹⁾.

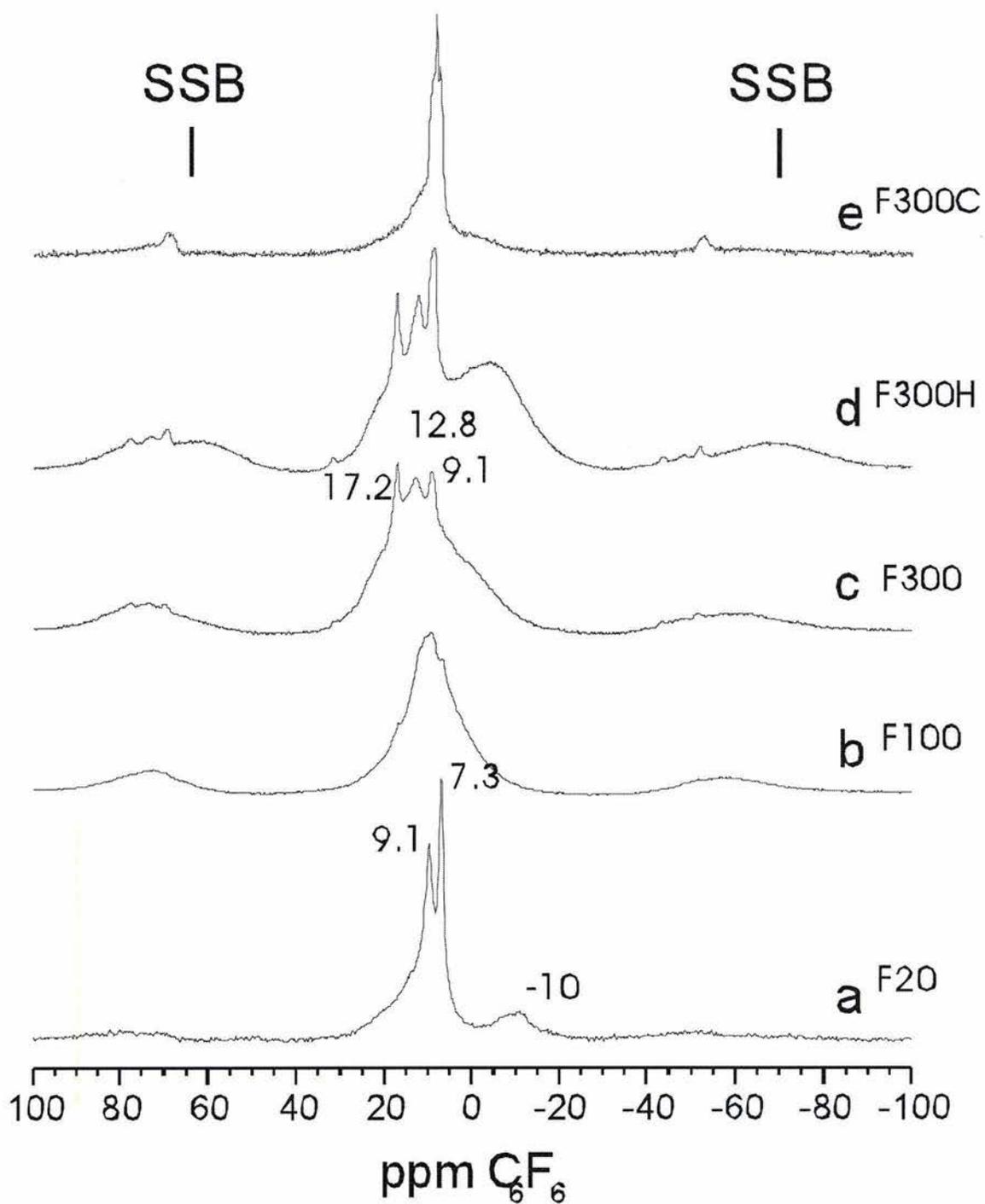
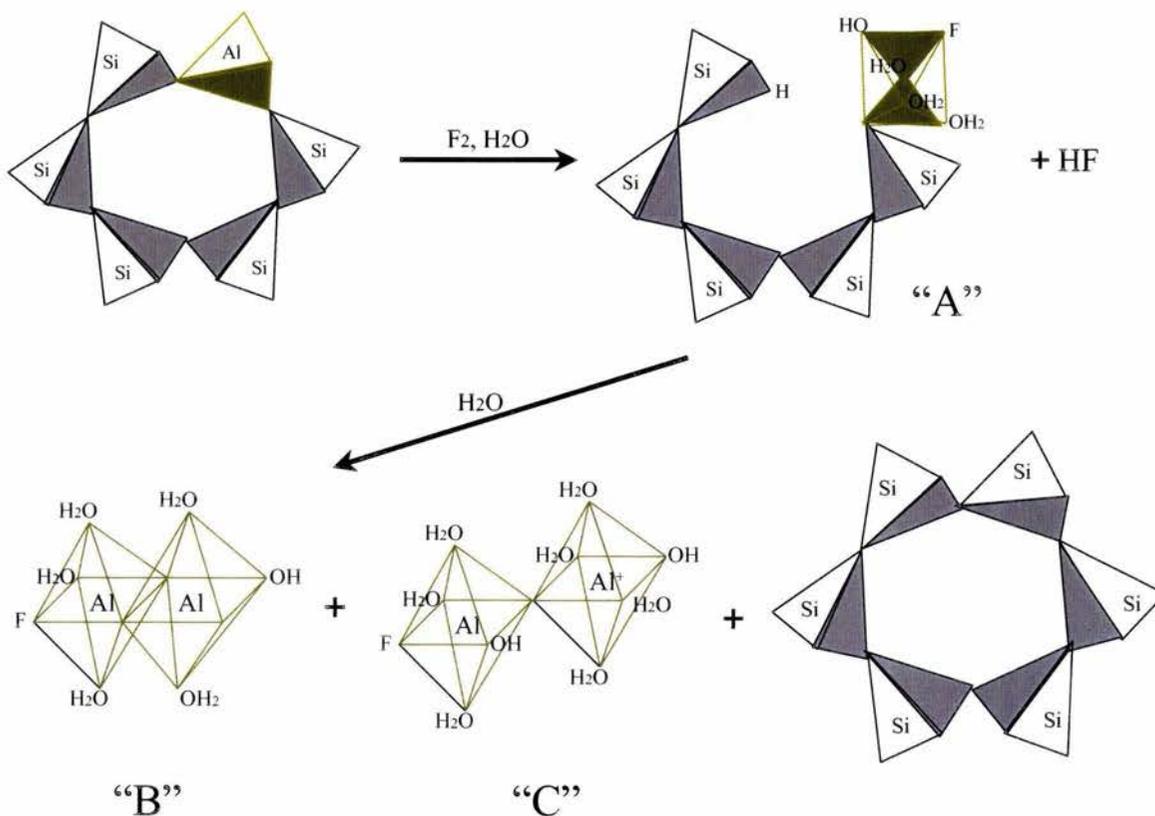


Fig. 20 Espectros de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de espín del ^{19}F de la zeolita HY-a

3.2.1 CONCLUSIONES PARCIALES PARA LA ZEOLITA HY-a

Con base en los estudios realizados se ha visto que el primer paso de reacción, más probable, entre el flúor gas y la zeolita tipo Y es la reacción del F_2 con los centros ácidos, dando origen a la formación de HF y a especies fluoradas no estructurales débilmente unidas a la red (A). Después de la hidrólisis de la muestra por su exposición al ambiente, las especies no estructurales pueden sufrir una dimerización dando origen a especies aluminio octaédricas fluoradas neutras como (B) o iónicas como (C) con OH^- como anion, manteniéndose el armazón residual de la zeolita enriquecido en sílice, con algunos grupos silanol terminales. (Fig.21)

Fig. 21 ESQUEMA DE REACCION PROPUESTO ENTRE EL FLUOR Y LA ZEOLITA TIPO Y.



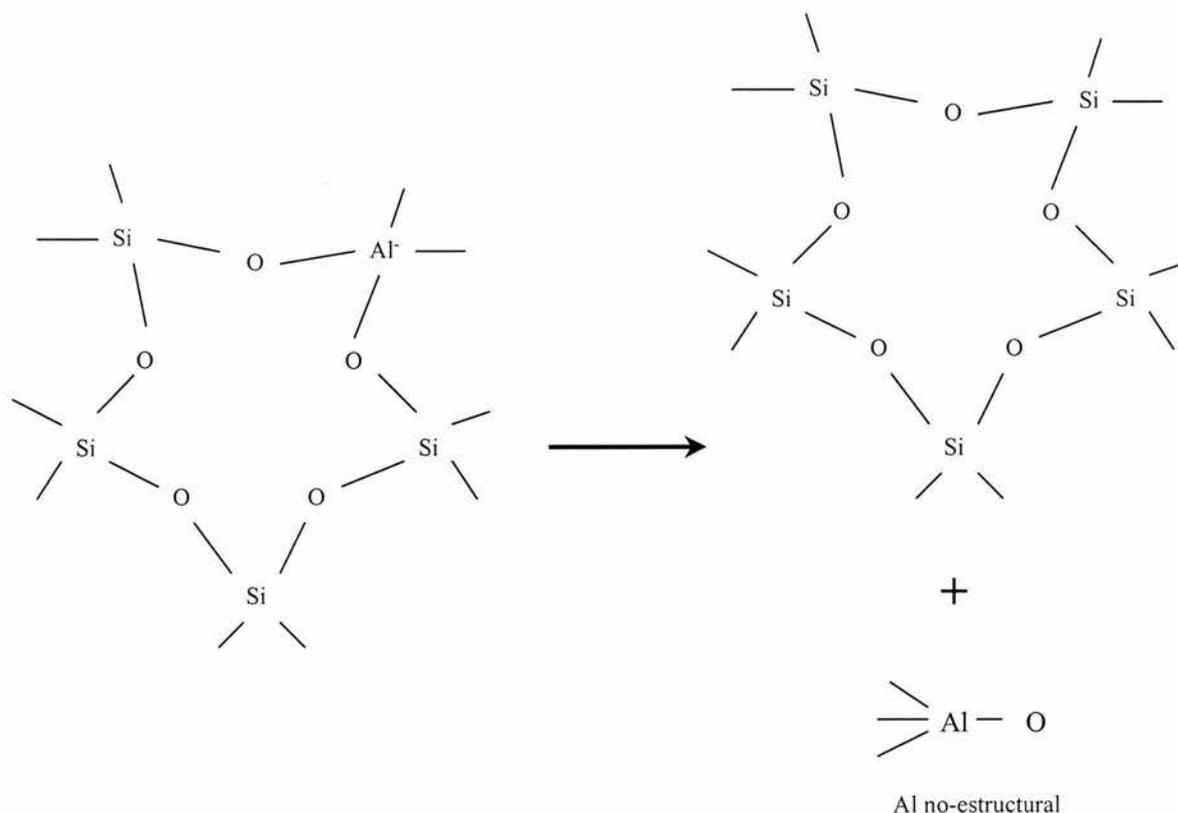
3.3 ZEOLITA TIPO ZSM-5 (ZSM-5a).

3.3.1 Difracción de Rayos X

Con el fin de comprobar si los resultados de la fluoración de la zeolita ácida tipo-Y presentados hasta aquí puede generalizarse a otros tipos de zeolitas, se decidió iniciar un estudio similar con la zeolita ZSM-5, también ampliamente utilizada como catalizador en la industria petroquímica, pero que presenta diferencias estructurales significativas con la zeolita-Y (Sección 1.2).

En primer lugar se realizaron análisis de las diferentes muestras por DRX cuyos resultados se presentan en la figura 9 (Sección 3.1). En estos se puede observar que no se presentan cambios cualitativos obvios entre los diferentes difractogramas por lo que se realizó un análisis más detallado, similar al efectuado para la zeolita-Y.

Con base en el análisis de nueve reflexiones hkl (013, 141, 340, 051, 033, -313, 313, -342 y 014) se encontró que las distancias interplanares d_{hkl} permanecen sin ningún cambio, mientras que las intensidades relativas presentan variaciones $\leq 1\%$. Sin embargo, comparando el grado de cristalinidad se observó que ésta se incrementa desde un 100% para la muestra original hasta un 105% para la F500. Lo cual sugiere un rearrreglo de la red estructural por fluoración que da lugar a especies de aluminio no-estructural, junto con la sustitución en el armazón estructural de enlaces Al-O por Si-O:



3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear del ^{27}Al

Posteriormente, se realizaron estudios por RMN. En estos se observó que al igual que para la zeolita Y los espectros RMN-MAS- ^{27}Al muestran una fuerte dependencia de la distribución del Al con el grado de fluoración (Fig.22) Conforme se incrementa el contenido de flúor el Al-estructural pasa a Al-no estructural.

Sin embargo a diferencia de la zeolita Y, en la muestra original ZSM-5 se observó una distribución diferente. Además de la línea a 56 ppm, correspondiente al Al^{IV} estructural (Al-E) y de la línea a 3 ppm del Al^{VI} no-estructural (Al-NE), se manifiesta una banda continua desde 40 hasta -10 ppm. Según Blummenfeld et al. ⁽⁹²⁾ este continuo se debe a especies de aluminio no-estructurales presentes como nanopartículas de alúminas de transición dispersas en el sistema microporoso y que presentan aluminio con coordinación 6, 5 y 4 (Al^{VI} , Al^{V} y Al^{IV}).

Por la presencia de estas partículas como impurezas en la muestra original no fue posible cuantificar el contenido de Al-E y de Al-NE a partir de estos resultados.

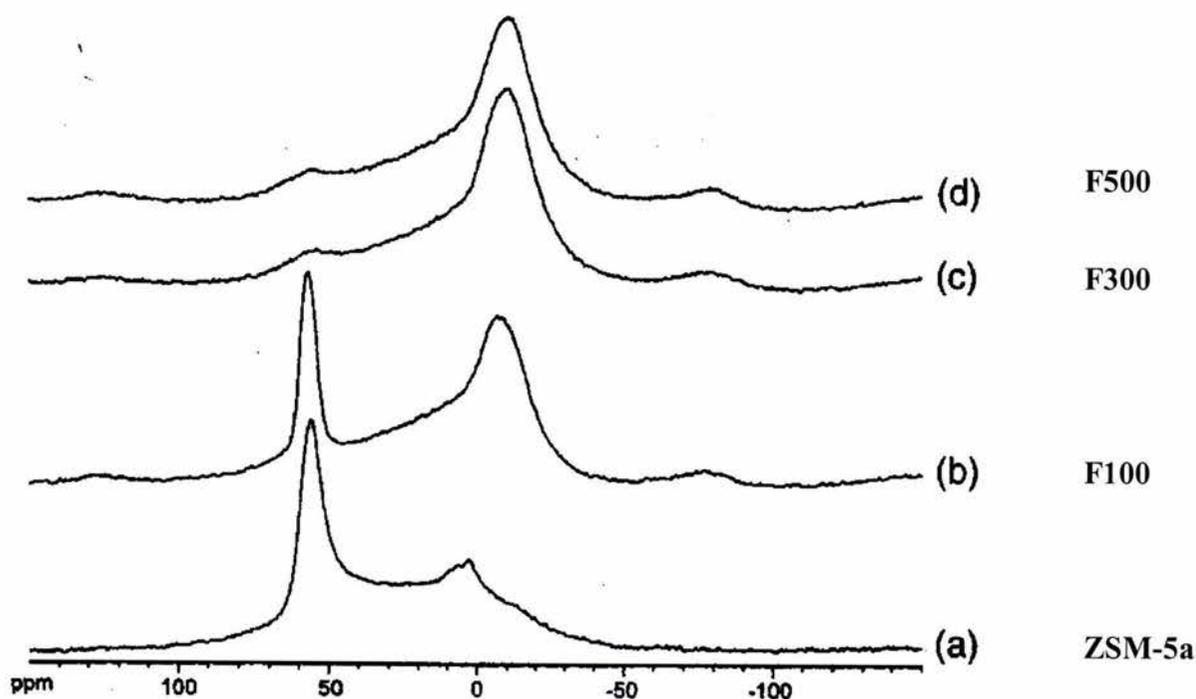


Fig.22 Espectros de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de espín del ^{27}Al de la zeolita ZSM-5a

Como una técnica alternativa para poder cuantificar el contenido de Al-NE⁽⁹³⁾ se encuentra el análisis RMN-MAS-²⁹Si. Con este análisis es posible identificar agrupamientos Si(nAl) donde n es el número de átomos de aluminio unidos tetraédricamente al Si, mediante puentes de O, y puede tomar valores de 0 a 4. Dicha evaluación se basa en que el área bajo la curva es proporcional a la población del agrupamiento Si(nAl), por lo que a partir de las intensidades relativas (I) se puede conocer la relación Si/Al-E por la fórmula:

$$(Si/Al-E) = \frac{\sum_{n=0}^4 I Si(nAl)}{\sum_{n=0}^4 (n/4) I Si(nAl)}.$$

De esta manera fue posible conocer la composición del armazón tetraédrico en la muestra original ya que para la F100 la intensidad de la línea (Si,1Al) es muy débil. Sin embargo, en la muestra original se encontró que la intensidad I (Si,1Al) era igual a 0.148 (Fig.23), resultando por tanto la relación Si/Al-E de 27.1. A partir de estos resultados fue posible conocer el contenido de aluminio estructural y del no estructural presente en la muestra original, siendo estos de 3.47×10^{20} átomos Al-E/gramo de zeolita y de 0.76×10^{20} átomos de Al-NE/gramo de zeolita. Con ayuda de estos resultados y de los obtenidos por RMN-MAS-²⁷Al. se obtuvieron los contenidos de Al-E y de Al-NE para el resto de las muestras(Fig.24).

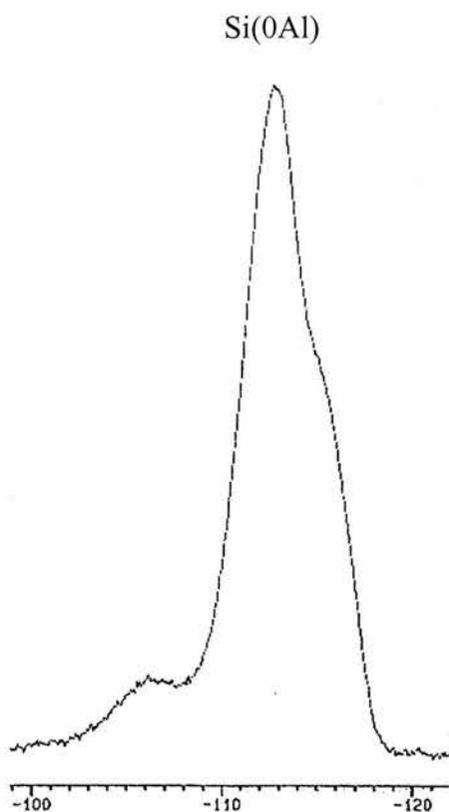
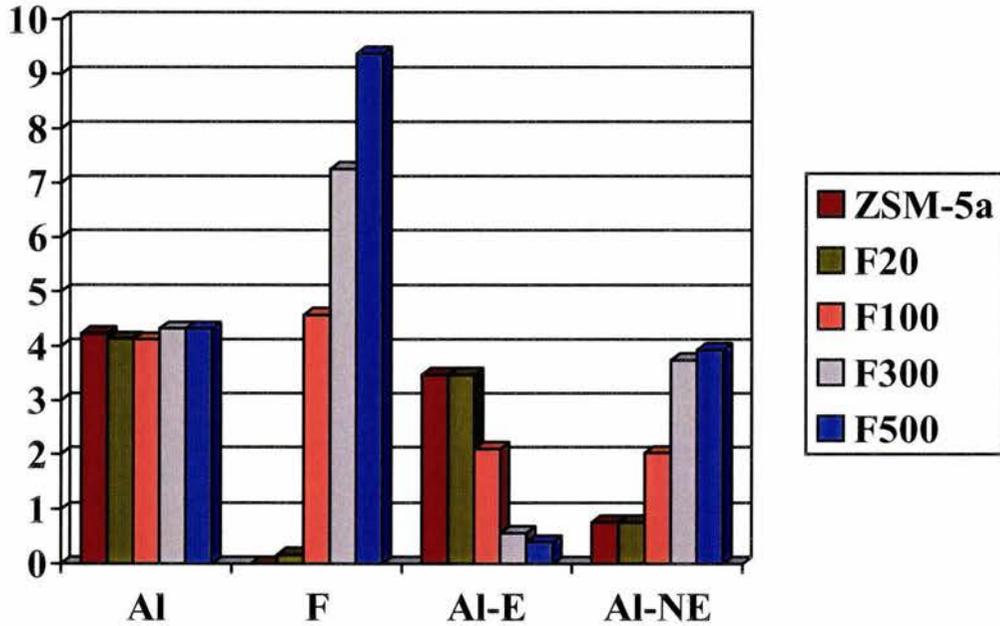


Fig. 23 Espectro de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de espín del ²⁹Si de la zeolita ZSM-5a original

Estos resultados junto con los obtenidos por análisis químico y por potenciometría, mostraron claras diferencias con los resultados de la zeolita tipo Y (Figura 24). Inicialmente se observó que la cantidad de flúor que interacciona con la zeolita ZSM-5 es mayor que el de la zeolita Y, a pesar de que el contenido de aluminio en la ZSM-5 es menor. Este resultado se manifiesta claramente en la pendiente de la gráfica de Al-NE contra flúor (Figura 25), resultando que el contenido de Al-NE también es proporcional al contenido de flúor pero con una pendiente de 2.52 F/Al-NE.



Al: at.Al/gZ= átomos de aluminio total por gramo de zeolita $\cdot 10^{20}$

F: at.F/gZ= átomos de flúor por g de zeolita $\cdot 10^{20}$

Al-E: at.F/gZ= átomos de aluminio estructural por g de zeolita $\cdot 10^{20}$

Al-NE: at.Al-NE/gZ= átomos de aluminio fluorado no estructural por g de zeolita $\cdot 10^{20}$

Fig. 24 Resultado del efecto de la fluoración sobre el contenido de aluminio estructural y del no-estructural en la zeolita ZSM-5a

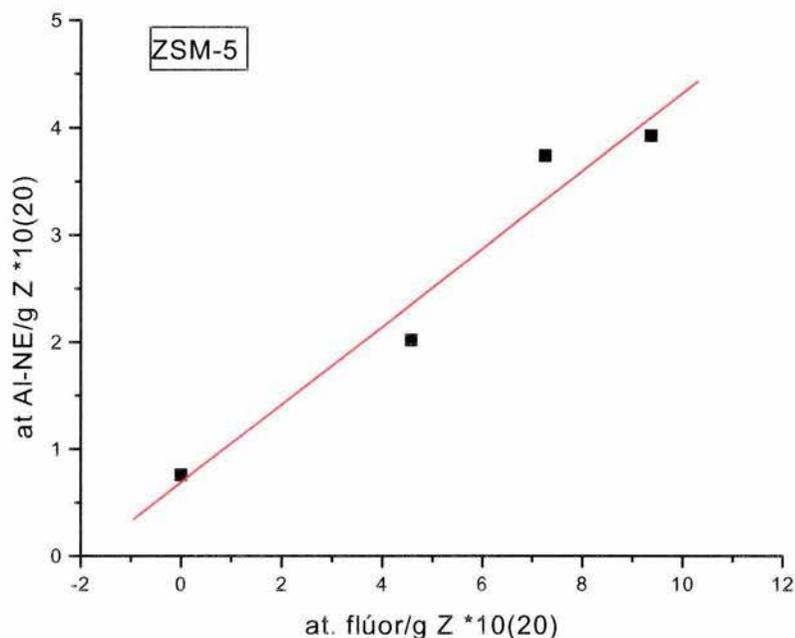


Fig. 25 Gráfica del contenido de aluminio no-estructural contra el contenido de flúor en la zeolita ZSM-5a

3.3.1 Desorción a Temperatura Programada.

Con respecto al efecto que produce el flúor sobre los sitios ácidos de la zeolita original se observó por TPD que se presenta un efecto similar al de la zeolita HY. La señal a $\approx 400^{\circ}\text{C}$, debida a la eliminación del amoníaco quimisorbido disminuye gradualmente conforme la presión de fluoración se incrementa. Lo que nos indica que también para la zeolita ZSM-5 se presenta una disminución gradual de los sitios ácidos Brönsted a consecuencia de la remoción del aluminio estructural.

Por otra parte, tenemos también la aparición simultánea de una señal a $\approx 800^{\circ}\text{C}$ que se incrementa en intensidad con el contenido de flúor. Lo que nos puede indicar que a esta temperatura también se origina la descomposición térmica de las especies aluminio fluorado no estructural (Fig.26).

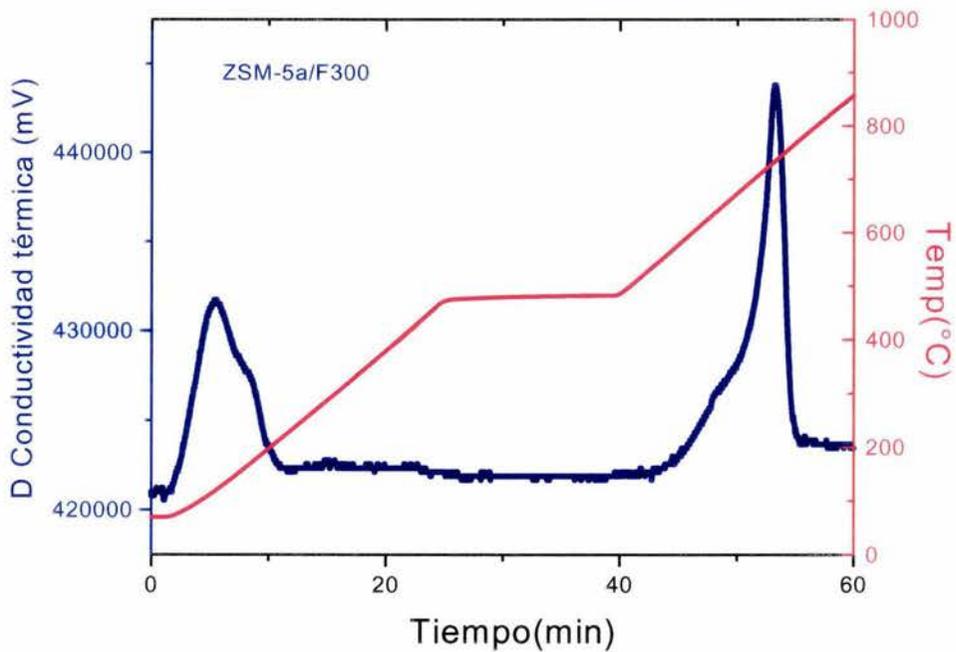
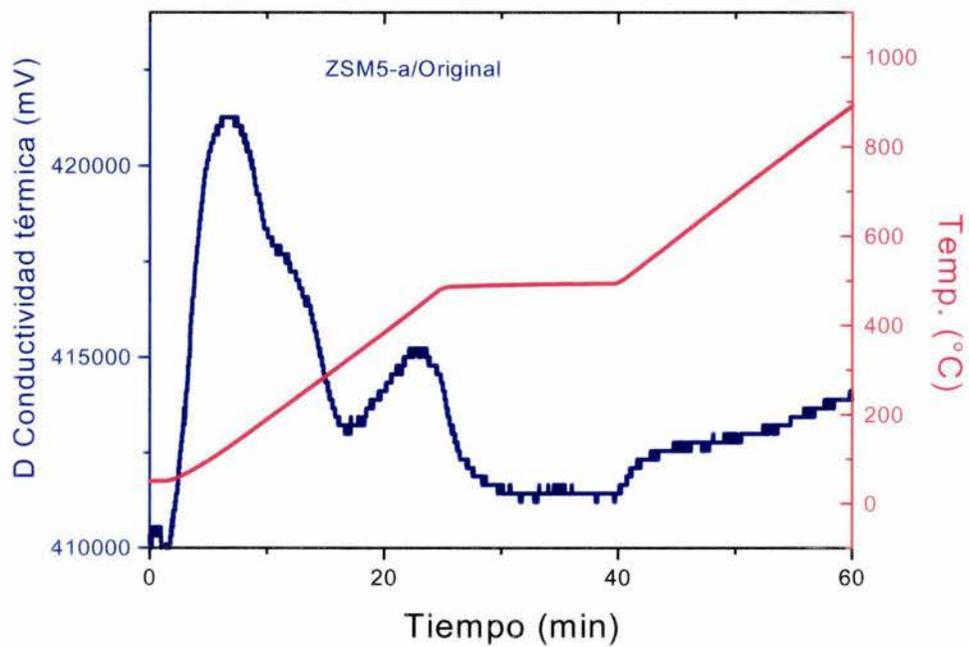


Fig. 26 Curvas de desorción a temperatura programada de la zeolita ZSM-5a

3.3.2 Espectroscopía Infrarroja

Para explicar la diferencia entre la cantidad de flúor consumido por la zeolita ZSM-5 y la Y se propone como hipótesis la existencia de una reacción del flúor adicional para formar especies de aluminio no reticulares.

Como la reacción más probable puede ser la interacción del flúor con los grupos Si-OH terminales que se saben abundantes en la zeolita ZSM-5 se recurrió, en primera instancia, a la espectroscopía infrarroja. Los espectros que se obtuvieron están dentro de la región de alargamiento de los OH ($3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) (Fig.27).

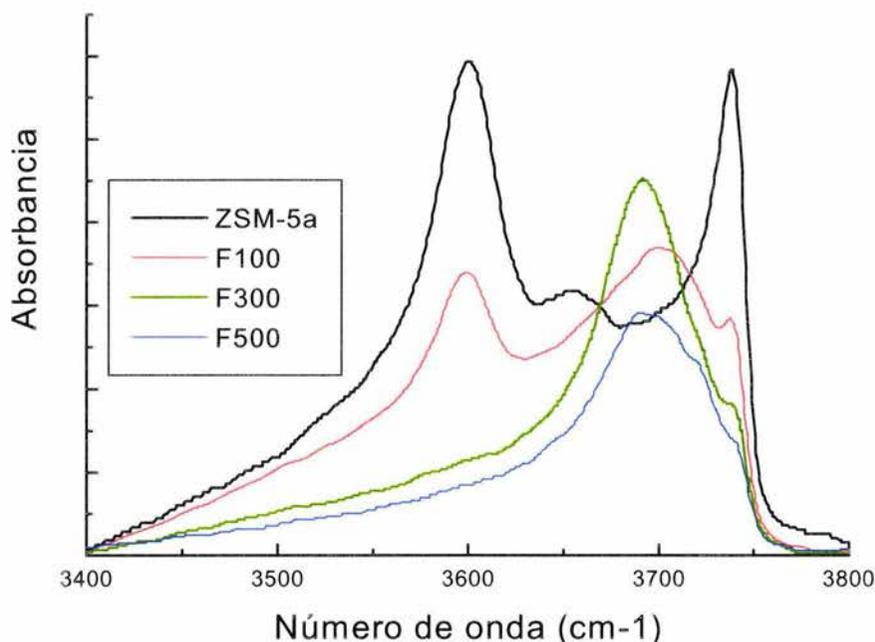


Fig. 27 Espectro infrarrojo de la zeolita ZSM-5a

Para la zeolita original se pueden observar dos bandas principales. Una banda ancha centrada $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ que se atribuye al alargamiento de OH ácidos puentes entre los silicios y los aluminios estructurales y, una banda angosta $\approx 3740 \text{ cm}^{-1}$ debida a los grupos silanoles, Si-OH, terminales.^(94,95) Además, se observa una banda débil cerca de los 3660 cm^{-1} a la cual no se le da una asignación específica.

Conforme se incrementa la cantidad de flúor que interacciona con la zeolita, las intensidades de las bandas a 3600 y 3740 cm^{-1} disminuyen, hasta hacerse inobservables para la muestra F500. Aunado a esto se observa la aparición de una nueva banda alrededor de 3700 cm^{-1} que crece con la cantidad de flúor, volviéndose la señal principal en la F300 y F500. Esta banda se asigna de manera genérica a grupos OH residuales de acidez intermedia entre los dos principales tipo OH presentes en la muestra original. Estos resultados refuerzan la idea de que en el caso de la ZSM-5, una parte significativa del flúor reacciona con los grupos OH superficiales.

3.3.5 Resonancia Magnética Nuclear del ^{19}F .

Para conocer un poco más del entorno del flúor se recurrió a la RMN-MAS- ^{19}F que mostró una multiplicidad de resonancias (Fig.28). En el espectro se observan tres líneas bien definidas a 10.7, 16.1 y 18.8 ppm para la F500, además de observarse que las resonancias de campo bajo se vuelven más visibles conforme se incrementa la cantidad de flúor. Se puede ver que estas líneas resultan similares a las encontradas en la zeolita Y a 9.1, 12.8 y 17.2 ppm. En cuyo caso se asignaron a especies móviles de Al-NE y por las mismas razones es posible asignar las tres resonancias de la zeolita ZSM-5 a complejos iónicos del tipo $\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{FOx}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m^{(5-n-x)+}$.

Sin embargo, a diferencia de la zeolita Y, tenemos la presencia de cuatro señales anchas a 0, 15, 22 y 28 ppm (Fig.30) que no pueden tener una asignación específica. Por lo que se recurrió a una secuencia heteronuclear con el fin de conocer las señales de F que interaccionan con el Al. Para esto se recurrió a la secuencia de desfaseamiento TRAPDOR [^{27}Al] ^{19}F , que nos da información de proximidad entre estos dos núcleos. En este se pudo observar que todas las resonancias son reducidas por el desfaseamiento dipolar en el eco espín S_0 comparado con el espectro de un pulso, a excepción de las dos bandas de campo bajo: 22.2 y 28.4 ppm (Fig.29).

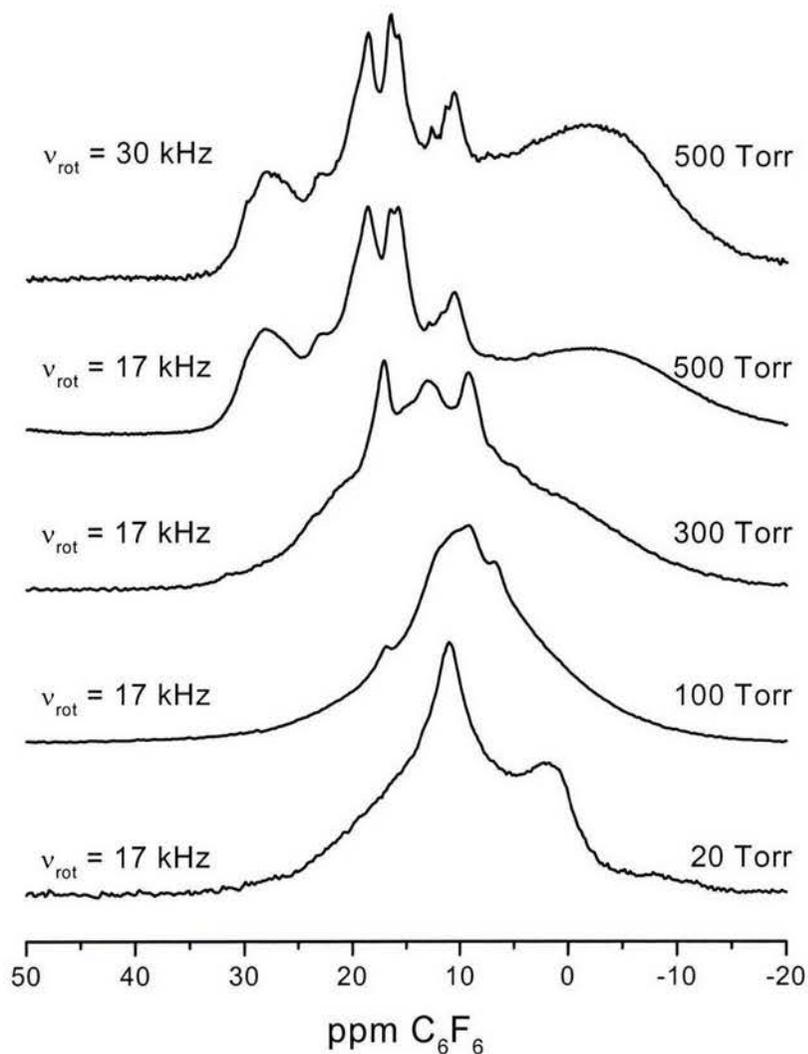
Esto nos permite aseverar que las líneas a 0.3(≈ 0), 10.7, 14.9(≈ 15), 16.1 y 18.8 ppm deben asignarse a los sitios de flúor que experimentan un fuerte acoplamiento dipolar con aluminio.

En el espectro RMN-MAS- ^{19}F tenemos la presencia de fuertes bandas laterales a -75 y 60 ppm (no observables en la gráfica de la figura 28) y que por los resultados obtenidos, con el desfaseamiento TRAPDOR, podemos relacionarlas con las señales a 0 y 15 ppm (debido a que estas señales se deben a interacciones F-Al). Además podemos observar que cuando se incrementa la velocidad de espín las bandas a 0 y 15 ppm se vuelven más angostas (Fig.30), lo que confirma que es una especie no móvil. De todo lo anterior podemos deducir que las señales a 0 y 15 ppm se deben a especies fluoradas que pertenecen a especies no-móviles.

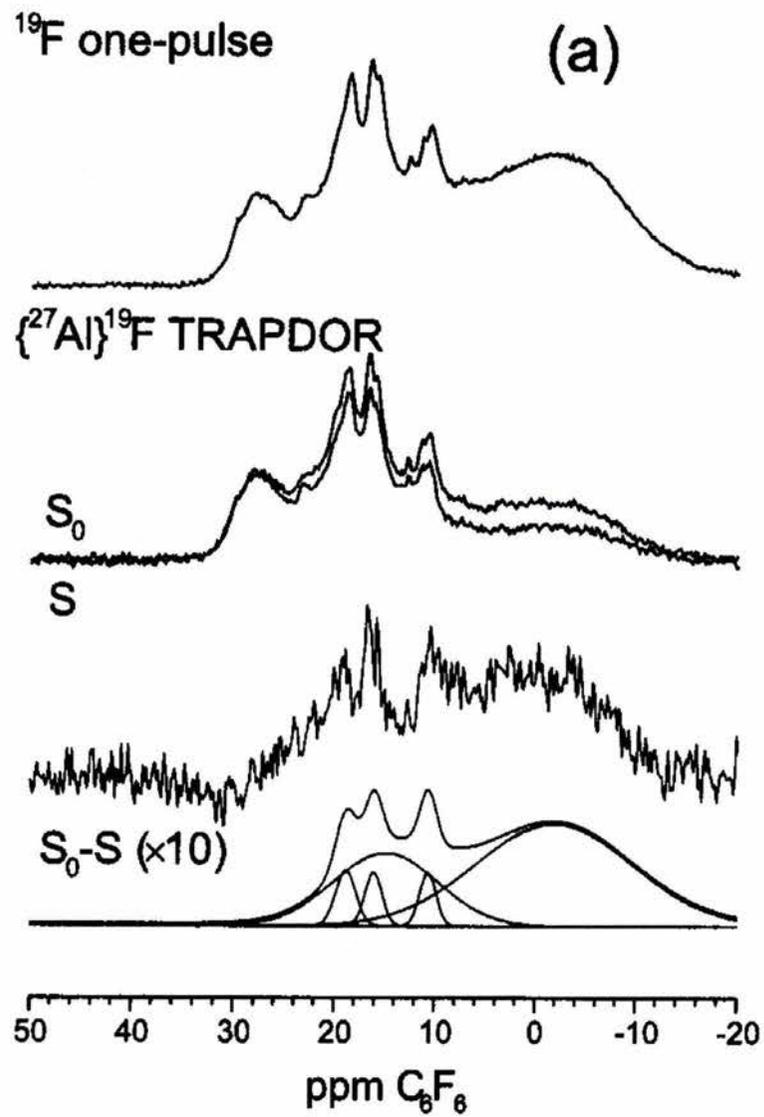
Sin embargo, aún queda por resolver a qué se deben las señales del flúor a 22.2 y 28.4 ppm. Debido a que se vio por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) que parte del flúor interacciona con los grupos hidroxilo superficiales y por RMN que estas señales no se deben a interacciones Al-F, entonces se puede proponer como una hipótesis

muy viable la interacción del F con el Si. Para confirmar esta hipótesis se recurrió a la secuencia HETCOR [^{19}F] ^{29}Si , con el fin de conocer si parte del F interacciona con el Si (Fig.31). De los resultados obtenidos se puede observar el acoplamiento de la señal del Si 29 a -104 ppm con las dos líneas a 20(\approx 22) y 30(\approx 28) ppm, lo que nos conduce a confirmar la presencia de enlaces F-Si estructural.

Estas líneas, debidas a especies fluoradas no-móviles, podrían deberse a grupos Si-F terminales generados por la reacción de los grupos terminales Si-OH con el flúor.



***Fig. 28 Espectro RMN-MAS- ^{19}F de la zeolita ZSM-5a
(a) F20, (b) F100, (c) F300, (d) F500, $\nu=17\text{kHz}$ y (e) F500, $\nu=30\text{kHz}$***



*Fig. 29 Espectro TRAPDOR $\{^{27}\text{Al}\}^{19}\text{F}$
De la zeolita ZSM-5a/ F500*

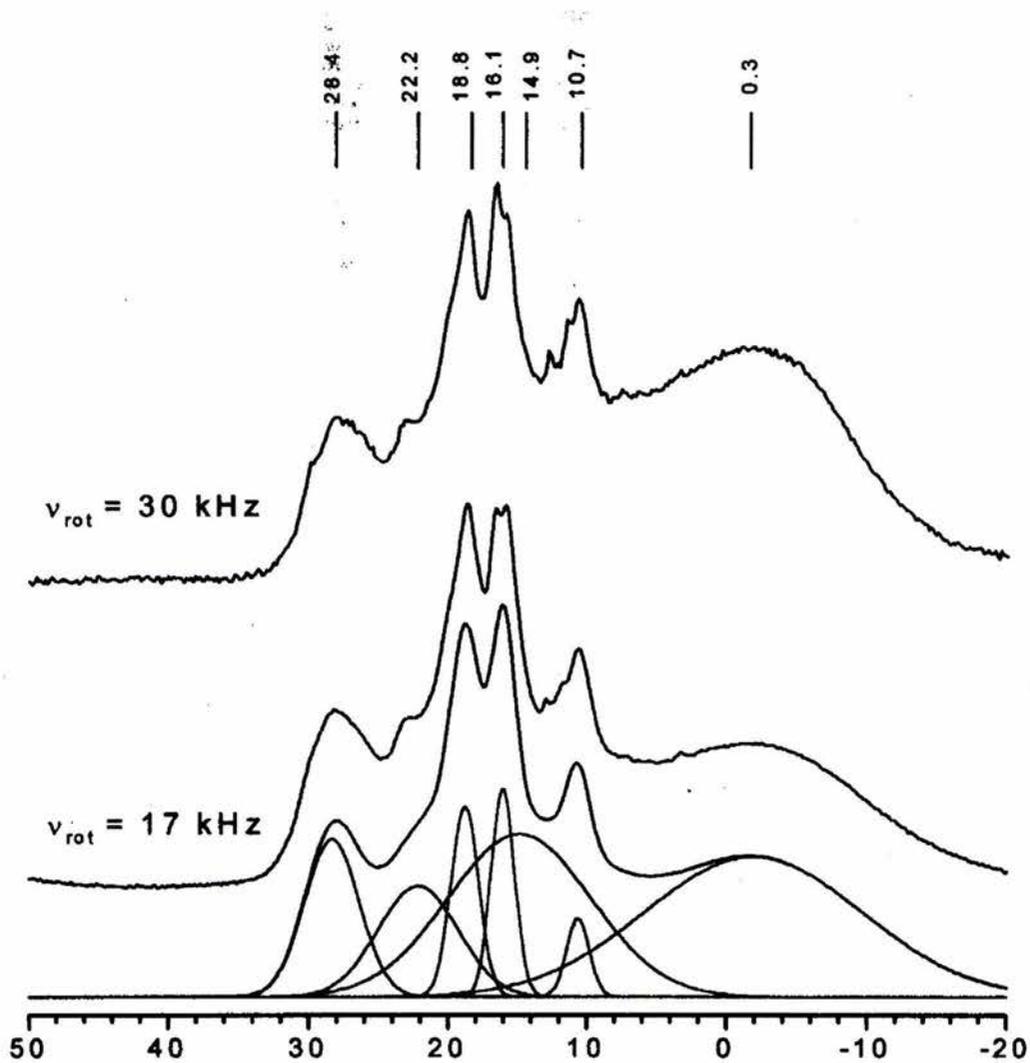
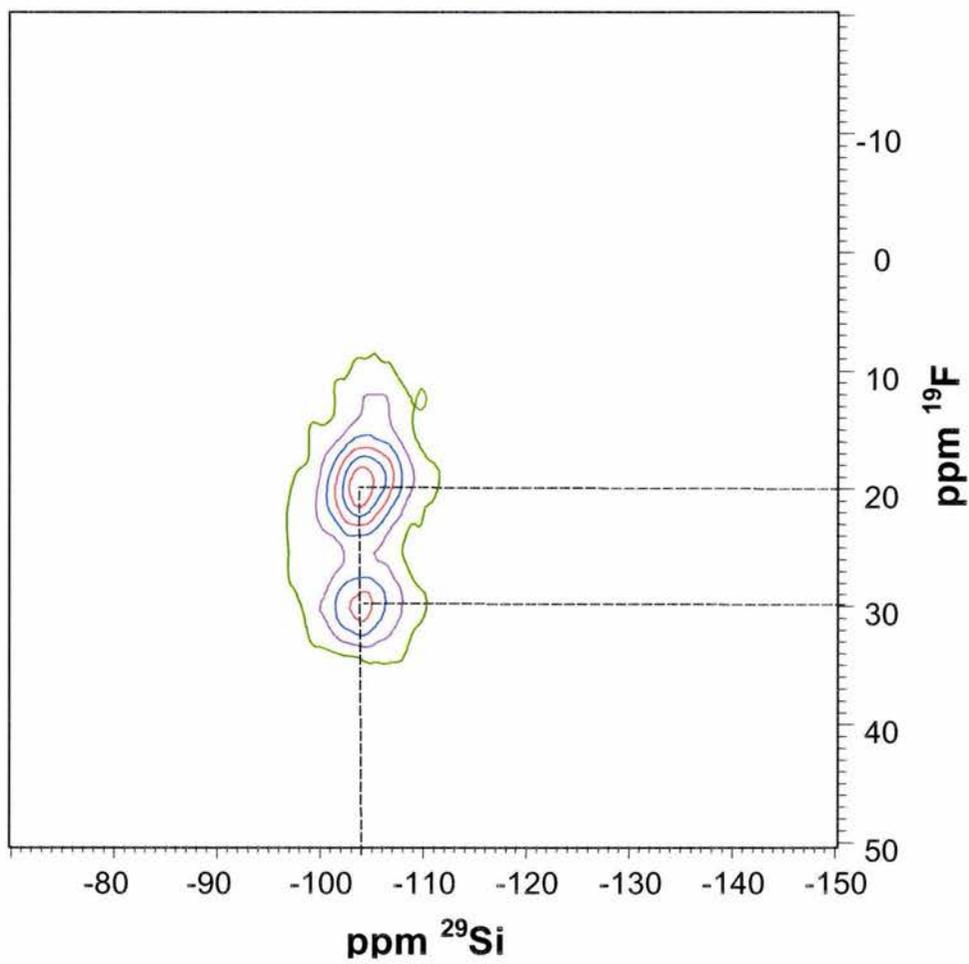


Fig.30 Efecto del incremento de la velocidad de espín y un ejemplo de la descomposición en líneas gaussianas del espectro registrado para la Zeolita ZSM-5a/F500



***Fig.31 Espectro HETCOR $\{^{29}\text{Si}\}^{19}\text{F}$
de la zeolita ZSM-5a/ F500***

3.3.6 CONCLUSIONES PARCIALES PARA LA ZEOLITA ZSM-5a.

Con base en los estudios realizados por diferentes técnicas es posible concluir los siguientes puntos:

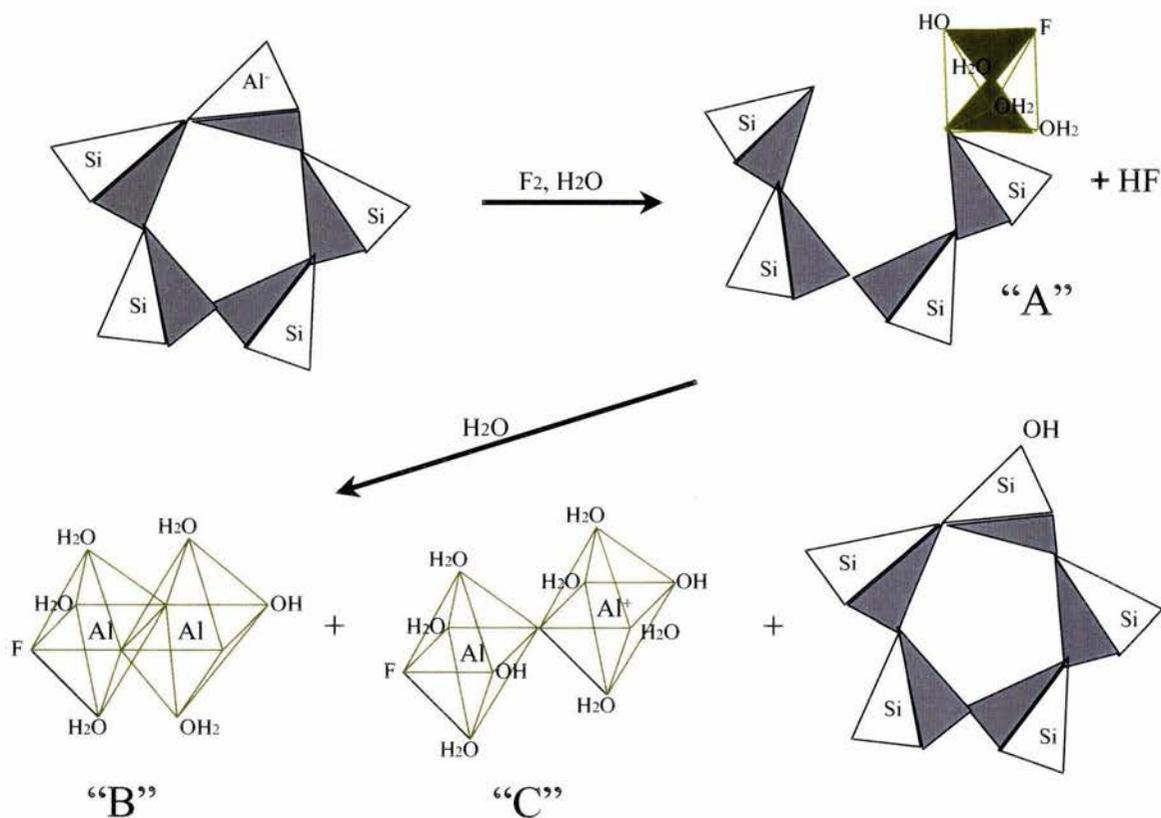
- Tanto la zeolita Y como la ZSM-5 presentan un ligero incremento en su cristalinidad por la sustitución de enlaces Al-O por enlaces Si-O conforme procede la fluoración.
- Ambas zeolitas manifiestan la aparición de una especie de Al con coordinación VI fluorada incrementándose su formación conforme se aumenta la presión del flúor en la fluoración.
- Se observa la aparición de especies Al octaédricas fluoradas del tipo $(Al^{VI}_2FO_x(OH)_n(H_2O)_m)^{(5-n-x)+}$.
- Se determina que estas especies se encuentran presentes simultáneamente como componentes iónicos y no-iónicos.
- Mientras que la zeolita Y presenta un consumo de 0.54 at.F/at. Al-NE, para la zeolita ZSM-5 es de 2.52 at.F/at.Al-NE.
- Se propone que la diferencia en el consumo de flúor para la zeolita ZSM-5 se debe a la sustitución de los OH superficiales por F.

Teniendo como base estos resultados, podemos establecer que la zeolita tipo Y y la ZSM-5 presentan una primera etapa igual durante la fluoración. Como primer paso de la reacción, probablemente, este sea el ataque del flúor molecular a los centros ácidos conduciendo a la formación de HF y de especies de aluminio no estructurales fluoradas débilmente unidas a la red (A). Posteriormente, una hidrólisis por humedad ambiental puede conducir a la dimerización. La hidratación y la dimerización podrían conducir a complejos neutros tal como (B) ó a complejos iónicos como (C) con OH⁻ como aniones. Manteniéndose el armazón de sílice residual (D).

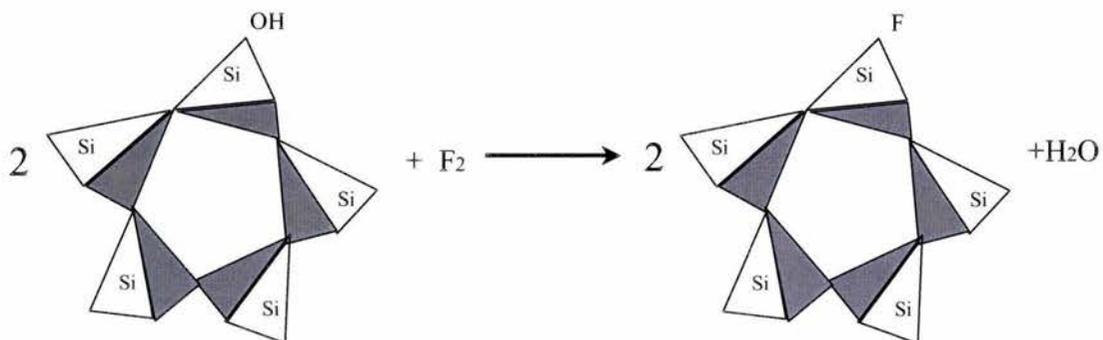
Sin embargo, a diferencia de la zeolita Y, la zeolita ZSM-5 presenta una segunda reacción paralela a la primera: la reacción del flúor con los grupos terminal Si-OH formándose enlaces SiF (Fig.32)

***Fig.32 ESQUEMA DE REACCION PROPUESTO
ENTRE EL FLUOR Y LA ZEOLITA TIPO ZSM-5***

REACCION 1.



REACCION 2.



Capítulo 4

ESTUDIO

COMPARATIVO

4.1 LAS ZEOLITAS HY-b Y ZSM-5b.

Con el fin de conocer si la interacción zeolita-flúor mantiene el esquema de reacción propuesto, independientemente de la relación Si/Al inicial de cada tipo de zeolita, se analizaron muestras de zeolitas fluoradas con una relación inicial Si/Al incrementada.

Hasta el momento se ha realizado un estudio a profundidad de la reacción del flúor gas con la zeolita tipo HY-a y la ZSM-5a, con una relación Si/Al de 15 y 25 respectivamente. Sin embargo, con la finalidad de conocer más a fondo el efecto de la fluoración sobre estas zeolitas, se realizó un estudio comparativo con el mismo tipo de zeolitas pero con una mayor relación Si/Al: con la zeolita HY-b (Si/Al=30) y con la zeolita ZSM-5b (Si/Al=75).

De los primeros resultados obtenidos, podemos ver de manera cualitativa que los patrones de difracción de rayos X, para el caso de la zeolita HY-b muestran, aparentemente, una amorfización considerable conforme se incrementa la cantidad de flúor incorporado en ella. Sin embargo, hay que observar que la muestra original también presenta una alta amorfización. Mientras que para la zeolita ZSM-5b no se observa, cualitativamente, ningún cambio (Fig.33)

Adicionalmente se analizaron las muestras por RMN-MAS-²⁷Al (Figs.34 y 35), observándose un comportamiento igual al de las zeolitas HY-a y ZSM-5a. Esto es, de manera general se puede observar que la señal debida al Al^{IV} (≈60ppm) disminuye conforme se incrementa la cantidad de flúor incorporado, mientras que la señal del Al^{VI} (≈10ppm) se incrementa. Sin embargo, podemos observar que en la zeolita HY-b no se puede despreciar la cantidad de aluminio no estructural presente como impureza en la zeolita original. Además de observarse, para la zeolita ZSM-5b, una fuerte disminución del contenido de aluminio estructural (≈90%) en la F100, siendo que esta pérdida se presenta en las zeolitas HY-a y ZSM-5a hasta F300.

Con el fin de obtener un análisis cuantitativo de las muestras HY-b y ZSM-5b se determinó el contenido de flúor por potenciometría y, de aluminio y de silicio, por fluorescencia de rayos X. De aquí, que conjuntando los resultados obtenidos se tienen los valores graficados en la figura 36. Para poder cuantificar el contenido de aluminio fluorado no-estructural (Al-NE) presente en el caso de la zeolita HY-b, se tomó la suma de las intensidades del aluminio tanto en coordinación 4 como en 6 de la muestra original y se asignó al 100% del Al total, pudiéndose obtener con esto una aproximación del Al-NE en la muestra F300, siendo este de 0.19×10^{20} átomos de Al-NE/g Zeolita.

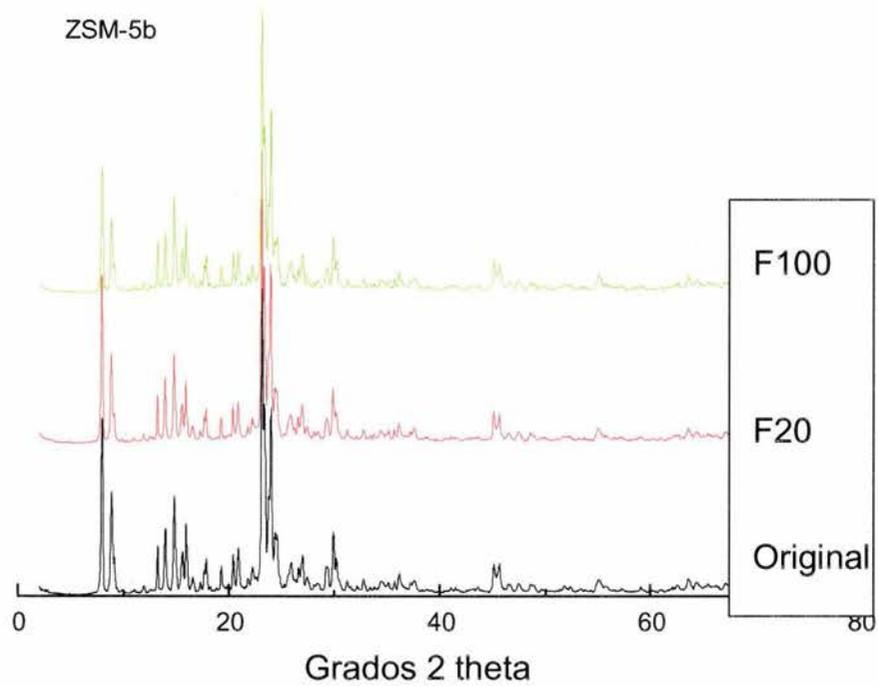
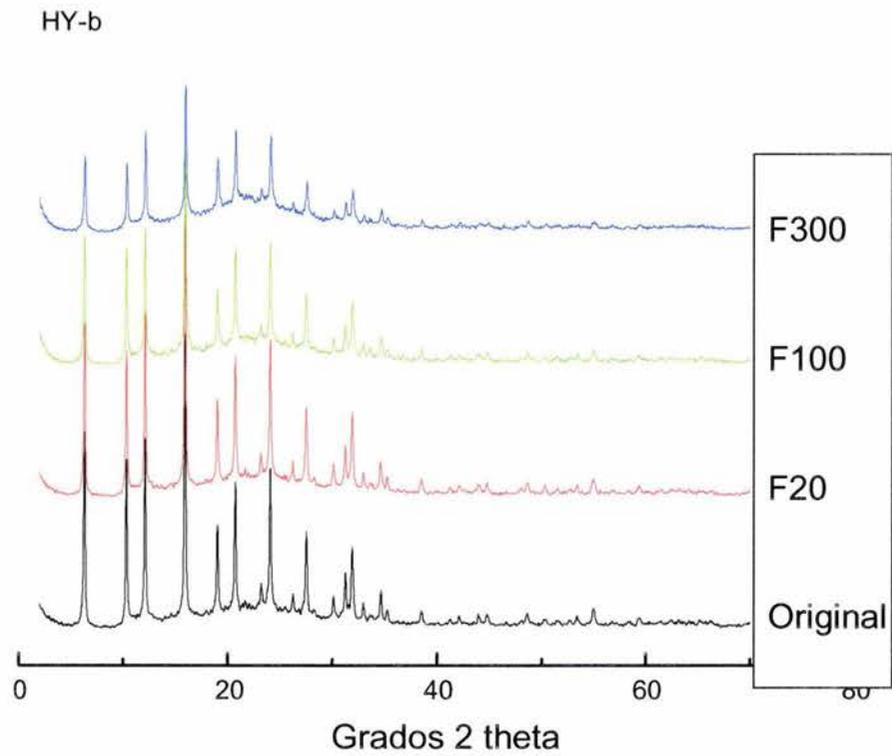


Fig. 33 *Difractogramas de rayos X de las zeolitas HY-b y ZSM-5b.*

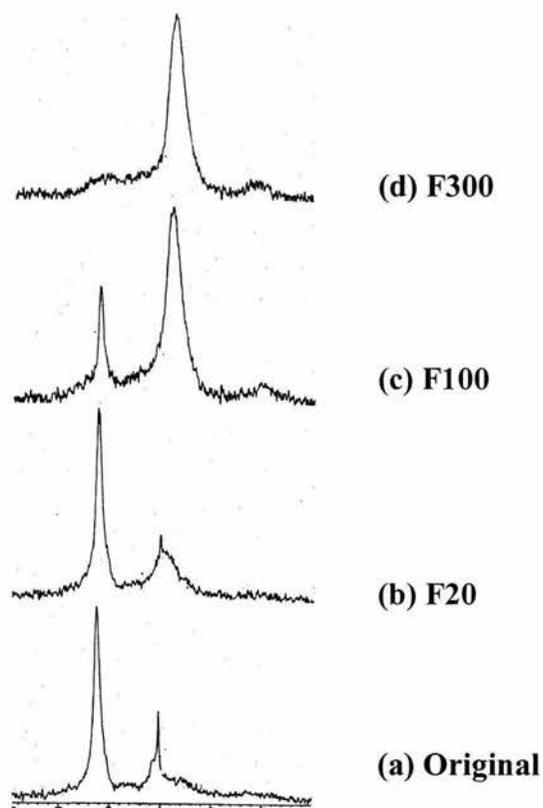


Fig. 34 Espectros RMN-MAS-²⁷Al de la zeolita HY-b.

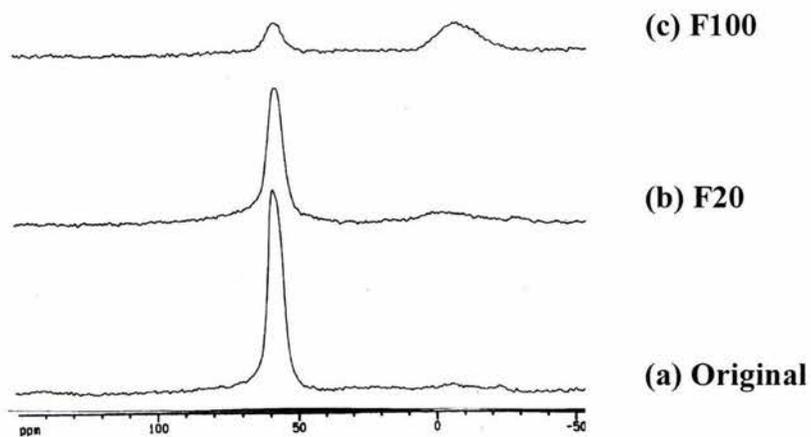
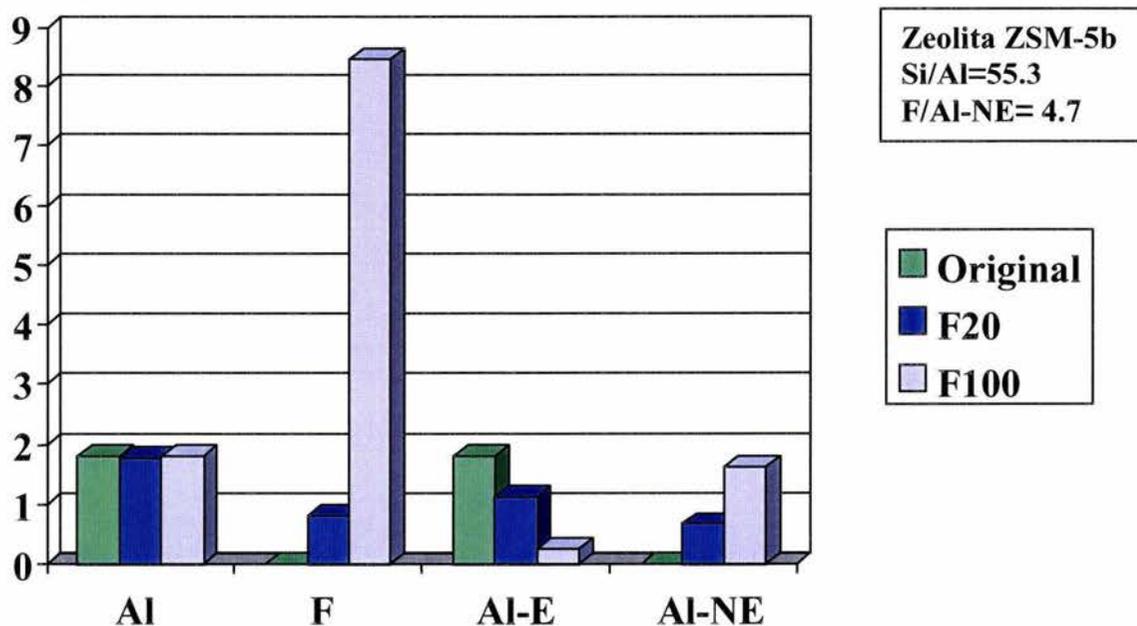
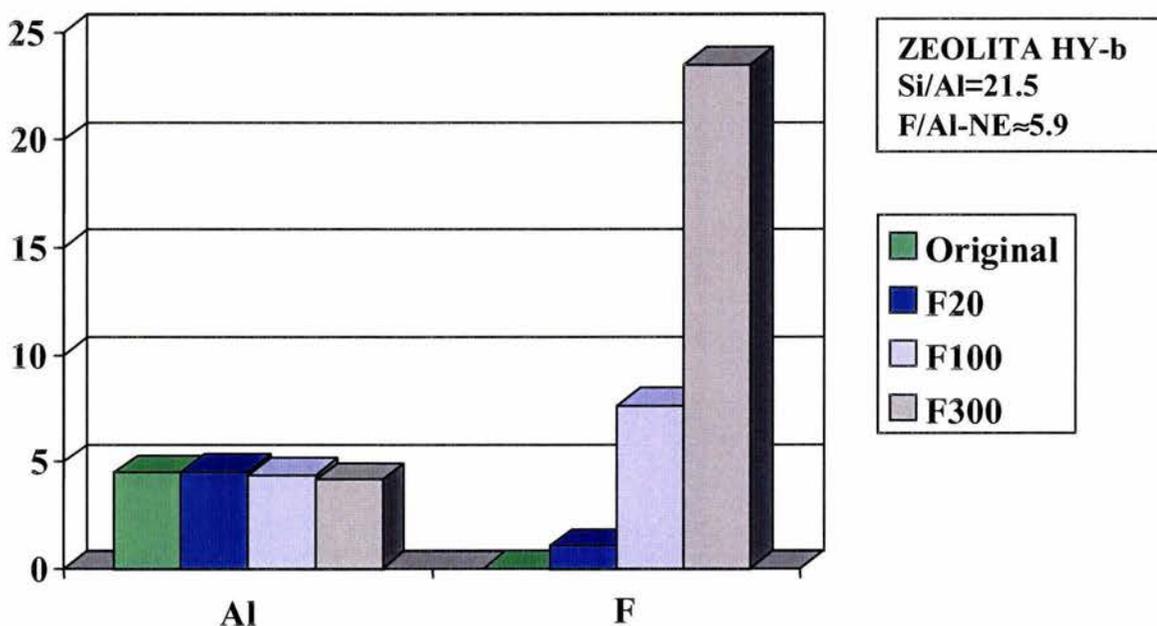


Fig.35 Espectros RMN-MAS-²⁷Al de la zeolita ZSM-5b.



Al: at.Al/gZ=átomos de aluminio por gramo de zeolita *10²⁰
 F: at.F/gZ=átomos de flúor por gramo de zeolita *10²⁰
 Al-E: at.Al-E/gZ=átomos de aluminio estructural por g de zeolita *10²⁰
 Al-NE: at.Al-NE/gZ=átomos de aluminio fluorado no estructural por g de zeolita *10²⁰

Fig.36 Resultado del efecto de la fluoración sobre el contenido de aluminio.

4.2 EFECTO DEL INCREMENTO DE LA RELACION Si/Al INICIAL EN LA FLUORACION DE LAS ZEOLITAS HY Y ZSM-5.

Resumiendo los resultados obtenidos hasta el momento (Tabla 4) podemos ver que la fluoración de la zeolita Y sin alterar su cristalinidad es sólo factible con bajas relaciones iniciales Si/Al, ya que el grado de amorfización inicial disminuye con dicha relación. Para la zeolita HY-b, con una alta relación Si/Al inicial, no es factible la incorporación de flúor sin afectar su estructura cristalina. Lo cual se refleja en la amorfización gradual de la estructura original conforme se incrementa la cantidad de flúor incorporado. Sin embargo, para relaciones iniciales Si/Al menores a 20 es posible alcanzar por desaluminización post-síntesis relaciones Si/Al-E de hasta 253 sin afectar la estructura cristalina significativamente.

Por otro lado, en la zeolita tipo ZSM-5, también, se pueden lograr incorporaciones altas de flúor sin afectar significativamente la estructura cristalina a pesar de trabajar con relaciones iniciales Si/Al significativamente altas.

***Tabla 4. Resumen de las relaciones Si/Al y F/Al-NE
Obtenidas para las diferentes zeolitas.***

Muestra	Si/Al	At. Al/g Z (10 ²⁰)	At. Al-E/g Z (10 ²⁰)	At. F/g Z (10 ²⁰)	F/Al-NE	Si/Al-E
HY-a	12.5	7.5	7.4	0	0.54	12.6
F20	12.8	7.3	6.3	0.14		15
F100	12.7	7.4	4.6	1.66		20
F300	12.7	7.4	0.37	4.03		253
HY-b	21.5	4.5	2.8	0	5.9	34.5
F20	21.2	4.5	NC	1.07		NC
F100	21.6	4.4	NC	7.64		NC
F300	21.4	4.2	0.19	23.5		426
ZSM-5a	22.2	4.2	3.47	0	2.52	27
F20	22.9	4.1	3.45	0.16		27
F100	23.3	4.3	2.1	4.57		45
F300	21.9	4.3	0.56	7.26		168
F500	21.1	4.3	0.39	9.37		234
ZSM-5b	55.3	1.8	1.8	0	4.7	55
F20	55.6	1.8	1.12	0.82		89
F100	53.2	1.9	0.26	8.48		382

At.Al/g Z: átomos de aluminio por gramo de zeolita

At.Al-E/g Z: átomos de aluminio estructural por gramo de zeolita

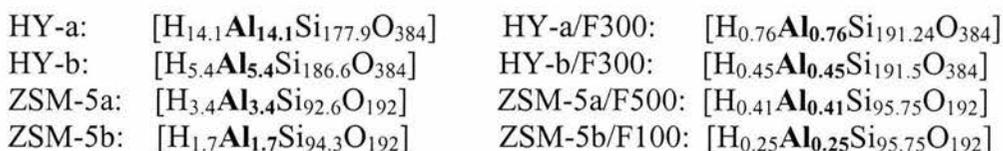
At.F/g Z: átomos de flúor por gramo de zeolita

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En base al estudio realizado podemos concluir que se logro desarrollar un método de desaluminización de zeolitas por fluoración directa a temperatura ambiente con características de gran interés, entre las que destacan:

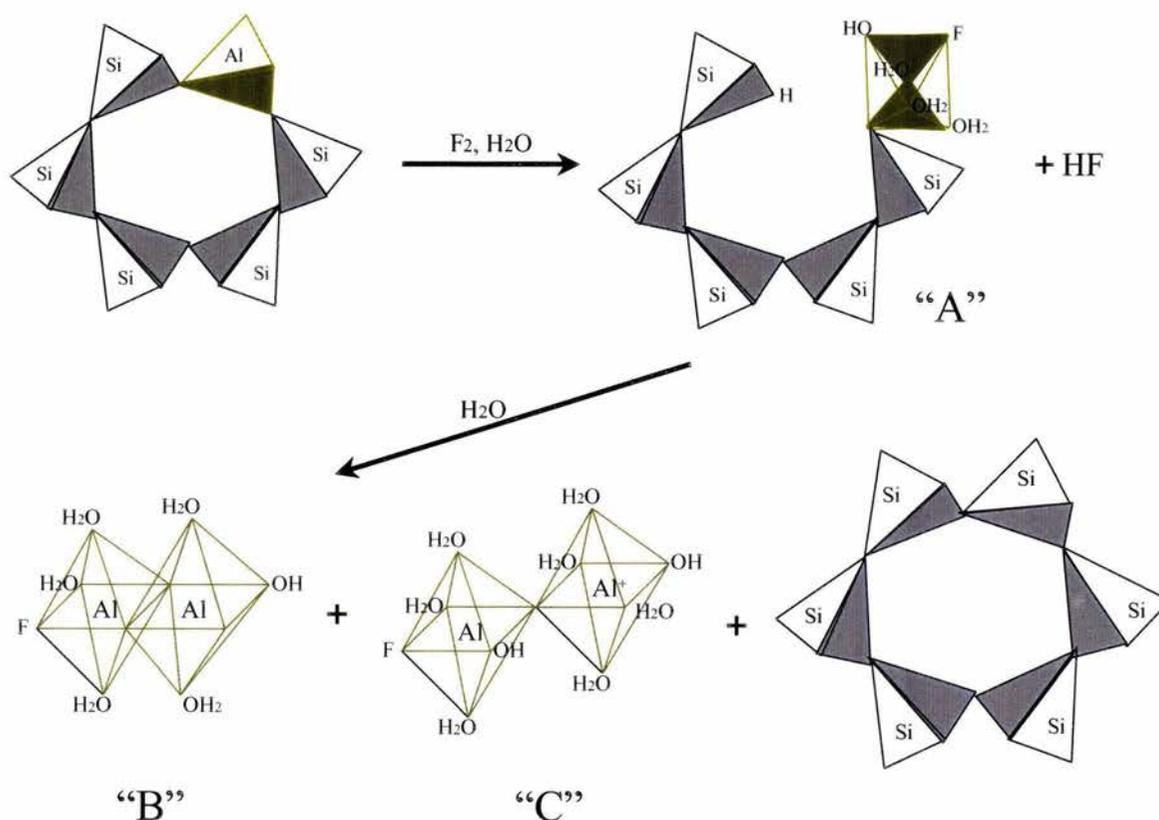
- ◆ Aplicabilidad general para cualquier tipo de estructura zeolítica.
- ◆ En el caso específico de las zeolitas Y y ZSM-5, se alcanzan altos valores de desaluminización, manteniendo básicamente inalterada la estructura cristalina de las mismas. Para las muestras que hemos denominado "a", con la menor relación Si/Al inicial, tenemos que: (i) para la zeolita HY-a, con una fluoración a 300 mbar, se pudo eliminar hasta el 94.6% de su aluminio estructural pasando de una relación Si/Al-E de 12.6 a 253. (ii) para la zeolita ZSM-5a se logró eliminar 87.9% del aluminio estructural, con una fluoración a 500 mbar, pasando de una relación Si/Al-E de 22.2 a 234. Mientras que para las muestras "b", con la más alta relación Si/Al inicial, el porcentaje de aluminio eliminado fue menor. Sin embargo, como las relaciones Si/Al-E de partida en las zeolitas originales fueron menores para las muestras "a", en realidad conseguimos obtener las siguientes composiciones por celda unidad inicial y final:



De aquí podemos observar, que en realidad las muestras con menor contenido de Al-E son las "b" y que el contenido de Al en la estructura cristalina es mínimo. Por lo tanto podemos establecer que con este método es posible eliminar casi en su totalidad el Al-E del armazón zeolítico.

- ◆ Los altos niveles de desaluminización obtenidos, junto con la conservación de la estructura cristalina característica de este tipo de zeolitas, nos lleva a considerar la obtención de **nuevos materiales zeolíticos**. En el caso de la zeolita Y, es más relevante debido a que no pueden ser preparados por síntesis directa y por consiguiente con propiedades hidrofóbicas y de tamiz molecular altamente interesantes.
- ◆ El control sobre los parámetros de fluoración, también permite preparar materiales con grados de desaluminización intermedia y por tanto con propiedades ajustables a los requerimientos de aplicaciones específicas.

El estudio de las alteraciones estructurales observadas en las muestras fluoradas, permitió proponer el esquema de fluoración mostrado a continuación.



Inicialmente, podemos ver que el flúor ataca las posiciones de los aluminios estructurales, lo que origina un cambio del aluminio "fluorado" a una coordinación octaédrica (A), con el consiguiente paso de este aluminio a posiciones no estructurales.

Posteriormente, por una hidrólisis por humedad ambiental puede originarse una dimerización que conduce a la formación de complejos neutros (B) y complejos iónicos (C), manteniéndose un alto grado de cristalinidad en el armazón zeolítico desaluminizado.

BIBLIOGRAFIA

1. Corma, A., *Chem. Rev.* **97** (1997) 2373.
2. Virta, R., *Zeolites* (1998).
3. Roskill Reports on Metals and Minerals "The economics of Zeolites" 5th Ed. USA (1998).
4. Marcus, B. y Cormier, W., *Chem. Eng. Prog.* (1999).
5. Cejka, J. y Wichterlova, B., *Cat. Rev.* **44**(3), (2002) 375.
6. Friedel, C. y Crafts, J., *Compt. Rend.* **84** (1877) 1450.
7. Davis, M. y Lobo, R., *Chem. Mater.* **4** (1992) 756.
8. Barrer, R. y Denny, P., *J. Chem. Soc.* (1961) 971.
9. Meier, W. y Olson, D., "Atlas of Zeolite Structure Types" 3rd Ed. by Butterworth-Heinemann USA(1992).
10. Cambor, M., Díaz-Cabanas, M., Perez-Pariente, J., Teat, S., Clegg, W., Shannon, I., Lightfoot, P., y Wright, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37** (1998) 2122.
11. Barrer, R.M. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites" 1st Ed., Londres (1982).
12. Weisz, P. y Frilette, V., *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 342.
13. Barrer, R.M. et al., *J. Chem. Soc. Faraday I*, **76** (1980) 180.
14. Kramer, G. y van Santen, R., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 2887.
15. Pine, L., Maher, P. y Wachter W., *J. Catal.* **85** (1984) 466.
16. Mikousky, R. y Marshall, J., *J. Catal.*, **44** (1976)170.
17. Beagley, B., Dwyer, J., Fitch, F., Mann, R. y Walters J., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1744.
18. Peters, A., Book of Abstracts, 183rd ACS National Meeting, Am. Chem Soc., (1982) 482.
19. Corma, A., *Chem. Rev.*, **95** (1995) 559.
20. Datka, J., Boczen, M., Rymarowickz, P., *J. Catal.* **114** (1988) 368.
21. Sauer, J., *J. Chem. Rev.*, **89** (1989) 199.
22. Sauer, J., Kölmel, C., Hill, J. y Ahlrichs R., *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 193.
23. Nicholas, J., Winans, R., Harrison, R., Iton, L., Curtiss L. y Hopfinger A., *J. Phys. Chem.* **96** (1992)10247.
24. Limatrakul, J. y Hannongbua, S., *J. Molec. Struct.* **280** (1993) 139.
25. Carson, R., Cooke, E., Dwyer, J., Hinchliffe, A. y O'Malley, P., *J. in Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergents Builders.* , Eds. Elsevier: Amsterdam 1989, p.39.
26. Weisz, P., *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2091.
27. A) Patente sudafricana 64/472 (1964).
B) Patente USA 3,591,488 (1971).
C) Patente USA 3,933,983 (1976).
D) Patente USA 4,324,698 (1982).
E) Patente europea 0,091,076 (1983).
F) Patente USA 0,082,211 (1986).
G) Patente europea 0,100,544 (1989).
28. Sohn, J., De Canio, S., Fritz, P. y Lunsford, J., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4847.

-
29. Shertukde, P., Hall, W., Dereppe, J. y Marcelin, G., *J. Catalysis* **139** (1993) 468 .
 30. Caravajal, R., Chu, P. y Lunsfor, J., *J. Catal.* **125** (1990) 123.
 31. Beyerlein, R., MacVicker, G., Yacullo, L. y Ziemiak, J., *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 1967.
 32. Barrer, R. y Makki, M., *Can. J. Chem.*, **42** (1964) 1481.
 33. Mc Daniel, C. y Maher, P., *U.S. Patent* 3449070 (1969).
 34. Mc Daniel, C. y Maher, P., *U.S. Patent* 3293192 (1966).
 35. Mc Daniel, C. y Maher, P., en. *Molecular Sieves*, (Society of Chemical Industry, London, 1968) 186.
 36. Mc Daniel, C. y Maher, P., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monogr., **171** (1976) 285.
 37. Ward, J., *J. Catal.* **18** (1970) 348.
 38. Triantafillidis, C., Vlessidis A., Nalbandian L. y Evmiridis N., *Microporous and Mesoporous Materials* **47** (2001) 369.
 39. Kerr, G., *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 2594.
 40. Beaumont, R. y Barthomeuf, D., *J. Catal.* **26** (1972) 218.
 41. Garwood, W., Lucki, S , Chen, N. y Bailar J., *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 610.
 42. *Patente Francesa* 2,303,764 (1976)
 43. Beyer, H. y Belenykaja, I., "*Catalysis by Zeolites*" (1980), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, p.203
 44. Fejes, P., Kiricsi, I., Hannus, I., Kiss, A. y Schobel, G., *React. Kinet. Catal. Lett.* **14** (1980) 481
 45. Klinowski, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 570
 46. Klinowski, J., Thomas J., Anderson M., Fyfe C. y Gobbi G., *Zeolites* **3** (1983) 5
 47. Klinowski, J., Thomas J., Fyfe C., Gobbi G. y Hartman J., *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 63
 48. Klinowski, J., Anderson, M. y Thomas, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 525
 49. Hays, G., van Erp N., Alma N., Couperus P., Huis R. Y Wilson A., *Zeolites*, **4** (1984) 377
 50. Klinowski, J., Fyfe C. y Gobbi G., *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81** (1985) 3003.
 51. Scherzer, J., *J. Catal.* **54** (1978) 285
 52. Sur, S. K., y Bryant, R.G., *Zeolites* **16** (1996) 118-124
 53. Lok, B.M., Gortsema F., Messina C., Rastelli H. e Izod T., *ACS Symp. Ser.* **218** (1983) (Intrazeolite Chemistry) 41-58.
 54. Kranich, W., Ma, Y., Sand L., Weiss A. y Zwiebel I., *Adv. Chem. Ser.*, **101** (1970) 502
 55. Chen, N., y Smith, F., *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 295
 56. Bosacek, V., Patzelova V., Tvaruskova Z., Freude D., Lohse U., Schirmer W., Stach H. Y Tamm H., *J. Catal.*, **61** (1980) 435
 57. Dwyer, J., Fitch F., Machado F., Oin G., Smyth, S. y Vickerman J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **422** (1981)
 58. Scherzer, J., *ACS Symposium Series*, 248, Am.Chem.Soc., Washington, D.C. 1984
 59. Corma, A., *Studies in Surface Science and Catalysis* **49** (1989) 49.
 60. Ray, G., Meyer, B. y Marshall C., *Zeolites* **7** (1987) 307
 61. Sanz, J., Fornés, V. y Corma A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **84** (1988) 3113

-
62. Shannon, R., Gardner, K., Staley, R., Bergerest, G., Gallezot, P., y Aroux A., *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4778.
 63. Jacobs, P. y Beyer, H., *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 1174.
 64. Lohse, U., Löffler, E., Hunger, M., Stöckner, J. y Patzelova V., *Zeolites* **7** (1987) 11.
 65. Sano T., Ikeya H., Kasuno T., Wang Z., Kawakami Y. y Soga K., *Zeolites* **19** (1997) 80.
 66. Siantar, D., Millman, W. y Fripiat J., *Zeolites* **15** (1995) 556-560.
 67. Gola, A., Rebours, B., Milazzo, E., Lynch J., Benazzi, E., Lacombe, S., Delevoye, L. y Fernandez C., *Microporous and Mesoporous Materials* **40** (2000) 73.
 68. Gilson, J., Edwards, G., Peters, A., Rajagopalan, K., Wormsbecher, R., Roberie, T. y Shatlock M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1987) 91.
 69. Samoson, A., Lippmaa, E., Engelhardt, G., Lohse, U., y Jerschkewitz H., *Chem. Phys. Lett.* **134** (1987) 589.
 70. Ray, G. y Samoson, A., *Zeolites* **13** (1993) 410.
 71. Woolery, G., Kuehl, G., Timken, H., Chester, A. y Vartuli, J., *Zeolites* **19** (1997) 288.
 72. Chang, C., Chu, C., Miale, R., Bridger, R. Y Calvert, R., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8143.
 73. Klinowski, J. *Recent Advances in Zeolite Science*, Elsevier, New York, (1989) 39.
 74. Becker, K. y Kowalak, S., *Recent Advances in Zeolite Science*, Elsevier, New York, (1989) 123.
 75. Becker, K. y Kowalak, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81** (1985) 1161.
 76. Mao, Le Van, Le T., Fairbairn, M., Muntasat A., Xiao, S. y Denes G., *Applied Catalysis A: General* **185** (1999) 41.
 77. Ghosh, A. y Kydd, R., *J. Catal.* **103** (1987) 399.
 78. Bursian, N., Borutsky, P., Georgievsky, V., Gruver, V., Krasii, B., Lastovkin, G., Martynova, G., Orlov, D. y Brovko V., *Prepr. Am. Chem. Soc., Dev. Petrol. Chem.* **36** (1991) 893.
 79. Panov, A., Vladimir G. y Fripiat J., *J. Catalysis* **168** (1997) 321.
 80. Sánchez, N.A. Tesis "*Estudio de la Alteración Estructural de la Zeolita tipo 4A Fluorada*", Fac. Química, UNAM (1993).
 81. Bodkin J., *Analyst* **102**, (1976) 409.
 82. Schmidt-Rohr K. y Spiess, H., en: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, San Diego, (1994) 223.
 83. Grey C. y Vega A., *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8232.
 84. ASTM standars, D 3942-91, 15.03 (1991) 612.
 85. ASTM standars, D 3906-91, 15.03 (1991) 597.
 86. Nakamoto, K. "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*" 4th Ed. Wiley, New York (1986).
 87. NIST, *Standard Reference Data Program*, CAS Registry Number 7783-61-1.
 88. Fisher L., Harle, H., Kasztelan, H., Man, P. y d'Espinose de la Caillerie, *J. Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16**, (2000) 85.
 89. Martínez E., Girardet, J. y Morat, C., *Inorg. Chem.* **35**, (1996) 706.
 90. Hansen E., Vistad, O., Akporiaye, D., Lillerud, K. y Wendelbo, R., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 2532.
 91. Patarin J., Caulet, P., Marler, B., Faust, A. y Guth, J., *Zeolites* **14**, (1994) 675.

-
-
92. Blumenfeld, A. y Fripiat, J., *Magn. Reson. Chem.* **37** (1999) 118.
 93. Engelhardt, G. y Michel D., "*High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*", John Wiley and Sons, Gran Bretaña (1987).
 94. Maroni, V., Martin, K. y Johnson, S., Perspectives in Molecular Sieves Science, in: Flank, W.H. and Whyte, T.E. Jr., (Eds.), *ACS Symposium Series*, **368** (1988) 85.
 95. Janin, A., Lavalley, J., Macedo, A., Raatz, A., Flank, W., White, T. Jr., Perspectives in Molecular Sieves Science, *ACS Symposium Series*, **368** (1988) 117.

ANEXO I

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR⁽⁹³⁾

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una herramienta poderosa que se ha utilizado para la elucidación de la estructura y la dinámica de las moléculas en diferentes ramas de la química pura y aplicada. La espectroscopía de RMN depende del hecho de que se puedan inducir transiciones entre niveles de energía del espín de núcleos atómicos con un número cuántico de espín I diferente de cero en un campo magnético. Siendo la base de la RMN el comportamiento de los momentos magnéticos de dichos núcleos atómicos bajo la influencia de campos magnéticos externos, alternos y constantes, y de campos locales creados por el entorno del núcleo y por la distribución de la carga electrónica su alrededor.

De manera general, se puede decir que un experimento de resonancia magnética nuclear típica consta de los siguientes tres pasos:

- i) preparación del sistema bajo la influencia de un campo magnético constante aplicado externamente B_0 ,
- ii) generación de un cambio definido en el sistema por irradiación continua o pulsada de un campo magnético alterno B_1 , y
- iii) detección de la respuesta creada por el sistema después de la perturbación y registro del espectro.

En el primer paso del experimento, se induce una magnetización macroscópica M_0 del conjunto de espines nucleares colocados en un campo magnético externo B_0 por alineamiento de una cierta fracción de momentos nucleares en la dirección B_0 (coincidente con el eje Z). En el segundo paso, se aplica una serie de pulsos cortos de radiofrecuencia separados por intervalos de tiempo iguales, para llevar a un nivel de energía mayor a los espines nucleares. En el tercer paso se registra y promedia el tiempo que tardan en regresar los espines a su posición de equilibrio después de cada pulso.

El espectro de RMN obtenido nos puede dar información estructural muy valiosa del material estudiado. En él se registra la absorción de energía por los núcleos como una señal con altura (de la línea base promedio) y anchura (en la mitad de la altura) que es reflejo de las características del sistema de espines. Cada señal se manifiesta a diferentes valores cuantificables de frecuencia conocidos como *desplazamiento químico*. El desplazamiento químico es el fenómeno mediante el cual núcleos iguales absorben energía con frecuencias ligeramente distintas entre sí de acuerdo al medio electrónico que rodea a cada uno, permitiendo la distinción de su entorno químico. Este entorno químico se manifiesta espectralmente por dos formas principales: (a) acoplamientos (interacciones) entre los estados de espín nucleares que se transmiten a través de enlaces químicos y (b) acoplamientos (interacciones) entre los espines nucleares que ocurren a través del espacio.

Sin embargo, hasta hace unos años este tipo de información sólo se había podido obtener en el estudio de materiales en estado líquido. En los sólidos u otros sistemas inmóviles (por ejemplo: especies adsorbidas fuertemente enlazadas), el movimiento rápido y azaroso de

los líquidos está fuertemente impedido y las interacciones de espín nuclear generan grandes señales anchas. Por lo que un logro crucial en la RMN de estado sólido ha sido el desarrollo de técnicas específicas para estrechar las señales de resonancia en los espectros de muestras sólidas y alcanzar una resolución espectral al menos comparable a la de muestras líquidas.

Este logro fue alcanzado gracias a la introducción de tres técnicas experimentales sofisticadas: *ángulo mágico de espín* (MAS), *desacoplamiento dipolar de alto poder* y *secuencias de pulsos múltiples*. Adicionalmente, la técnica de *polarización cruzada* (CP) fue desarrollada con la finalidad de resolver el problema de baja sensibilidad en la RMN del estado sólido de núcleos con baja abundancia natural (por ejemplo: ^{13}C y ^{29}Si). Cada una de estas técnicas ha sido desarrollada con el fin de eliminar o reducir interacciones magnéticas, además de poderse aplicar solas o en combinación.

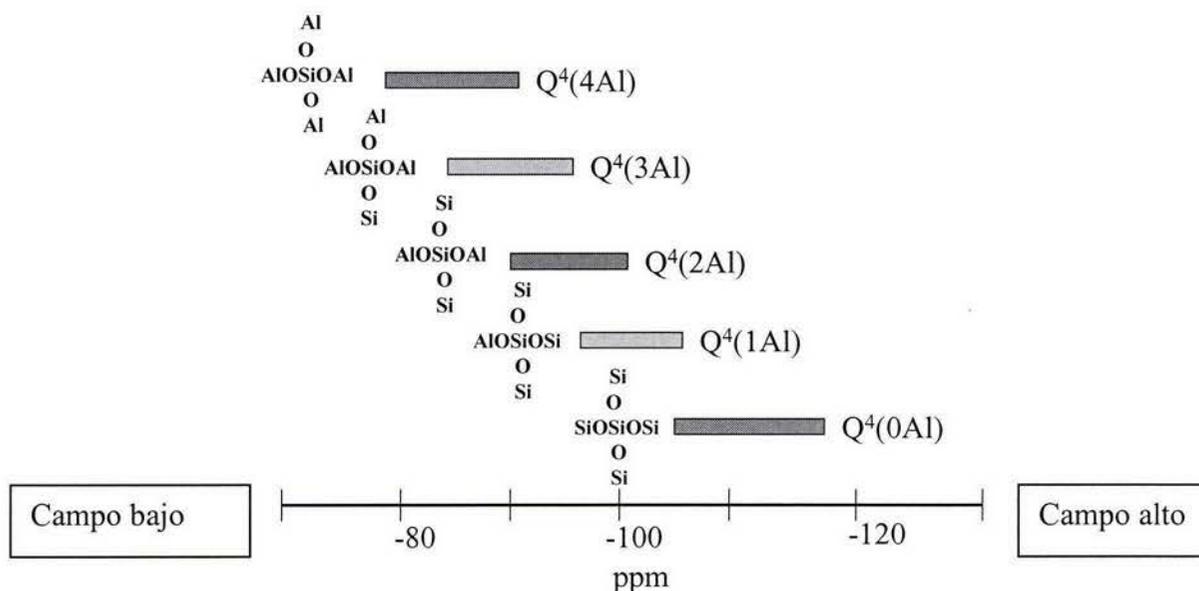
La espectroscopía de RMN ha jugado un papel muy importante en las investigaciones detalladas de defectos y dislocaciones dentro de la estructura de materiales cristalinos, del orden local en materiales amorfos y de la estructura superficial e interna de muestras en polvo.

La información básica y más importantes en el estudio de las zeolitas por resonancia magnética nuclear de alta resolución se ha encontrado en el estudio del entorno tanto del Al como del Si estructural. Lo cual se ha facilitado enormemente con el surgimiento de la técnica del ángulo mágico de espín (MAS), esto es, la colocación de la muestra a un ángulo Θ de $54^\circ 44'$ del campo magnético externo B_0 . Esto con el fin de eliminar la anisotropía y los acoplamientos dipolares de los núcleos que producen señales espectrales sumamente anchas, ya que presentan una dependencia angular de la forma $(3\cos^2\theta - 1)$. Entonces, cuando θ tiene un valor de $54^\circ 44'$, este término se vuelve cero y las interacciones dipolares se eliminan y las anisotropías del cambio químico se promedian a su valor isotrópico.

Para el caso del espectro MAS NMR del ^{29}Si , en el estudio de las zeolitas, existen tres parámetros que caracterizan las señales: el desplazamiento químico, su intensidad y su amplitud.

- ◆ El desplazamiento químico refleja el ambiente estructural inmediato de los átomos de Si, lo que permite principalmente determinar el número de átomos de Si y Al enlazados a las unidades SiO_4 consideradas. Cuando en estas unidades se reemplazan uno o más átomos de Si por Al en la esfera de coordinación se observa un desplazamiento significativo de la señal hacia campo bajo (valores menos negativos), según se observa en el esquema 1.

ESQUEMA 1. Desplazamientos Químicos de la unidad SiO_4 en un espectro MAS NMR ^{29}Si



- ♦ La intensidad de la señal da una información directa de las proporciones cuantitativas de los diferentes sitios de Si presentes en la muestra. Cuando tenemos una zeolita que consiste exclusivamente de unidades SiO_4 (Q^4), con m átomos de Al unidos a ellas por puentes de oxígeno, y obtenemos más de una señal en el espectro ^{29}Si , es posible calcular la relación cuantitativa Si/Al. Debido a que la intensidad $I_{4,m}$ de cada señal $\text{Q}^4(m\text{Al})$ es directamente proporcional al número de los grupos respectivos $\text{Q}^4(m\text{Al})$ en la muestra. La cantidad total de Al y de Si corresponden a:

$$\text{Al} = \sum_{m=0}^4 (m/4) I_{4,m} \quad \text{Si} = \sum_{m=0}^4 I_{4,m}$$

Siendo la relación Si/Al:

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{m=0}^4 I_{4,m}}{\sum_{m=0}^4 (m/4) I_{4,m}}$$

- ♦ La anchura de la señal es afectada principalmente por la dispersión de los cambios químicos debido al desorden estructural. En general, en sistemas ordenados se observan señales angostas, mientras que los sistemas desordenados (como materiales amorfos, vidrios, etc.) se caracterizan por grandes bandas anchas.

Por su parte en los espectros MAS NMR ^{27}Al se puede obtener información sobre la distribución de la carga local alrededor del núcleo de ^{27}Al , es decir, el número de coordinación y la simetría del poliedro AlO_n en las zeolitas. Por lo tanto, es posible distinguir claramente entre el Al con coordinación IV y VI en las unidades AlO_4 y AlO_6 presentes en los armazones zeolíticos, y seguir su evolución a lo largo de un tratamiento termoquímico. Los intervalos del desplazamiento observados son alrededor de +50 a +80 ppm para el AlO_4 , alrededor de -10 a +20 ppm para el AlO_6 y de alrededor de +30 a +40 ppm se han propuesto para la unidades AlO_5 relativamente raras. Además, cuando se obtienen señales características bien separados, es posible obtener cuantitativamente el Al tetraédrico y octaédrico presente en las muestras de forma directa, a partir de las intensidades de sus señales.

Sin embargo, con el fin de lograr obtener espectros con líneas bien resueltas y así poder obtener la información deseada, se han desarrollado diversas técnicas. Entre éstas se encuentra la de Polarización Cruzada (CP) que permite transferir la magnetización de una especie abundante a una especie diluida que esté bajo observación, y así poder obtener una señal adecuada de la especie diluida. Además, con la introducción de la espectroscopía bidimensional 2D es posible conocer las conectividades tridimensionales entre dos átomos. Dependiendo de la técnica experimental utilizada es el tipo de información que se puede obtener, esto es, existen métodos experimentales que nos permiten identificar correlaciones homonucleares, como la espectroscopía de correlación COSY, o correlaciones heteronucleares como la correlación heteronuclear HETCOR. Mientras que con técnicas experimentales novedosas como la de Transfer of Populations in Double Resonance llamada TRAPDOR, es posible detectar acoplamiento con un núcleo cuadrupolar.

ANEXO II

Journal of Catalysis 201, 80–88 (2001)

doi:10.1006/jcat.2001.3226, available online at <http://www.idealibrary.com> on 

Reaction of HY Zeolite with Molecular Fluorine

Norma A. Sánchez,* José M. Saniger,*¹ Jean-Baptiste d'Espinose de la Caillerie,†
Alexander L. Blumenfeld,‡ and José J. Fripiat‡

*Laboratorio de Materiales y Sensores, Centro de Instrumentos, UNAM, Circuito exterior Cd. Universitaria, AP 70-186, CP 04510, México, D.F. Mexico; †Laboratoire de Physique Quantique, ESA CNRS 7069, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231, Paris, Cedex 05, France; and ‡Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow, Idaho 83844

Received November 30, 2000; revised March 10, 2001; accepted March 10, 2001; published online May 31, 2001

At room temperature, gaseous F₂ extracts tetrahedrally coordinated aluminum from the lattice of an acid, near-faujasite HY zeolite (Si/Al ≈ 13) and forms fluoro-hydroxy-aluminum complexes of the type Al₂F(OH)_n⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺ in which Al is octahedrally coordinated. Moreover, the crystallinity of the zeolite is almost unchanged by the fluorination process. The HY dehydrated at 200°C under vacuum and treated under a F₂ pressure of 300 mbar at room temperature is practically totally dealuminated. At lower pressure the transformation is partial. The coordination shell of the complex becomes unstable at about 500°C. Upon losing ligands, octahedral Al reverts partially to the tetrahedral coordination and is partially reinserted into the lattice. At a higher temperature an amorphous alumina phase is formed. ²⁷Al and ¹⁹F high-resolution solid-state NMR, FT-IR, X-ray diffraction, and temperature-programmed desorption (TPD) are the main tools used in this work. © 2001 Academic Press

Key Words: zeolite; dealumination; fluorination; ²⁷Al and ¹⁹F NMR.

INTRODUCTION

Fluorination modifies the catalytic properties of oxides. Formation of Al–F groups increases the Brønsted acid strength, which, otherwise, is negligible in alumina. Fluorination can also promote hydrogenation by alumina-supported sulfides (1). Generally speaking, the promotion effect of fluorine is not fully understood. On cracking catalysts, it might be rationalized in terms of its strong electron-withdrawing properties (2). Its promoting effect on hydrogenation could find its origin in an increased electronic density at the active sulfide site (3). However, in order to explain the occurrence of an optimum fluorine content, a precise identification of the fluorine sites is necessary. Recently, the surface structure of partially fluorinated aluminas has been described in terms of Al^{VI}(O_{6-n}F_n) surface species. Based on IR or NMR results (4, 5) the existence of an AlF₃·3H₂O surface phase was postulated.

Both the Lewis and Brønsted acid sites of zeolites are deeply modified by fluorination. Panov *et al.* (6) have discussed the effect of fluorination by ammonium fluoride on the distribution of acid sites in ultrastable Y zeolite (USY). They have also summarized the literature on the influence of the fluorination on the catalytic properties of zeolites. There, the main effect of fluorination is to remove aluminum from the framework, thereby increasing the strength of the remaining framework Brønsted sites but decreasing the total amount of framework Brønsted and nonframework Lewis acid sites.

Here we will report on the effect of molecular F₂ on the structure of the acid near-faujasite HY zeolite. Due to environmental concerns, F₂ is not a classical fluorination agent. It presents, however, several advantages over NH₄F since it does not require calcination in order to incorporate fluorine, this last step producing by itself a noticeable dealumination of HY (7). Heating HY above 300°C also provokes dealumination (8) and it was observed that the NFAI particles remain in the microporous volume of the zeolite (9) in a way comparable to what has been shown in treating USY by NH₄F and in calcining (6).

In order to study the influence of fluorination on the distribution of aluminum among the framework (FAI) and nonframework (NFAI) sites, ¹⁹F and ²⁷Al high-resolution solid-state NMR spectroscopy was used extensively. In addition, FT-IR analyses of the volatiles evolving from the modified solid at high temperature were performed.

Earlier data by Lok *et al.* (10) have shown that the structure of the silicate backbone is not deeply affected by fluorination as indicated by the XRD, but the exact nature of the fluorinated nonframework aluminum species (FNFAI), likely to affect the catalytic activity, remains to be uncovered. This is the purpose of this work. We will show that a fluorinated nonframework mobile species of compositions such as Al₂F(OH)_n(H₂O)_m⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺, where the aluminum is octahedrally coordinated, results from the reaction of HY with gaseous fluorine without the requirement of thermal activation.

¹ To whom correspondence should be addressed.

EXPERIMENTAL

Sample preparation. The HY zeolite (CBV720, Zeolyst International) was outgassed at 200°C in the presence of a liquid nitrogen trap for at least 2 h in order to remove most of the physisorbed water and to minimize the formation of HF produced by reacting F₂ with H₂O. As stated above, a higher temperature would provoke dealumination (8). This pretreatment is a compromise: it lowers the intensity of the IR-active bending mode of water at $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ to a large extent while keeping the degree of dealumination as low as possible.

After outgassing, the temperature was lowered to 25°C, and dry F₂ (Air Products) in the presence of a NaF trap to remove HF contaminant was introduced for 10 min under pressures between 20 and 300 Torr. After 10 min no pressure change was noticeable, and F₂ was removed by pumping. The sample was kept in air until it was analyzed. From the initial HY, three samples (labeled F20, F100, and F300) were prepared using initial pressures of 20 Torr, 100 Torr, and 300 Torr, respectively. From F300, two additional samples were prepared: (i) F300H was obtained by heating in a He flow at 500°C for 1 h and (ii) F300C was obtained by calcining F300H at 1000°C for 10 min.

Temperature-programmed desorption (TPD) test. About 50 mg of fluorinated zeolite powders were initially dried at 500°C in a He flow, and then saturated at room temperature with ammonia in a 10% NH₃-He mixture, and finally calcined at 1000°C in a He flow.

All the thermal and absorption/desorption treatments were carried out *in situ* without exposing the sample to the atmosphere. The exhaust gases were measured with a thermal conductivity detector. The detector, valves, and tubing were kept at 160, 140, and 140°C, respectively, during the analysis.

MAS NMR ²⁷Al and ¹⁹F. ²⁷Al NMR one-pulse spectra were obtained at a frequency of 130.3 MHz by spinning at 11.5 kHz and with a small tip angle of less than $\pi/12$ in order to permit quantification of Al contents (nonvisible Al contents were minimized). The pulse duration was 1 μ s, and the recycle time was 1 s. A thousand scans were accumulated. The chemical shift reference was aqueous Al³⁺.

¹⁹F NMR one-pulse spectra at a frequency of 282.4 MHz were recorded by spinning at 17.5 kHz. The $\pi/2$ pulse duration was 2 μ s, and the recycle time was 60 s. The chemical shifts were referred to C₂F₆ (-163 ppm CF₃Cl).

Chemical analyses. The SiO₂ and Al₂O₃ contents were obtained by X-ray fluorescence (11). The fluorine analyses were carried out by the potentiometric technique proposed by Bodkin (12). The sample was melted with lithium tetraborate and metaborate. It was then dissolved in nitric acid (10 wt%), and the EMF of the solution was compared to those obtained from standard solutions of NaF in the same solvent. The standard error on F determination was 10%.

FT-IR. The zeolite powder was spread over KBr windows for the observation of the lattice vibrations. The nature of the volatile removed from the solid in the course of the temperature-programmed desorption (TPD) was detected in an interface Nicolet TGA/FT-IR gas cell in a flow of argon.

XRD. The X-ray diffractograms were obtained on a Siemens D500 apparatus, using Cu K α 1 radiation, an operating voltage of 30 kV, an electron current of 20 mA, and a scanning speed of 2° 2 θ /min.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 gives the chemical compositions, either in percent or in atoms per gram of dry zeolite. The correction factor was calculated from the sum of all analyzed elements and the difference from 100 was assigned to physisorbed water. The fluorine contents increase steadily as the F₂ pressure increases. They are in the range of those published earlier: in agreement with Panov *et al.* (6), the chemical ratio Si/Al is unaffected by the fluorination treatment. Here it was on average 12.7, instead of 15 according to the manufacturer.

The room temperature fluorination treatment affects deeply the Al distribution (Fig. 1). Besides the four-fold coordinated Al^{IV}, exclusively present in the original lattice (line at 63 ppm), an Al^{VI} resonance appears at -10 ppm. This shift is too negative to be assigned to an aluminum hexacoordinated to oxygen. Therefore, it must be attributed to a fluorinated species: it will be called FI-NFAI. The intensity of the 63 ppm FAI resonance decreases with the F content while that of the -10 ppm resonance in FI-NFAI increases. In F300, the residual intensity of the Al^{IV} is at the most 5% of the initial one in HY.

From the intensities of the ²⁷Al NMR resonances, the FAI/(initial FAI) ratio and the absolute lattice Al contents can be calculated from the chemical analyses, if it is assumed that there is no NFAI in HY. As shown in Fig. 1, the intensity of the line at about 2 ppm, due to Al^{VI} in NFAI in the original untreated sample, is small but not zero. Neglecting this small initial content means that the difference between

TABLE 1
Chemical Analyses

Sample	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	F, %	Corr	at Si/gZ $\times 10^{20}$	at Al/gZ $\times 10^{20}$	at F/gZ $\times 10^{20}$	Si/Al
HY	78.9	5.3	0	1.18	93.5	7.5	0	12.5
F20			0.044		93.6	7.3	0.14	
F100			0.524		93.6	7.4	1.66	
F300	84.7	5.7	1.27	1.10	93.6	7.4	4.03	12.7
F300H	86.2	5.7	0.966	1.08	93.7	7.3	3.06	12.8
F300C	92.2	6.2	0.264	1.01	93.6	7.4	0.84	12.7

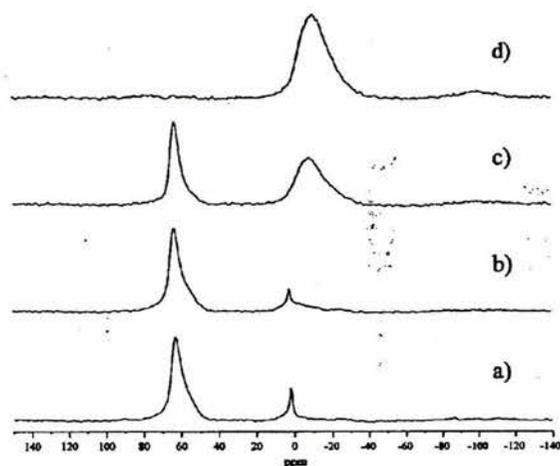
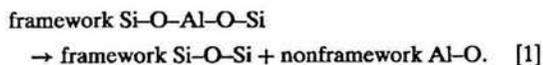


FIG. 1. ^{27}Al NMR spectra of (a) the starting HY material, (b) F20, (c) F100, and (d) F300 samples.

the total Al content and the Al^{IV} in the fluorinated samples approximates the increase in nonframework species.

In earlier studies on USY, the FAI content was obtained by deconvoluting the ^{29}Si NMR spectra (6). However, the error in the evaluation of the FAI content carried on as suggested above is lower when the FSi/FAI is >10 and when the Al^{IV} line is well resolved. In the starting material and in F20, the high-resolution ^{29}Si MAS NMR spectrum contains the weak line attributable to the Si (1Al) and distinguishable from the Si (0Al) line. In F100, the deconvolution of the two lines is hardly possible. In the F300 sample, the translocation of framework aluminum into FI-NFAI is almost complete. A superficial examination of XRD patterns indicated that the structure was not qualitatively affected by fluorination, except for the F300C sample. A more detailed analysis has been performed by calculating the unit cell parameter a from six hkl reflections. The a values and the average standard deviations are shown in Table 2. The unit cell dimension decreases significantly as fluorination proceeds. This trend is expected if shorter Si-O bonds replace Al-O bonds or, schematically, if



It is well documented that the unit cell parameter a must be closely related to the lattice composition. For instance, Klinowski *et al.* (13) have suggested for NaY zeolites an empirical equation relating a to the framework composition FAI/Si,

$$\text{FAI/Si} = 2(c_1 a - a_0)/(c_2 - c_3 a), \quad [2]$$

where a_0 is the unit cell dimension of a hypothetical Al-free

TABLE 2

Unit Cell Dimension a and Lattice Composition^a

Sample	Average a , Å ^b	AveDEV, Å ^c	% Relative crystallinity ^d	FAI/Si
Blank	24.2764	0.002477	100	12.64
F20	24.2759	0.003231	102	14.86
F100	24.251	0.00355	104	20.37
F300	24.21	0.01486	109	253.2
F300H	24.2173	0.007393	109	85.5
HY400	24.58	n.a.	~100	2.95
HY500	24.54	n.a.	~100	3.29
HY600	24.4	n.a.	~100	4.56
HY700	24.37	n.a.	~100	4.82

^aThe first four samples are the F_2 -treated HY zeolites of the present work. The four last ones are heat-treated HY, Ref. (9). The FAI/Si ratios are calculated from Tables 1 and 3 for the fluorinated samples and from the ^{29}Si NMR spectra for the heated HY.

^bAveraged over 6 reflections.

^cAverage standard deviation.

^dAveraged over the same reflections and relative to the blank or to HY heated at 400°C.

zeolite and where c_1 , c_2 , and c_3 are arbitrary constants, characteristic of a specified zeolite lattice.

In Fig. 2, the unit cell dimensions a measured for our fluorinated samples and for a set of four HY zeolites dealuminated by calcination (with no significant change in crystallinity, Hong *et al.* (9)) are plotted with respect to the measured FAI/Si ratio. For the zeolite dealuminated by dry calcination up to 700°C, FAI/Si was obtained from the deconvolution of the ^{29}Si NMR spectra. For small FAI/Si, as for the fluorinated samples, the plot is apparently linear. For larger FAI/Si Eq. [2] applies, with $a_0 = 24.207$ Å and

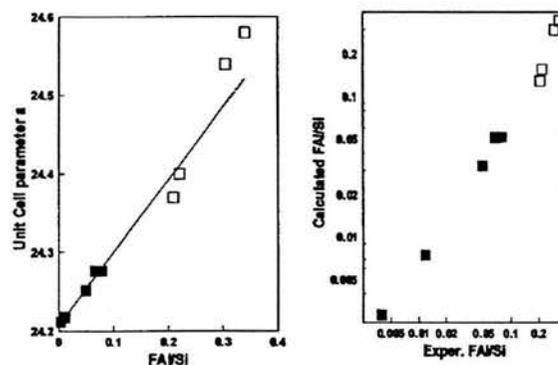


FIG. 2. (A) Variation of the averaged unit cell dimension a with respect to the FAI/Si ratio: (■) fluorinated samples, (□) samples dealuminated by calcination, Ref. (9). (B) Calculation of FAI/Si using the empirical equation (2), but with $c_1 = 43.7$, $c_2 = 1.69$, $a_0 = 24.207$ Å, and the experimental a values.

$c_3 = 1.69$. In the Klinowski equation, these parameters were 24.05 Å and 1.65, respectively. The differences are probably due to the decationation of the original material, e.g., HY, instead of NaY. From these results, it can be suggested that, after the removal of a fraction of the lattice aluminum, the lattice be cured by the formation of a siloxane bridge in agreement with Eq. [1]. This astonishing healing process will be studied separately as a function of the lattice topography and, in particular, of the number of Al atoms in the first and second coordination shells of silicon. According to Hong *et al.* (9), the nonframework aluminum species remain in the zeolitic pores and decrease the microporous volume accordingly. The crystallinity has been estimated from the sum of the integrated intensities (14, 15) of the diffraction lines used for the calculation of a . The sum is referenced to the value obtained likewise for the starting material. The crystallinity does not decrease with dealumination. Instead, a slight increase is observed in agreement with earlier work (6). In F300C, the crystallinity is lost, also in agreement with observations on the thermal dealumination above 800°C.

In F300H, the intensity of the 63 ppm line increases again, as shown in Fig. 3. This suggests either the formation of an alumina spinel or the insertion of a fraction of Al^{VI} (from FI-NFAI) as Al^{IV} FAI. If a spinel were formed, the Al^{VI}(O₆) resonance would be anomalously upfield since it should be near +10 ppm as in F300C (7). Observe also, in Table 1, the decrease in the F content in the F300H sample compared to that in uncalcined F300.

In F300C, upon calcination and further removal of HF and of water, the nature of the nonframework species is evidently altered, and the Al^{IV} resonance broadens. The overall ²⁷Al NMR spectrum at that stage is typical of an amorphous spinel-like alumina.

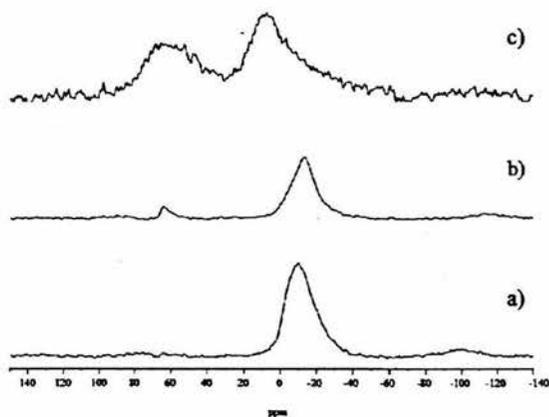


FIG. 3. ²⁷Al NMR spectra of (a) F300, (b) F300H, and (c) F300C samples.

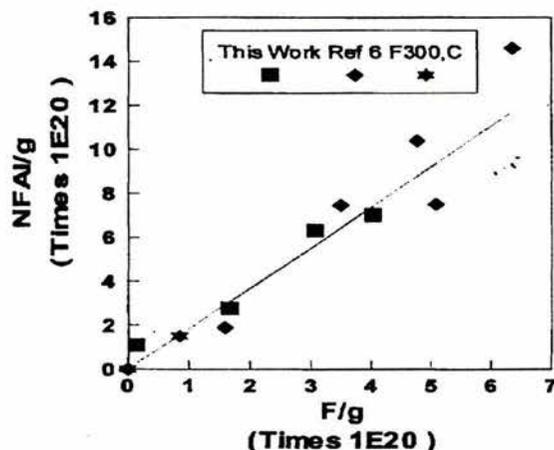


FIG. 4. Linear regression between the nonframework aluminum content, NFAI, and the F content, both in atom-g/g dry zeolite. The NFAI content in F300C is obtained by interpolation.

The NFAI content is proportional to the F content (Fig. 4). The R^2 of the linear regression is 0.963, and the slope is 1.84 NFAI/F or 0.54 F/Al^{VI}. The data obtained by Panov *et al.* (6) have been reanalyzed for comparison with the present findings. Thus, in Fig. 4, the difference between the absolute NFAI content and that of the initial USY obtained from the ²⁹Si NMR spectra is plotted against the F content, see Table 3, Ref. (6). Considering the differences between the experimental procedures (in the ammonium fluoride treatment, the impregnated sample has to be calcined at 500°C in order to incorporate F into the solid) the agreement between the earlier results and those presented here is striking. Thus it seems safe to conclude that, irrespective of the nature of the treatment, the stoichiometry in the FI-NFAI species is near 0.5 F/Al^{VI}. The higher F contents in USY, compared to HY, are thus attributable to higher Al contents. Indeed, the chemical atomic ratio Si/Al is 2.5 in USY. The eventual back transfer of Al into the lattice at

TABLE 3
Al NMR Analysis

Sample	FAI line int, a.u.	FAI/FAI (init)	FAI/gZ × 10 ²⁰	NFAI/gZ × 10 ²⁰
HY	40	1	7.4	0
F20	34	0.85	6.3	1.1
F100	25	0.625	4.6	2.8
F300	2	0.050	0.37	7.0
F300, H	5.8	0.145	1.1	6.3
F300, C	n.m.	n.m.	n.m.	(1.55) ^a

^a Interpolated from F content and linear regression.

about 500°C suggested in the molecular fluorine treatment had not been observed in the NH₄ treatment.

Thus, in agreement with the XRD data, the silicon-oxygen network keeps its identity. A similar conclusion was previously reached by Lok *et al.* (10) (for HY), Becker and Kowalak (16) and Gosh and Kydd (17) (for mordenite and ZSM-5), and by Panov *et al.* (6) (for USY).

The characterization of the nonframework species is supported also by the FT-IR spectroscopy observations between 540 and 610 cm⁻¹. Figure 5 contains vibrational bands that can be unambiguously assigned to FI-NFAI, because the HY spectrum is flat in this region (Fig. 5a). The double six-ring band is shifted above 610 cm⁻¹ because of the low Al content (18). After fluorination, three bands are observed but they cannot be attributed to specific vibrations.

In the AlF₆³⁻ octahedral complex, Nakamoto (19) attributes a band at 541 cm⁻¹ to the ν₁ and a band at 568 cm⁻¹ to the ν₃ normal modes of vibration of an octahedral molecule respectively. Figure 5b shows how the 570 cm⁻¹ band in F300 becomes broader and weaker as the sample is heated at 500°C (F300H) and disappears when the sample is calcined at 1000°C.

Upon heating F300H up to 1000°C, a first signal appears in the TPD trace (Fig. 6) at 100°C due to the removal of physisorbed ammonia, while the relatively weak and broad signal between 300 and 400°C corresponds to the removal of chemisorbed ammonia. In the untreated sample (blank), this signal is much stronger. The decrease of the intensity of the ~400°C signal has to be assigned to the almost complete disappearance of the Brønsted acid sites and to the removal

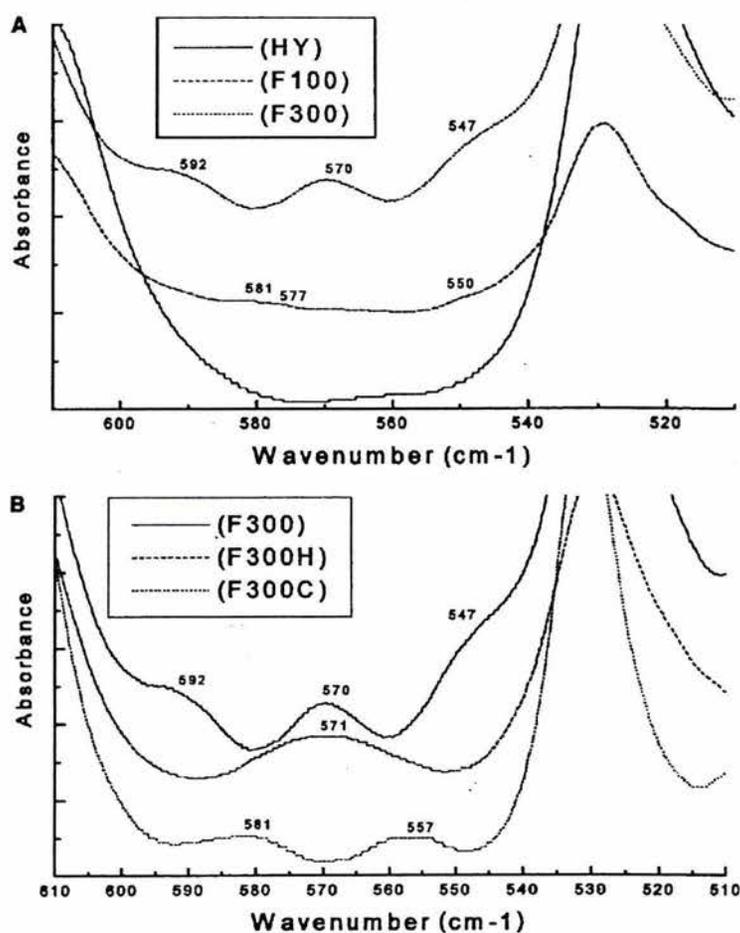


FIG. 5. FT-IR absorbance spectra between 610 and 510 cm⁻¹. The broad bands are most probably those of FI-NFAI: (A) increasing fluorination, (B) F300, F300H, and F300C.

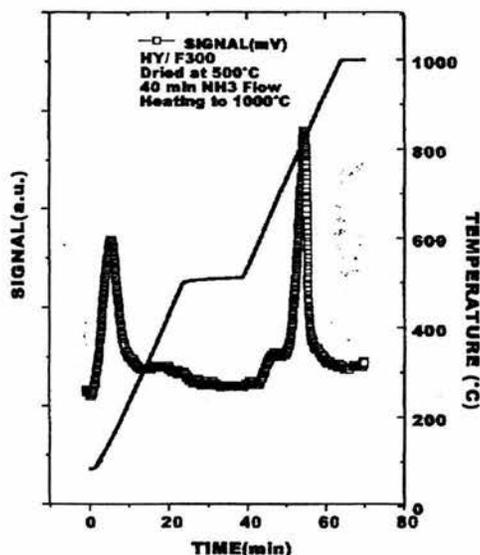


FIG. 6. TPD trace obtained for F300 in a flow of He (30 ml/min) mixed with NH₃ (30 ml/min), as described in the Experimental section.

of the framework aluminum. The high-temperature signal in Fig. 6 is observed at 800°C. It is flanked by a shoulder at ~600°C. Its intensity increases with the fluorine content, indicating that it probably originates from the thermal decomposition of FI-NFAI species. This point was confirmed by TGA which shows a weight loss of ~2% in this interval of temperature.

The thermal decomposition of the FI-NFAI species at 1000°C results in the formation of HF and of Al₂O₃, the latter species being responsible for the Al^{VI} NMR resonance at about 0 ppm in Fig. 3c. Heating below 600°C would produce aluminum monofluoride monoxide AlFO, H₂O, and HF (20). The monofluoride is a gas at room temperature.

The formation of AlFO is detectable in the FT-IR analysis of the gas phase (Fig. 7). As the solid is heated, a weak band is observed at 1150 cm⁻¹ below 600°C that may be assigned to AlO stretching in AlFO. A still weaker band is detectable at 740 cm⁻¹, at the frequency assigned to the Al-F stretch. As the temperature increases from 600 to 1000°C a somewhat stronger band appears at 1027 cm⁻¹. This can be identified with the Si-F stretching frequency in SiF₄ (21).

Around 600°C, the coordination shell of the nonframework fluorinated octahedral species becomes unstable, and Al^{IV} is reincorporated into the zeolite framework. The amount of volatile aluminum or silicon fluoride detected is minute. With respect to the F content in F300, the losses of F in F300H and in F300C amount to 21% and 80%, respectively. Since the Si or Al contents are not significantly affected, it must be concluded that the most probable carrier of fluorine is HF. It has, however, not been detected in

the TGA-IR spectra. As it can evolve only from a reaction of fluorine with hydroxyl groups (hydration and coordination water is already outgassed at these temperatures), FI-NFAI must contain an amount of OH groups comparable to the F content. The existence of a composition such as Al^{VI}₂F(OH)_n(H₂O)_m⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺ would be compatible with the experimental observations reported above, as well as with the removal of HF upon heating.

The analogy with earlier data by Cowley and Scott (22) is enlightening. A set of structures of general formulas Al^{VI}F_x(OH)_y·nH₂O has been solved by X-ray diffraction. Their structures are cubic (*Fd3m*, Z=16) and 0.7 ≤ x ≤ 1.96, 1.04 ≤ y ≤ 2.3, and 0 ≤ n ≤ 3.8. They dehydrate at about 400°C. The stoichiometry of nonframework species can be expected to be different because of eventual residual links with the lattice (23).

A deeper knowledge of the nature of FI-NFAI species can be gained through ¹⁹F MAS NMR spectroscopy (Fig. 8). The observed chemical shifts, referred to as C₆F₆ or CF₃Cl, are tabulated in Table 4.

The spectra show three types of resonances. First, a small broad contribution appears around -10 ppm: it is of constant absolute intensity regardless of the fluorine content and, therefore, is visible only after the normalization of the intensities in the less fluorinated sample. Such a shift corresponds to a partially hydrated AlF₃·nH₂O species as observed on fluorinated aluminas (5). This comparison, together with the invariance of this peak position with the fluorine content, suggests that it corresponds to the fluorination of the small amount of extraframework alumina already present in the untreated HY (Fig. 1a).

Second, a set of four sharp resonances without spinning side bands are observed at 7.3 ± 0.2 ppm, 9.1 ± 0.8 ppm,

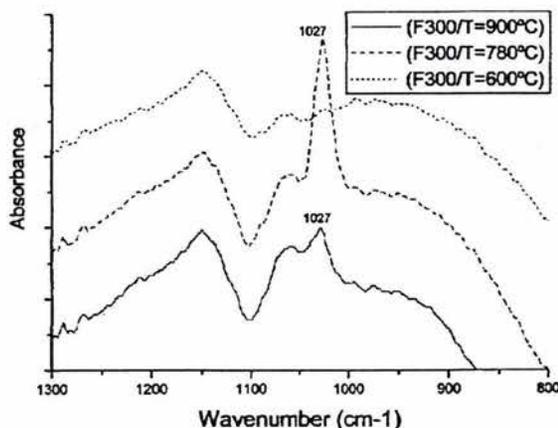


FIG. 7. TGA FT-IR analysis of the volatile removed from the fluorinated zeolite upon heating between 600°C and 1000°C. The amplitude of the largest peak at 1027 cm⁻¹ is 0.012 absorbance units.

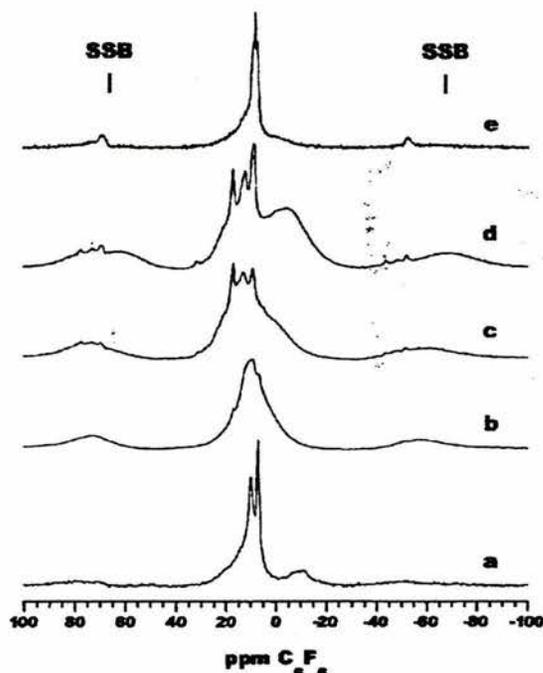


FIG. 8. ^{19}F NMR spectra of (a) F20, (b) F100, and (c) F300 samples. The spectra of F300H and F300C are shown in (d) and (e), respectively. The approximate position of the spinning side bands (SSB) is indicated. Intensities are normalized.

12.8 ± 0.4 ppm, and 17.2 ± 0.1 ppm. Their relative intensities increase, from the most to the least shielded, with increasing fluorine content. Third, there is a broad resonance at about 20 ppm with strong spinning side bands.

A rigorous assignment of these lines to defined species is not possible in the present situation. However, some interesting observations can be made. The lack of spinning

TABLE 4
 ^{19}F NMR Chemical Shifts ($^{\circ}$)^a

Sample	F20	F300, C	F100	F300, H	F300
F cont wt. %	0.044	0.264	0.524	0.966	1.27
Fchem.sh., ppm					
7.3, (-155.7)	*	*			
9.1, (-153.9)	*		*	*	*
12.8, (-150.2)				*	*
17.2, (-145.8)				*	*
$\cong -10$ ppm, broad ($\cong -173$)	*		*	*	*
20 to -10, broad (-144 to -173)	*		*	*	*

^a Values between parentheses are referred to CF_3Cl .

side bands is most probably due to an averaging of the chemical shift anisotropy and homonuclear coupling by a high mobility. The presence of mobile F-containing molecular species in all samples constitutes important information. Thus FI-NFAI is likely composed of ionic species that likely were generated upon the rehydration of the fluorinated zeolite by atmospheric moisture. On the other hand, the broad line suggests the simultaneous presence of less mobile (nonionic) component(s).

The chemical shift of the resonances of the mobile species in our samples can be compared with those obtained for complexes in solution. Sur and Bryant (24) have studied fluoroaluminum complexes in solution and adsorbed by zeolite. They have assigned sharp lines from 7 to 11 ppm to complexes such as $\text{AlF}_x^{(3-x)+}$, as found in other studies on aqueous solutions (25, 26). The more positive the complex, the more upfield is the shift. By analogy (Table 4), the line at 7.3 ppm should correspond to the most positive complex while the line at 17.2 ppm would be due to the most negative species. However, since here the ratio F/Al seems constant, a variation of the charge implies that the number of OH^- in the complexes is variable. The ^{19}F shift would become more positive as this number increases. The "neutral" complex in the work by Sur and Bryant (24) has a shift of 8.6 ppm, with respect to C_6F_6 , close to that of the ubiquitous line at ca. 9 ppm observed in all our samples. The additional lines around 7 ppm at low F content and around 13 ppm and 17 ppm at higher F contents would account for complexes such as $(\text{Al}_2\text{V}^{\text{I}}\text{F}(\text{OH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}_m)^{(5-n)+}$, with lower or higher OH contents. The OH contents would thus be quite variable in the FI-NFAI species, while the F/Al^{VI} ratio would be quite constant. It is also worthwhile to note that no line attributable to free F^- has been observed at -44.5 ppm (27).

As for the nonmobile species with strong spinning side bands, a valid comparison with fluorinated aluminas can be carried on. D'Espinose *et al.* (5) observed broad but resolved lines at -10 , 9, 20, and 33 ppm that they assigned to partially hydrated AlF_3 and to $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{F})$, $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{F}_2)$, and $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{F}_3)$ environments on the alumina surface, respectively. This chemical shift range is therefore compatible with the present observation. Decanio *et al.* (28) observed shifts at -10 ppm or at -20 ppm in fully hydrated or dehydrated AlF_3 , respectively. The lack of resolution could reflect the higher degree of disorder expected in highly dispersed FI-NFAI compared to a fluorinated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as well as higher homonuclear coupling due to the high F content in FI-NFAI.

POSSIBLE REACTION MECHANISM

The products of the reaction of molecular fluorine with poorly hydrated HY having been reasonably identified, a possible reaction mechanism will be sketched. Table 5

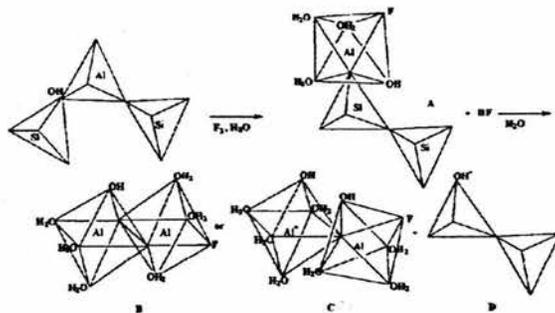
TABLE 5
Bond Strengths of
Diatomic Molecules^a

SiO	799.6 kJ/mol
AlF	663.3 kJ/mol
HF	569.87 kJ/mol
SiF	552.7 kJ/mol
AlO	511.0 kJ/mol

^aSource: "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 51st Ed. CRC Press, Boca Raton, 1999.

illustrates the thermodynamic justification of what follows. It shows bond strengths in diatomic molecules.

It seems probable that the first step is the reaction of F₂ with the acid center and the formation of HF and of a nonframework fluorinated species weakly attached to the lattice (A).



Upon hydrolysis by atmospheric moisture, this surface species would become mobile and dimerization would become possible. Hydration and dimerization could yield a neutral complex such as B or an ionic complex such as C with OH⁻ counteranions. D is the residual silica backbone of the dealuminated zeolite with eventual silanol terminations.

The residual water content of HY pretreated in the reactor at 200°C would not be larger than 1 wt%, rendering the initial step possible. Indeed, after contact with the atmosphere, there would be plenty of water to activate dimerization and the formation of ionic complexes.

Heating at 500–600°C would depolymerize and produce volatile AlFO and HF. A small fraction of the aluminum would be available for insertion into the lattice but the major part would form a disordered spinel phase in the zeolite micropores. One may argue about the aluminum reinsertion. In Fig. 3b, the weak line at 63 ppm might not be very convincing. The fact that the FAI/Si ratio calculated along this hypothesis fits into the function relating α and FAI/Si; Fig. 2a is an additional argument. Moreover, inser-

tion of aluminum from (NH₄)₃AlF₆ solution into dealuminated ZSM-5 and silicalite has been reported previously (29).

At higher temperatures fluorine could eventually react with silicon through the surface silanol groups.

CONCLUSIONS

The first conclusion reached from the ²⁷Al NMR study is that fluorination of HY by molecular gaseous F₂ at room temperature results in an extensive dealumination of the framework. It is a fast reaction that comes to completion within about 10 min at room temperature. The average composition of the reaction product is one F for two nonframework Al (Fig. 4). This ratio is identical to what has been observed in a USY zeolite systems fluorinated by impregnation with ammonium fluoride at 500°C.

In HY the structural element likely to be attacked first is the Si–OH–Al bridge. Aluminum is removed quantitatively from the framework by fluorine, and the essential part of the fluorine is located on the NFAI species. Becker and Kowalak (16) had already observed a quantitative relationship between the extent of fluorination and the initial Al contents in mordenite and ZSM-5.

A second striking bit of information is the conservation of the silicate backbone despite the translocation of aluminum from its position in the lattice to nonframework fluorinated species. Conversely, the vacancies left by aluminum are filled probably by the formation of a siloxane bridge between two silanols, in silicon tetrahedra, which were separated by a FAI tetrahedron and which become adjacent.

A third point uncovered by ¹⁹F NMR in this study is that, besides fluorinated alumina, Al oxy-hydroxy-fluoride(s) ionic octahedral complexes of the type Al₂F(OH)₆⁽⁵⁻⁾⁺ are produced. These complexes undergo (reversible) dehydration above 500°C, resulting perhaps in a partial reincorporation of aluminum in the zeolite framework. They are finally destroyed above 800°C, that is, at a temperature at which SiF₄ degasses.

Thus, the room-temperature solid-state transformation studied here offers the challenging opportunity to prepare, in one step, a well-crystallized microporous silica in which molecular size species are dispersed.

REFERENCES

1. Startsev, A. N., Klimov, O. V., Kalinkin, A. V., and Mastikhin, V. M., *Kinet. Catal.* **35**, 552 (1994).
2. Gosh, A. K., and Kydd, R. A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **27**, 539 (1985).
3. Fischer, L., Thesis, Université de Paris VI, 1999.
4. Saniger, J. M., Sanchez, N. A., and Flores, J. O., *J. Fluorine Chem.* **88**, 117 (1998).
5. Fisher, L., Harle, H., Kasztelan, H. S., Man, P. P., and d'Espinose de la Caillerie, J. B., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **16**, 85 (2000).

6. Panov, A. G., Gruver, V., and Fripiat, J. J., *J. Catal.* **168**, 321 (1997).
7. Coster, D., Blumenfeld, A. L., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.* **98**, 6201 (1994); Blumenfeld, A. L., Coster, D., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.* **99**, 15181 (1995).
8. Gruver, V., and Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem.* **98**, 8549 (1994).
9. Hong, Y., and Fripiat, J. J., *Microporous Mesoporous Mater.* **4**, 323 (1995).
10. Lok, B. M., Gorstema, F. P., Messina, C. A., Rastelli, H., and Izod, T. P., *ACS Symp. Ser.* **218**, 41 (1983).
11. We thank Quim. Rufino Lozano of the Instituto de Geología, for X-ray fluorescence analyses and M. en C. Leticia Baños of the Instituto de Materiales of the Universidad Nacional Autónoma de México for X-ray diffraction.
12. Bodkin, J. B., *Analyst* **102**, 409-413 (1976).
13. Klinowski, J., Thomas, J. M., Fyfe, C. A., and Gobbi, G. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **81**, 3003 (1985).
14. ASTM standards, D 3942-91, 15.03 (1991), 612.
15. ASTM standards, D3906-91, 15.03 (1991), 597.
16. Becker, K. A., and Kowalak, S. J., in "Recent Advances in Zeolite Science" (J. Klinowski and P. J. Barie, Eds.), p. 123. Elsevier, New York, 1989.
17. Ghosh, A. K., and Kydd, R. A., *J. Catal.* **103**, 399 (1987).
18. Flanigen, E. M., Khatami, H., and Szymansky, H. A., "Molecular Sieve Zeolites 1," *Adv. Chem. Series* 101, pp. 201-229. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1971.
19. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 4th Ed. Wiley, New York, 1986.
20. NIST, Standard Reference Data Program, CAS Registry Number 13596-12-8.
21. NIST, Standard Reference Data Program, CAS Registry Number 7783-61-1.
22. "Crystal data, Determinative Tables," 2nd Ed. (J. H. Donnay, G. Donnay, E. G. Cox, O. Kennard, and M. V. King, Eds.), pp. 954 and 955 data by Cowley and Scott. Am. Crystallographic Assoc., New York, 1963.
23. Alvarez, L. J., Ramirez Solis, A., and Bosch Giral, P., *Zeolites* **18**, 54 (1997).
24. Sur, S. K., and Bryant, R. G., *Zeolites* **16**, 118 (1996).
25. Martinez, E. J., Girardet, J. L., and Morat, C., *Inorg. Chem.* **35**, 706 (1996).
26. Hansen, E. W., Vistad, Ø. B., Akporiaye, D. E., Lillerud, K. P., and Wendelbo, R., *J. Phys. Chem. A* **103**, 2532 (1999).
27. Patarin, J., Caulet, P., Marler, B., Paust, A. C., and Guth, J. L., *Zeolites* **14**, 675 (1994).
28. Decanio, E. C., Bruno, J. W., Nero, V. P., and Edwards, I. C., *J. Catal.* **140**, 84 (1993).
29. Dessau, R. M., and Kerr, G. T., *Zeolites* **4**, 315 (1984).

ANEXO III



ELSEVIER

MICROPOROUS AND
MESOPOROUS MATERIALS

Microporous and Mesoporous Materials 50 (2001) 41–52

www.elsevier.com/locate/micromeso

Dealumination and surface fluorination of H-ZSM-5 by molecular fluorine

Norma A. Sánchez^a, José M. Saniger^{a,*}, Jean-Baptiste d'Espinose de la
Caillerie^b, Alexander L. Blumenfeld^c, José J. Fripiat^a

^a Laboratorio de Materiales y Sensores, Centro de Instrumentos, Univ. Nacional Autónoma de México Circuito exterior Cd.
Universitaria, Apdo. Postal 70-186, CP 04510 México, DF, México

^b Laboratoire de Physique Quantique, FRE CNRS 2312, ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231, Paris, Cedex 05, France

^c University of Idaho, Moscow, ID, USA

Received 22 October 2000; accepted 12 September 2001

Abstract

At room temperature, framework aluminum (FAI) is extracted rapidly from the lattice of H-ZSM-5 by molecular fluorine. Ionic fluoro-complexes containing octahedral aluminum are formed within the micropores of the zeolite. The structure remains intact while the Si/FAI increases, for instance from 27 to 233 or from 55.2 to 382. As shown previously, the behavior of HY with respect to molecular fluorine is similar.

The terminal SiOH in H-ZSM-5 are also fluorinated. The extent of this reaction was negligible in the case of HY. The quantitative distinction between the fluorine atom in SiF and the aluminum fluoro-complexes is possible using ¹⁹F MAS NMR, HETCOR and TRAPDOR.

The good agreement between ²⁷Al and ¹⁹F NMR data and the quantitative analysis of the infrared spectra in the OH stretching region is outlined. In particular, the disputed assignment of the 3700 cm⁻¹ band to OH on non-framework aluminum moieties is elucidated. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Zeolite; Dealumination; Fluorination; ²⁷Al and ¹⁹F NMR

1. Introduction

Recently we have studied the reaction of molecular fluorine with acid near-faujasite HY zeolite [1]. The present contribution is an extension of this study to acid ZSM-5. At room temperature, gaseous F₂ extracts tetrahedrally coordinated alumi-

num from the lattice of an acid, near-faujasite, zeolite, HY (Si/Al ≈ 13) and forms fluoro-hydroxy-aluminum complexes of the type Al₂F(OH)_n⁽⁵⁻ⁿ⁾⁺ in which Al is octahedrally coordinated. The coordination shell of the fluoro-complex becomes unstable at about 500 °C.

Under molecular fluorine pressure of 300 Torr, the dealumination of HY, pretreated at 250 °C under vacuum, is nearly total at room temperature. However, the crystallinity of the zeolite is unchanged. Lok et al. [2], Becker and Kowalak [3] and Kydd and Ghosh [4] have also shown that the

* Corresponding author. Tel.: +525-622-86-16; fax: +525-622-86-20.

E-mail address: saniger@aleph.cinstrum.unam.mx (J.M. Saniger).

structure of the silicate backbone was not deeply affected by fluorination. At lower pressure, the dealumination is partial.

In HY, the extent of the reaction depends upon the initial aluminum content of the lattice, the ratio $F/(\text{lattice Al extracted})$ being about 0.55. No other reaction has been detected at room temperature. The fluorinated solid heated at temperature higher than 500 °C in the air is decomposed into a residual solid poor in fluorine, while gaseous SiF_4 and AlOF are detected by IR.

Panov et al. [5] have discussed the effect of fluorination by ammonium fluoride on the distribution of acid sites in ultrastable Y zeolite (USY) and have summarized the literature on the influence of fluorination on the catalytic properties of zeolites. In removing aluminum from the framework the main effect of fluorination is to increase the strength of the remaining framework Brønsted sites, although the total amount of framework Brønsted and non-framework Lewis acid sites decreases.

The extension of the first study to another molecular sieve zeolite aims to check the general nature of the findings recalled above.

2. Experimental

The experimental procedures, which are the same as in our first paper, will be recalled briefly. ^{19}F NMR experiments aiming to detect the possible F–Al or F–Si connectivity will be described in more detail.

2.1. Samples preparation

The H-ZSM-5 zeolite (ZSM-5a = CBV5020, ZSM-5b = CBV15014, Zeolyst International) was outgassed ($<10^{-3}$ Torr) at 200 °C for at least 2 h in order to minimize the formation of HF produced by reacting F_2 with physisorbed H_2O .

After outgassing, the temperature was lowered to 25 °C and dry F_2 (Air Products, purified by passing through a NaF bed) was introduced for 10 min under pressures between 20 and 500 Torr. After 10 min no pressure change was noticeable and F_2 was removed by pumping. The sample was

kept in air until analyzed. From the initial ZSM-5a, four samples labeled F20, F100, F300, and F500 were prepared using initial pressures of 20, 100, 300 and 500 Torr, respectively. Because of the low initial Al content only two samples were prepared from ZSM-5b, F20 and F100.

2.2. MAS NMR ^{27}Al and ^{19}F

^{27}Al NMR one-pulse spectra were obtained at a frequency of 130.3 MHz by spinning at 11.5 kHz and with a small tip angle of less than $\pi/6$ in order to permit quantization of Al contents. The pulse duration was 1 μs and the recycle time was 1 s. A thousand scans were accumulated. The chemical shift reference is Al^{3+} aq.

The ^{19}F one-pulse experiments were performed at 282.2 MHz with spinning frequencies (ν_{rot}) 17 and 30 kHz, a pulse ($\pi/2$) duration of 2.5 μs , a recycle time of 5 s, and 80 acquisitions. In order to obtain quantitative measurements, it was checked that the signal was not modified by increasing the recycle time to 50 s. The spectra were recorded on a ^{19}F CPMAS dedicated Bruker probe without fluorine background signal. The chemical shifts are referred to C_6F_6 (–163 ppm CF_3Cl).

The ^{19}F to ^{29}Si cross-polarization (CP) pulse scheme used to establish 2D heteronuclear correlation (HETCOR or WISE) was the usual one [6]. The spectra were obtained with spinning frequencies (ν_r) of 14 kHz, a short contact pulse (t_{CP}) duration of 500 μs , a recycle time of 2 s, 1600 acquisitions, and 128 t_1 increments of 5 μs (resulting in a ± 2.5 ppm uncertainty in F_1). In Fig. 7(b) (see infra), contour lines are drawn at 10%, 25%, 40%, 55%, 70%, and 85% of the maximum. ^{29}Si chemical shifts were referenced to TMS.

In the $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR experiment [7], the dipolar dephased ^{19}F spin echo is recorded after evolution at different integers multiple of the rotation period (S_0) and compared to the spin echo obtained under the same conditions but with additional dephasing (S). Irradiating ^{27}Al during half the evolution period (S) generates this additional dephasing. The spectra were recorded under the same conditions as the ^{19}F one-pulse ones with a ^{27}Al radiofrequency field amplitude of 140 kHz.

2.3. Chemical analyses

The SiO₂ and Al₂O₃ contents were obtained by X-R fluorescence [8]. The fluorine analyses were carried out by the potentiometric technique proposed by Bodkin [9]. The sample was melted with lithium tetraborate and metaborate and then dissolved in nitric acid (10 wt. %). The EMF of the solution was compared to those obtained from standard solutions of NaF in the same solvent. The standard analytical error was 10%.

2.4. FT-IR

The zeolite powder, or the fluorinated product, was spread over a KBr window. The nature of the volatile removed from the solid in the course of the temperature programmed desorption (TPD) was detected in a FT-IR gas cell in a flow of argon.

2.5. XRD

The X-ray diffractograms were obtained on a Siemens D500 apparatus, using Cu K α 1 radiation, an operating voltage of 30 kV, a current of 20 mA, and a scanning speed of 2° 2 θ /min.

3. Results

3.1. Dealumination

Table 1 gives the chemical compositions in atom/g dry zeolite. The fluorine contents increase as the F₂ pressure increases. In agreement with Panov et al. [5] the chemical ratio Si/Al is unaf-

ected by the fluorination treatment. It is 22.2 instead of the nominal value of 25 given by the manufacturer for ZSM-5a and 55.2 instead of 75 for ZSM-5b. Note that these ratios are higher than those in HY [1].

The structure of ZSM-5a is not qualitatively affected by fluorination, as shown by the X-ray diffractograms in Fig. 1. A detailed analysis has been performed using a set of nine *hkl* reflections, namely 013, 241, 340, 051, 033, $\bar{3}$ 13, 313, $\bar{3}$ 42, and 014. The *d*_{*hkl*} dimension and intensity were measured carefully and compared to that of "calcined ZSM-5" (Si/Al = 299) described by van Koningsveld et al. [10]. The relative intensities of the three strong reflections 051, 033, and 313 are within 1% of those reported in Ref. [10], while the corresponding *d*_{*hkl*} remains unchanged. The degree of crystallinity, relative to the starting ZSM-5a, increases from 100% to 104% in F20 and to 105% in F500. It thus may be suggested that the lattice is cured from the removal of the lattice aluminum (FAI) by reaction (1) describing schematically the redistribution of silicon atoms:

framework Si–O–Al–O–Si

→ framework Si–O–Si + non-framework Al–O

(1)

Hong and Fripiat [11] have observed the same trend for a H-ZSM-5 zeolite dealuminated by dry calcination up to 700 °C. The non-framework aluminum species remain in the zeolitic pores and the microporous volume decreases accordingly.

As shown by the ²⁷Al MAS NMR spectra in Fig. 2, the room temperature fluorination treatment affects significantly the Al distribution. In the starting material (a), beside the fourfold coordinated (Al^{IV}) line at 56 ppm, a continuum of intensity extends from about 40 to –10 ppm with a line due to an Al^{VI} resonance at +3 ppm. Blumenfeld and Fripiat have studied these spectral features in detail. From a comprehensive summary of their work [12], the interpretation of spectrum a is as follows.

The starting ZSM-5a contains non-framework aluminum species present in nano-particles of a transition-like alumina dispersed in the microporous system [11]. In these particles coexist aluminum

Table 1
Chemical analyses

Sample	Si/gZ* \times 20	Al/gZ* \times 20	F/gZ* \times 20	Si/Al
ZSM-5a	93.8	4.23	0.00	22.2
+F20	94.6	4.13	0.16	22.9
+F100	95.0	4.32	4.57	23.3
+F300	94.2	4.32	7.26	21.9
+F500	91.1	4.32	9.37	21.1
ZSM-5b	99.4	1.8	0.00	55.3
+F20	99.5	1.79	0.82	55.6
+F100	99.3	1.87	8.48	53.2

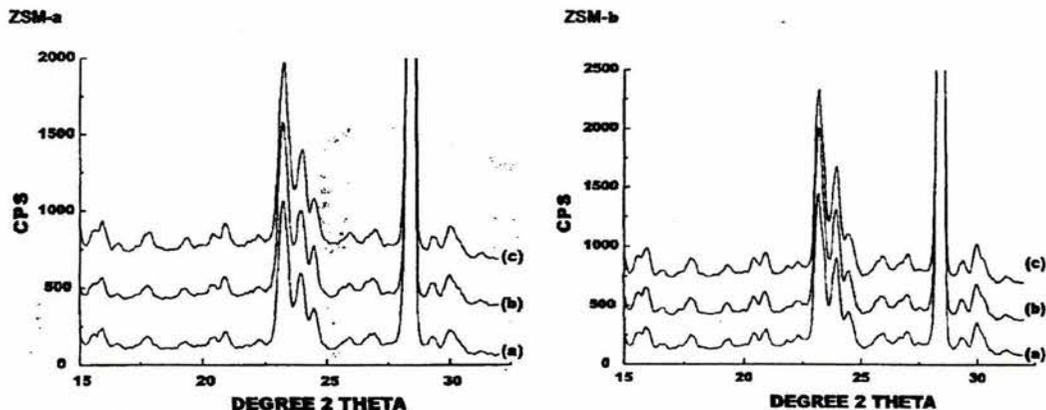


Fig. 1. X-ray diffractograms of ZSM-5a and ZSM-5b in the angular domain 2θ from 15° to 32° . (a) Starting zeolite, (b) F20 and (c) F500 or F100 samples in ZSM-5a or ZSM-5b. The strong reflection at $2\theta = 28^\circ$ is due to KCl, used for angular reference.

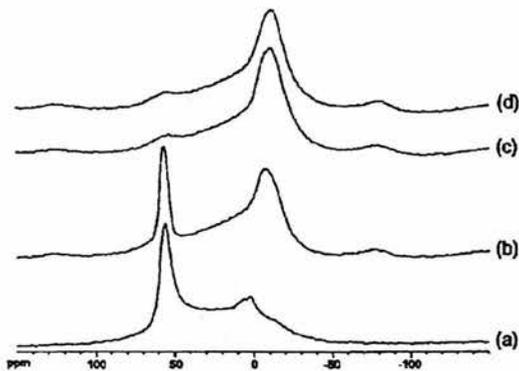


Fig. 2. High resolution ^{27}Al NMR spectra of: (a) the starting ZSM-5a, (b) the F100, (c) F300, and (d) F500 samples. The chemical shifts are referred to $\text{Al}^{3+}6\text{H}_2\text{O}$.

atoms in coordination 6, 5, and 4 (Al^{VI} , Al^{V} , Al^{IV}) with respect to oxygen. The Lewis acid sites are associated with Al^{V} and Al^{IV} . Thus with respect to intact H-ZSM-5, the commercial preparation of ZSM-5a has resulted in an increase in NFAl (corresponding to an increase of the Si/FAl ratio).

At increasing fluorine contents, FAl (Al^{IV}) is transformed into NFAl particles where it appears as Al^{VI} at resonance frequencies between +1 and -11 ppm. This process is very much the same as that observed earlier in HY, the main difference being the negligible NFAl content in the starting HY. The shift becomes more negative at higher

fluorine loading because of the formation of fluorinated NFAl, abbreviated as FI-NFAl (to avoid confusion between “fluorine” and “framework”). In F500, the residual intensity of Al^{IV} is, at the most, 12% of that in the starting material.

From the intensities of the ^{27}Al NMR resonances at 57 ppm, the absolute lattice FAl contents can be calculated from the chemical analyses, if the initial amount of FAl is known. Since the initial content in NFAl cannot be neglected, as it was in HY, it is necessary to estimate the initial FAl content from the ^{29}Si MAS NMR spectrum (not shown). This is possible only for the initial ZSM-5a, the intensity of the $^4\text{Q}(\text{Si}, 1\text{Al})$ line being already too weak in F100. The ratio $^4\text{Q}(\text{Si}, 1\text{Al})/\Sigma^4\text{Q}(\text{Si}, i\text{Al})$ being 0.129, the Si/FAl ratio is found equal to 27.1, somewhat higher than Si/Al obtained from the chemical analysis. From this ratio the initial FAl content was calculated to be $3.47 \times 10^{20}/\text{gZ}$. The Al distribution is shown in Table 2.

In the starting ZSM-5b the line attributable to the $^4\text{Q}(\text{Si}, 1\text{Al})$ is too weak to be measurable. However, in spite of a larger Si/Al ratio, the ^{27}Al MAS NMR spectrum of the starting ZSM-5b shows a negligible amount of NFAl, and the initial FAl content, before fluorination, can be set equal to the total Al from the chemical analysis.

The fluorine content of the solid increases with the F_2 pressure until almost all of the framework aluminum is extracted, (Fig. 3). The Si/FAl ratio in

Table 2
 ^{27}Al NMR analysis

Sample	FAI/FAI(init)	FAI/gZ \cdot e20	NFAI/gZ \cdot e20
ZSM-5a	0.82	3.47	0.76
+F100	0.51	2.10	2.02
+F300	0.13	0.56	3.74
+F500	0.09	0.39	3.93
ZSM-5b	1	1.80	$\cong 0$
+F20	0.63	1.12	0.67
+F100	0.14	0.26	1.61

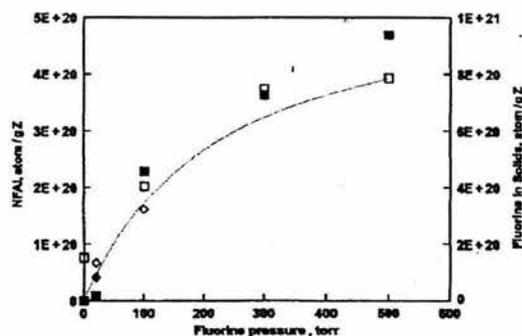


Fig. 3. (a) Variation of the fluor content in the solid with respect to the F_2 pressure, (b) linear variation of the NFAI content with the total fluorine content.

ZSM-5a F500 is 233. The curve in Fig. 3(b) flattens as this limit is approached. This fact precludes the quantitative study of ZSM-5b, the compositional variation being too limited. Becker and Kowalak [3] had already observed a quantitative relationship between the extent of fluorination and the initial Al contents in mordenite and ZSM-5.

The NFAI content is proportional to the F content, but the slope of the linear variation (2.52 F/Al^{VI}) is much higher than that reported for HY and USY [1].

3.2. Formation of SiF

The large discrepancy between the fluorine uptakes by H-ZSM-5 and HY could be explained by assuming another reaction parallel to the formation of FI-NFAI. The lattice of ZSM-5 is often considered as more robust than that of HY. The NFAI species in the dealuminated forms of both

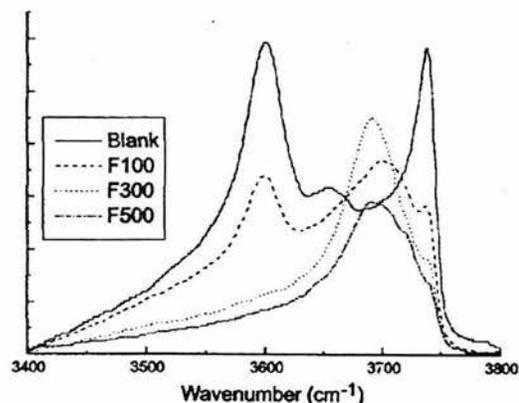


Fig. 4. Infrared spectra in the OH stretching region of: (a) the starting ZSM-5a, (b) the F100, (c) F300 and (d) F500 samples. The absorbance spectra are normalized with respect to the intensity of the second harmonic of the Si-O stretching.

sieves are not distinguishable neither by ^{27}Al NMR nor by the IR study of low temperature CO adsorption [13,14]. A possible alternative is thus to suggest a reaction between F_2 and terminal Si-OH. Such a reaction was not observed in HY [1]. The simplest way to check this hypothesis is to observe the IR spectrum in the OH stretching region (Fig. 4).

In the starting material, two main bands are observed. The broad band at $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ is attributable to the stretching of the acid OH bridging silicon to framework aluminum [15]. The narrower band at $\approx 3740\text{ cm}^{-1}$ is due to terminal SiOH [15,16]. This band may be double, the second component being at a somewhat higher frequency. The latter is not perturbed by adsorbing CO [14]. Janin et al. [16] have compared the effect of different chemical treatments on the intensity of the band at 3740 cm^{-1} in HY. It increases as the number of dislodged aluminum increases. There is an additional weak band near 3660 cm^{-1} for which there is no clear assignment.

At the onset of the reaction with F_2 , the intensities of the bands at 3600 and 3740 cm^{-1} decrease and they become unobservable in F500. Table 3 shows the evolution of the absorbance as the fluorination progresses. A new band appears at $\approx 3700\text{ cm}^{-1}$. It becomes the main spectral feature in F300 and F500.

Table 3
Deconvolution of the OH stretching region

Sample	3600	3700	3740
ZSM-5a	0.498	0.11	0.356
+F20	0.439	0.15	0.282
+F100	0.337	0.34	0.144
+F300	0.105	0.40	0.082
+F500	≈0	n.a.	≈0

Absorbance (a.u.) measured at 3600, 3700 and 3740 cm^{-1} , respectively.

Thus Fig. 4 gives an answer to the question brought about by the high consumption of fluorine with respect to the number of NFAI produced in ZSM-5a. A fraction of the fluorine reacts with the terminal SiOH.

3.3. ^{19}F NMR Results

A deeper knowledge on the nature of FI-NFAI species can be gained through ^{19}F MAS NMR spectroscopy. The observed chemical shifts, referred to C_6F_6 or CF_3Cl , as well as the relative intensities of the lines measured for the F300 and F500 samples, are listed in Table 4. The other samples do not have the complete set of lines. The spinning side bands (SSB) are at about +75 or -60 ppm.

The one-pulse spectra show a multiplicity of resonances (Figs. 5 and 6). At least seven lines can be resolved, and a broad eighth one is necessary to fit the spectrum. In the most fluorinated samples a set of four sharp lines at 10.7, 14.9, 16.1, and

18.8 ppm can be observed. Comparing the spectra of samples with increasing fluorine contents, the downfield resonances appear at higher fluorine loadings than the upfield ones. This is in line with

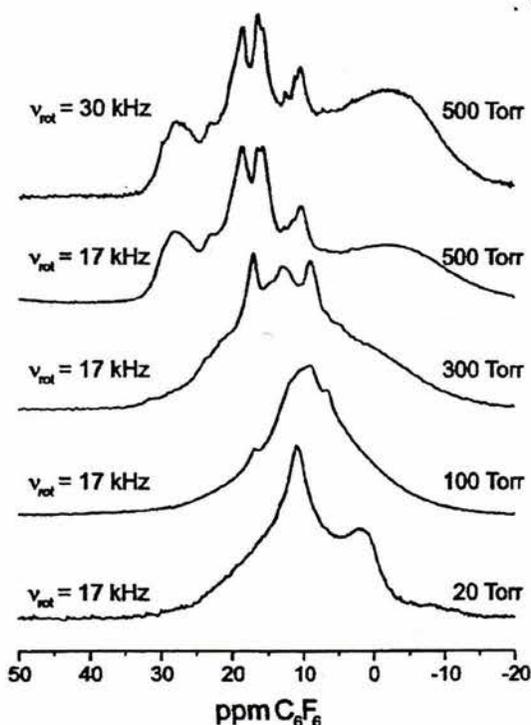


Fig. 5. High resolution one-pulse ^{19}F NMR spectra of: ZSM-5a at different fluorine loading indicated by the molecular fluorine pressure (Table 1). The shifts and normalized intensity are listed in Table 4.

Table 4
 ^{19}F NMR chemical shifts and relative intensities

Sample	ZSM-5a +F20	F100	F300 (relative intensity)	F500 (relative intensity)	ZSM-5b	F100
F content (wt.%)	0.05	1.43	2.28	2.87	0.26	2.76
F Chemical shift (ppm)						
≈0.3	*	*	*	*	*	*
10.7, (-152.3)		*		*(0.06)	*	*
14.9, (-148.1)		*	*	*		*
16.1, (-146.9)			*(0.15)	*(0.17)		*
18.8, (-144.2)			*(0.19)	*(0.18)		*
22.2, (-140.8)			*(0.3)	*(0.3)		
28.4, (-134.6)			*(0.27)	*(0.29)		*

(Shifts between parentheses: referred to CF_3Cl .)

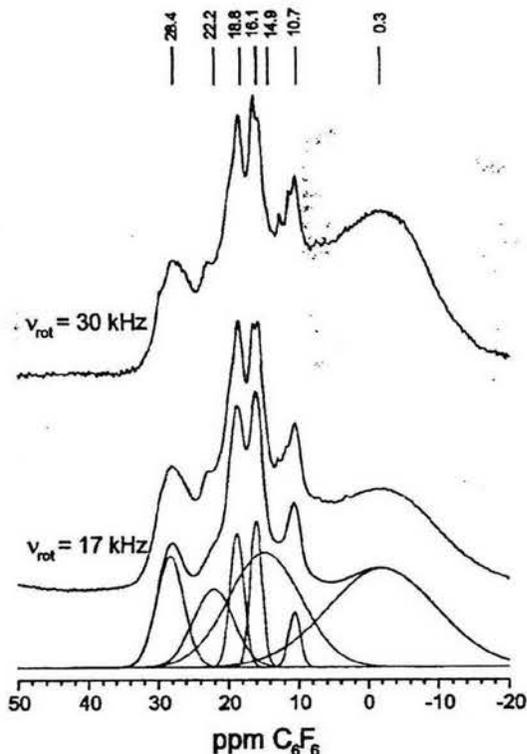


Fig. 6. Effect of increasing the spinning speed and an example of the decomposition in gaussian lines of the spectrum recorded for sample ZSM-5a, F500. The two unresolved lines at 15.9 and 16.8 ppm are modelled by a single line at 16.1 ppm.

what we observed in fluorinated HY where similar lines at 9.1, 12.8, and 17.2 ppm were assigned mobile Fl-NFAI ionic complexes $(\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{F}(\text{OH})_n\text{-H}_2\text{O}_m)^{(5-n)+}$. In addition, there are four broader lines at 0, 15, 22, and 28 ppm.

The broad bands at 0 and 15 ppm are assigned to less mobile fluorinated aluminum species, possibly non-framework fluorinated alumina. This last assignment is supported by the fact that these two broad lines are: (1) reduced by dipolar dephasing in the spin echo S_0 compared to the full one-pulse spectra (Fig. 7(a)) and (2) narrowed by increasing the spinning speed (Fig. 6). This proves that these fluorine species experience strong homonuclear coupling and must belong to non-mobile species.

To help with the assignment of the one-pulse spectra, double resonance experiments were performed to determine the connectivity of fluorine

with aluminum and silicon. The $\{^{27}\text{Al}\}^{19}\text{F}$ TRAPDOR shows that all the resonances are significantly affected by the TRAPDOR dephasing except the two downfield ones at 22.2 and 28.4

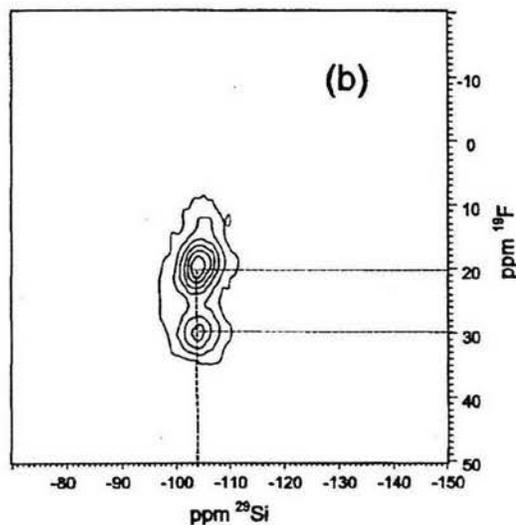
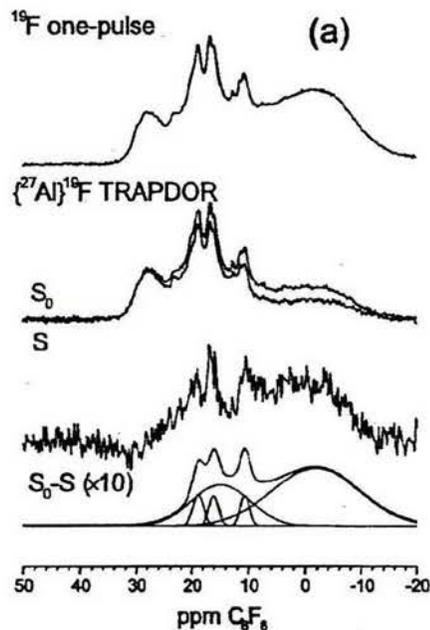


Fig. 7. (a) $\{^{27}\text{Al}\}^{19}\text{F}$ TRAPDOR spectra on ZSM-5a F500. The difference spectrum reveals the ^{19}F resonance coupled to ^{27}Al . (b) $\{^{19}\text{F}\}^{29}\text{Si}$ HETCOR spectrum on ZSM-5a F500. The correlations reveal the ^{19}F resonance coupled to ^{29}Si .

ppm (Fig. 7(a)). The lines at 0.3, 10.7, 14.9, 15.9, 16.8, and 18.8 ppm must therefore be assigned to fluorine sites experiencing a strong dipolar coupling with aluminum. The sharp ones (10.7, 15.9, 16.8, and 18.8 ppm) are assigned to FI-NFAI ionic complexes by analogy to our observations in HY. They are similar to the fluoro-aluminum complexes in solution and adsorbed by zeolites, studied by Sur and Bryant [17].

The two resonances at 22.2 and 28.4 ppm not affected by TRAPDOR dephasing with aluminum must be related to the two lines at 20 ± 2.5 and 30 ± 2.5 ppm correlated to the ^{29}Si signal at -104 ppm in the HETCOR experiment (Fig. 7(b)). They must be assigned to fluorine bound to framework silicon.

These lines, probably due to non-mobile fluorinated species have not been noted in fluorinated HY. Their intensities are not measurable in F20 and barely visible in F100. They could be due to terminal Si-F groups generated by the reaction of terminal Si-OH groups with F_2 . They would not be visible in fluorinated HY simply because the number of these groups is too small. This hypothesis can be checked by comparing the number of fluorine atoms consumed in this reaction with the decrease of the 3740 cm^{-1} band intensity. This will be done in the discussion.

In $(\text{AlF}_n)^{(3-n)+}$ complexes in solution [17–19], the ^{19}F resonance shifts upfield as n decreases. The

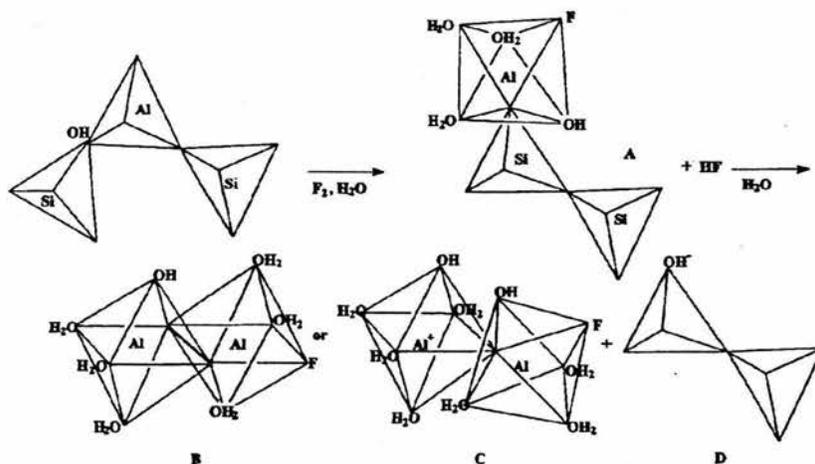
“neutral” complex in the work by Sur and Bryant [17] has a shift of 8.6 ppm, with respect to C_6F_6 . The multiplicity of the lines between 10 and 19 ppm would account for complexes with variable OH contents.

In fluorinated aluminas, d’Espinose and co-workers [20] have observed broad but resolved lines at -10 , 9, 20, and 33 ppm that they assigned to partially hydrated AlF_3 , and to $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_5\text{F})$, $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{F}_2)$ and $(\text{Al}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{F}_3)$ environments. The chemical shifts scale with the increasing deshielding.

The resonance frequency of the silicon bound to the fluorine is at -104 ppm, in contrast with that of $^3\text{Q}(\text{SiOH})$ at ≈ -100 ppm.

4. Discussion

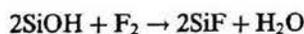
Before discussing the quantitative aspect, a possible reaction mechanism will be sketched. The thermodynamic justification of what follows is based on the bond strengths in diatomic molecules as explained earlier [1]. It seems probable that the first step in H-ZMS-5 as well as in HY, is the reaction of molecular fluorine with the acid center leading to the formation of HF and of non-framework fluorinated species weakly attached to the lattice (A). Le Van Mao et al. [21] have also sustained this assumption.



Upon hydrolysis by atmospheric moisture, this surface species would become mobile and dimerization would become possible. Hydration and dimerization could yield a neutral complex such as (B) or an ionic complex such as (C) with OH⁻ counter anions. D is the residual silica backbone of the dealuminated zeolite.

If the residual water content after pretreatment in the reactor at 200 °C were of the order of 0.1 wt.%, the initial step would be possible. Of course, after contact with the atmosphere, there is plenty of water to activate dimerization and the formation of ionic complexes.

In parallel with dealumination, F would react with terminal silanols especially abundant in H-ZSM-5 with relatively high Si/Al ratios.



Thus, in the first approximation, we will assume that the amount of fluorine in the solids, Table 1, is the sum of two contributions:

Total fluorine content =

$$a\text{FI-NFAl} + b(\text{Abs.init.}3740 \text{ cm}^{-1} - \text{Abs.}3740 \text{ cm}^{-1}) \quad (2)$$

Eq. (2) is valid under the conditions that the stoichiometry of the FI-NFAl complex is constant and that one SiF replaces one terminal SiOH. This was not checked by NMR but excellent linear correlations ($R^2 > 0.96$) between the total fluorine content and NFAl (Fig. 2(b)) and the IR absorbance at 3740 cm⁻¹ are observed. Eq. (2) is therefore compatible with the experimental results. With this established, it becomes possible to approximate the coefficients a and b in Eq. (2) using the distinction between the fluorine in FI-NFAl and in SiF.

From the relative intensities of ¹⁹F NMR lines at 10.7, 14.9, 16.1, and 18.8 ppm on the one hand, and those at 22.2 and 28.4 ppm on the other, the ratio (fluorine in FI-NFAl /total fluorine) is estimated. For the F300 and F500, it is 0.7 ± 0.01 . Consequently, the averaged coefficient a in Eq. (2) is 0.9 ± 0.09 fluorine per NFAl. In HY and USY, it was about 0.56 ± 0.05 fluorine per NFAl.

On this basis, it is now possible to proceed in the analysis of other experimental data. The ab-

sorbance of the bridging OH stretching vibration at 3600 cm⁻¹ should be a linear function of the content in framework aluminum. This is shown to be the case in Fig. 8(a). The slope of this

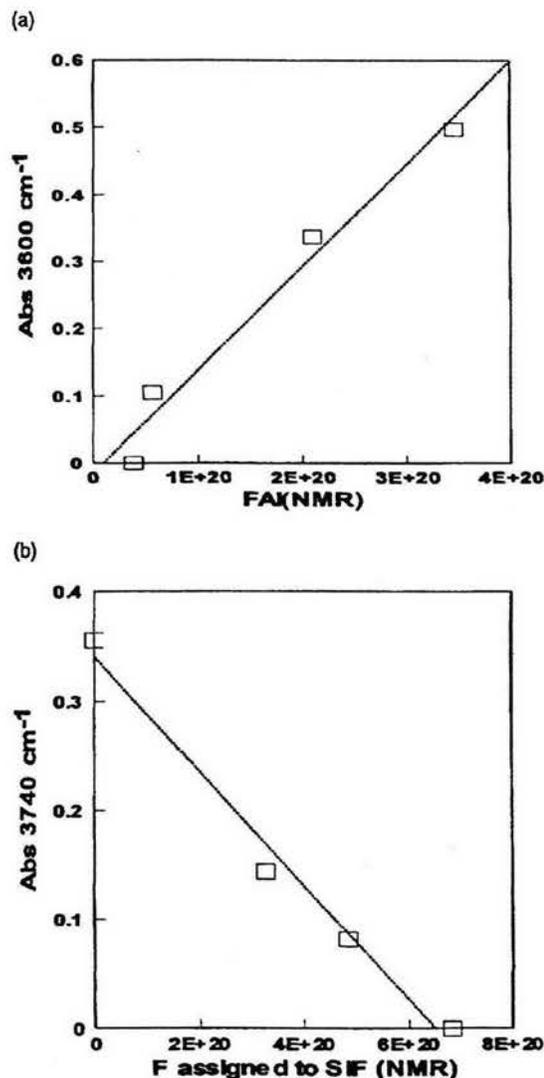


Fig. 8. (a) Linear relationship between the framework aluminum content, FAI, obtained from ²⁷Al NMR, and the absorbance of the bridging OH at 3600 cm⁻¹. (b) Linear relationship between the absorbance of the OH at 3740 cm⁻¹ assigned to the terminal SiOH group and the fluorine content attributed to SiF and obtained from the ¹⁹F NMR.

regression is an interesting parameter since it is the specific absorbance of the bridging OH. If we extend this value to the OH at the origin of the broad stretching band at 3700 cm^{-1} , we may check the validity of the assignment of this band to the non-framework aluminum. Here the slope of the regression, namely 0.55 ± 0.13 , represents the number of OH/NFAI. The regression ($R^2 \pm 0.91$) is not very good as expected from the poor spectral resolution. The average number of OH per NFAI is thus in the order of the average number of fluorine per NFAI. HF, probably formed by reacting OH with F in the coordination shell, must be the carrier for the removal of fluorine observed at high temperature.

In a similar way, from the regression between the absorbance at 3740 cm^{-1} and the number of fluorine forming SiF, that is, the b coefficient in Eq. (2), one may calculate the number of terminal SiOH in ZSM-5a. This number, (Table 5) is surprisingly high. It is an indication of the severity of the ZSM-5a preparation procedure, in agreement also with the noticeable NFAI initial content.

From the quantitative analysis of the experimental data, it is also possible to estimate the chemical shift of the octahedral Al in the fluorinated solids. As observed in Fig. 2, the corresponding broad line shifts from 2 to -11 ppm , from the ZSM-5a sample to the F500 sample. Since the number of FI-NFAI complexes is known as well as the average number of fluorine in the complexes, we can calculate the relative number of Al-F bond and the number of Al not bound to fluorine. We will call Al-O the latter. By assigning

Table 5
Approximate composition of the fluorinated NFAI and of the silica surfaces

Sample	OH on NFAI	F on NFAI	SiF	SiOH
ZSM-5a	1.0	0	0	6.1
+F20	n.a.	n.a.	n.a.	4.8
+F100	2.2	1.9	2.7	2.5
+F300	2.6	3.0	4.25	1.4
+F500	n.a.	3.9	5.5	≈ 0

The specific absorbance of the hydroxyl bound to NFAI is assumed to be the same as that of the acidic bridging OH. Data in 10^{20} at./gZ .

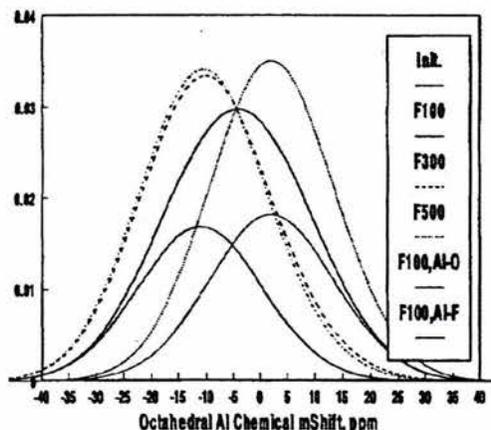


Fig. 9. Distribution of the populations among the Al^{VI} chemical shift in ZSM-5a at increasing fluorine contents. For the F100 sample the two-gaussian distributions centered on 2 ppm (Al-O) and on -11 ppm (Al-F) are shown (see text).

a specific chemical shift to each of these species, the weighted average of the chemical shifts can be calculated from the sum of two normalized gaussian distributions, as shown in Fig. 9 for the F100 sample. A satisfactory agreement with the experimental shifts was achieved using a half-width of 7 ppm and shifts -11 and $+2\text{ ppm}$ for Al-F and Al-O, respectively.

5. Thermal stability

The coordination shell of the FI-NFAI complexes formed in HY by fluorination at ambient temperature decomposes above $500\text{ }^\circ\text{C}$, and the gaseous decomposition product contains AlFO, identified by an IR band at 1150 cm^{-1} appearing at about $600\text{ }^\circ\text{C}$ [22]. At higher temperature, $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$, another band at 1027 cm^{-1} shows the presence of Si-F. This is indeed the Si-F stretching frequency in SiF_4 [22].

A similar experiment was performed with ZSM-5a, F300. The TPD trace is shown in Fig. 10. No band at 1150 cm^{-1} , indicative of AlFO, was observed. From 500 to $700\text{ }^\circ\text{C}$, the band at 1027 cm^{-1} became more intense. The negative result for AlFO may be partially due to the lower abundance

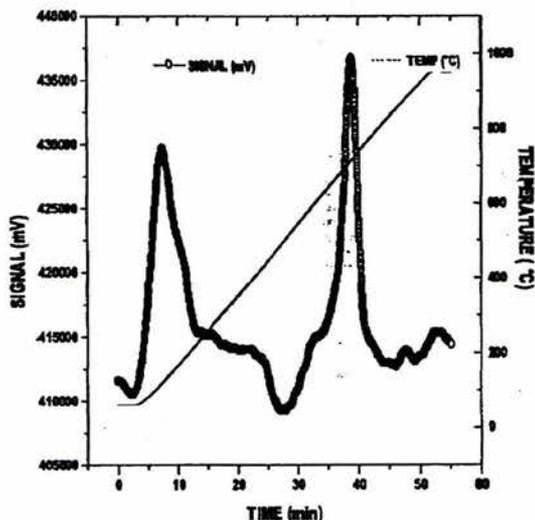


Fig. 10. TPD trace obtained for F500 in a He flow (30 ml min^{-1}) mixed with NH_3 (30 ml min^{-1}). The burst of SiF_4 is observed at 700°C , that is 200°C below the temperature reported for in HY [1].

of FI-NFAI complexes in ZSM-5a than in HY (about half as much). The important result is that SiF_4 appears in gas phase at about 200°C lower than in the decomposition of fluorinated HY. This effect is predictable because of the abundance of SiF groups in fluorinated ZSM-5a. It is easy to calculate that there is about 1.4 as much fluorine bound to Si than to NFAI.

6. Conclusions

As in the study of HY, the first conclusion is that the fluorination of H-ZSM-5 by molecular F_2 at room temperature results in an extensive dealumination of the framework. It is a fast reaction that goes to completion within less than 10 min at room temperature. The diffusion coefficient of the framework aluminum through the internal surface of the zeolite ($\approx 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) is larger than $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, that is, a value in the order of that measured for gaseous CH_4 in H-ZSM-5 [23].

The average atomic composition of the FI-NFAI complexes in ZSM-5a is 0.9 F per NFAI,

somewhat higher than that observed in USY fluorinated by impregnation with ammonium fluoride or in HY exposed to molecular fluorine.

A common characteristic of the dealumination carried on with molecular fluorine in these two sieves at room temperature is that the structures are not affected. Whereas in HY and USY the essential part of the fluorine is located on the FI-NFAI species, in ZSM-5a there is an almost equal repartition of fluorine between the complex and the SiF terminal groups resulting from the fluorination of terminal SiOH.

The study of IR spectra recorded at increasing fluorination permits the assignment of the broad band at 3700 cm^{-1} to OH in the FI-NFAI complex.

Acknowledgements

Professor J. Emery (Université du Maine, Le Mans, France) is thanked for his help with the TRAPDOR experiments. We thank also Dr. K. Sazama for language corrections and the referees for their pertinent remarks.

References

- [1] N.A. Sanchez, J.M. Saniger, J.B. d'Espinose de la Cailleric, A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *J. Catal.* 201 (2001) 80.
- [2] B.M. Lok, F.P. Gorstema, C.A. Messina, H. Rastelli, T.P.J. Izod, *ACS Symp. Series* 218 (1983) 41.
- [3] K.A. Becker, S.J. Kowalak, in: J. Klinowski, P.J. Barie (Eds.), *Recent Advances in Zeolite Science*, Elsevier, New York, 1989, p. 124.
- [4] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, *J. Catal.* 103 (18) (1987) 399.
- [5] A.G. Panov, V. Gruver, J.J. Fripiat, *J. Catal.* 168 (1997) 321.
- [6] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, in: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, San Diego, 1994, p. 223.
- [7] C. Grey, A.J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8232–8242.
- [8] We would like to thank Quim. Rufino Lozano of the Instituto de Geología, for X-ray fluorescence analyses and M. en C. Leticia Baños of the Instituto de Materiales of the Universidad Nacional Autónoma de México, for X-ray diffraction.
- [9] J.B. Bodkin, *Analyst* 102 (1215) (1976) 409–413.
- [10] H. van Koningsveld, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites* 10 (1990) 235.

- [11] Y. Hong, J.J. Fripiat, *Micropor. Mater.* 4 (1995) 323.
- [12] A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *Magn. Reson. Chem.* 37 (1999) 118.
- [13] D. Coster, A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6201;
A.L. Blumenfeld, D. Coster, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15181.
- [14] V. Gruver, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8549.
- [15] V.A. Maroni, K.A. Martin, S.A. Johnson, *Perspectives in Molecular Sieve Science*, in: W.H. Flank, T.E. Whyte Jr. (Eds.), ACS Symposium Series, 368, 1988, p. 85.
- [16] A. Janin, J.C. Lavalley, A. Macedo, A. Raatz, W.H. Flank, T.E. Whyte Jr., in: *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ACS Symposium Series, vol. 368, 1988, p. 117.
- [17] S.K. Sur, R.G. Bryant, *Zeolites* 16 (1996) 118.
- [18] E.J. Martinez, J.-L. Girardet, C. Morat, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 706.
- [19] E.W. Hansen, Ø.B. Vistad, D.E. Akporiaye, K.P. Lillerud, R. Wendelbo, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 2540.
- [20] L. Fisher, V. Harle, S. Kasztelan, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 16 (2000) 85.
- [21] R. Le Van Mao, T.S. Le, M. Fairbairn, A. Muntasar, S. Xiao, G. Denes, *Appl. Cat. A: General* 185 (1999) 41.
- [22] NIST, Standard Reference Data Program. CAS Registry Number: 13596-12-8. NIST, Standard Reference Data Program. CAS Registry Number: 7783-61-1.
- [23] W. Heink, J. Karger, H. Pfeifer, F. Stallmach, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2175.