

ZEOLITAS EN CATALISIS

Galina Shevtsova de Vargas*

INTRODUCCION

Las zeolitas representan una de las clases de los tamices moleculares que debido a sus propiedades interesantes y únicas se hicieron útiles en el intercambio iónico, así como adsorbentes y catalizadores.

Por su naturaleza son alumosilicatos cristalinos, microporosos cuyas cavidades atrapan a los iones y moléculas de agua que pueden intercambiarse por otros iones. Están constituidos por módulos TO_4 tetraédricos, unidos con sus ángulos a través de los átomos de oxígeno. En las zeolitas naturales los átomos de Al y Si ocupan los centros de los tetraedros (átomos T).

Se conocen cerca de 30 zeolitas naturales de las cuales sólo 8 son explotados comercialmente [1].

Se cree que son minerales detríticos, originados por los desechos volcánicos o formaciones de magma profundas y expuestas a la erupción.

El nombre zeolita, es decir, piedra espumosa, se refiere a la efervescencia que se pone de manifiesto por algunos de estos minerales en presencia de agua. Esto se debe a sus propiedades de tamices moleculares. Su historia se remonta

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dep. de Ciencias Secc. Química.

al año 1785 cuando fueron descubiertos en Suecia, pero no entraron en uso hasta los años 20 del presente siglo.

La mayoría de las zeolitas de uso técnico son sintéticas debido a las exigencias de alta pureza y composición controlada. Se preparan mediante cristalización a partir de los geles de la sílica, usando aditivos apropiados para su cristalización controlada. El aspecto clave en la preparación de una zeolita es la introducción de un ion huésped, orgánico o inorgánico, que luego puede ser intercambiado o eliminado por el tratamiento térmico.

Las zeolitas exhiben propiedades de tamices moleculares dado que sus poros y canales de tamaño variado pueden ser llenados con las moléculas huéspedes, cuyos tamaños son más pequeños que los de los poros.

La noción de tamiz molecular fue introducido por Mac Bain en 1932. Desde entonces los estudios en zeolitas fueron dirigidos a desarrollar su aplicación militar para la adsorción y separación de los gases en la época de guerra. En la postguerra se desarrolló su aplicación industrial para la separación de las mezclas gaseosas, el secado de los gases y líquidos, separación de los derivados de azufre del petróleo, etc. Las zeolitas fueron aplicadas en la descontaminación de las áreas cubiertas con los residuos radioactivos en el desastre de Chernobyl.

A partir de 1960 las zeolitas comienzan a ser aplicadas en calidad de catalizadores [2]. Anteriormente, los alumosilicatos naturales y el alúmina fueron los catalizadores heterogéneos ácidos mas comunes. La distribución de los poros por el tamaño en estos materiales es muy amplia, con los diámetros que varían entre 10 - 100Å . En cambio, las zeolitas tienen diámetros de los poros inferiores a 10 Å , conmensurables con el tamaño molecular, y lo que es más importante, los poros son de un tamaño uniforme. Estas características las hacen muy selectivas en catálisis.

Además, las zeolitas tienen dos propiedades de sumo interés para la catálisis heterogénea, basadas en la presencia de los iones que pueden ser intercambiados permitiendo:

- la introducción de los cationes catalíticos.
- la sustitución por los H^+ mediante el intercambio con los iones NH_4^+ , con la posterior desamoniación térmica, o mediante el lavado con ácidos minerales, dando por resultado las superficies con alta acidez.

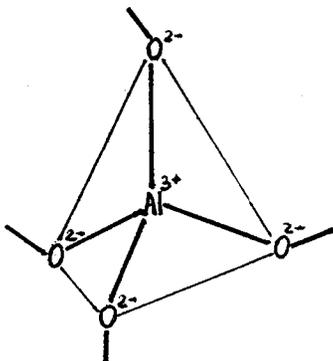
Las perspectivas prometedoras en la modificación química de las zeolitas son [3] :

- La sustitución isomórfica de los elementos del armazón (el Si o Al por P, por ejemplo)
- La incorporación de los clusters metálicos y los entes obstaculizadores de los poros.

ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS Y LOS CENTROS CATALITICOS

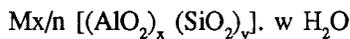
Las zeolitas, que son los alumosilicatos cristalinos, tienen una red covalente en la que los tetraedros AlO_4 están rodeados con los tetraedros SiO_4 . Estos tetraedros tienen ángulos comunes y están acomodados de tal manera que forman las cavidades y los canales rectos y cruzados, cuyas dimensiones se hallan en el rango 3 -10 Å.

La red cristalina de las zeolitas está cargada negativamente dado que el tetraedro AlO_4 tiene una carga negativa y según Pauling a cada O^{2-} le corresponde una carga -0,25 [4].



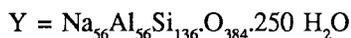
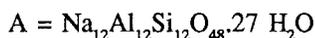
El exceso de la carga negativa que se introduce al armazón con cada catión Al^{3+} en los alumosilicatos naturales se compensa con los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , atrapados en los espacios intracristalinos (cavidades, poros y canales), y en los alumosilicatos sintéticos puede tenerse una amplia gama de los cationes metálicos compensadores de la carga, dado que ambas clases de alumosilicatos intercambian los cationes M^+ y M^{2+} mediante el tratamiento con las soluciones de las sales.

La composición de una zeolita se puede expresar como [5]:

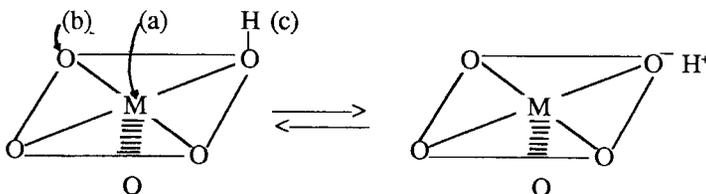


donde: M es un catión de valencia n
 w es el número de moléculas de agua
 y/x es la relación atómica de Si/Al la cual
 es ≥ 1 y depende de la estructura.

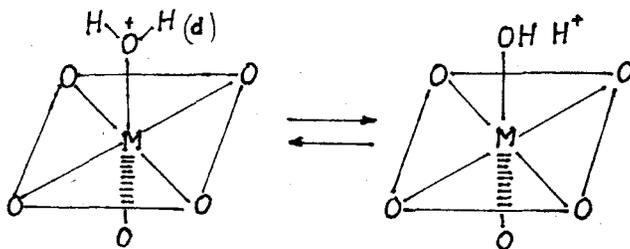
Así, las formas sódicas de las zeolitas artificiales de los tipos A, X e Y tienen respectivamente la composición siguiente:



Los razonamientos químicos y estructurales muestran que en la superficie de muchos sólidos, incluyendo las zeolitas, deben haber centros activos ácidos y básicos [6]. Los cationes exteriores insaturados coordinativamente son los centros ácidos de Lewis (a) y los aniones exteriores los centros básicos de Lewis (b). Además, los aniones que contienen el hidrógeno, pueden disociar con la formación de protones y, entonces se generan los centros ácidos de Brönsted (c):



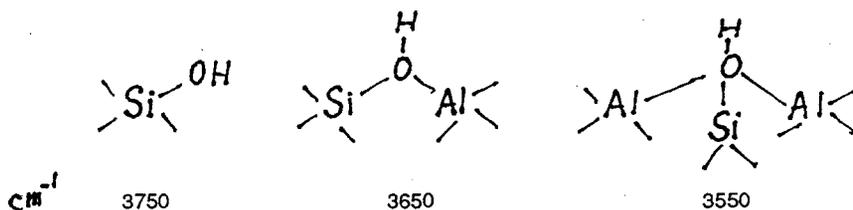
El agua enlazada coordinativamente al centro ácido de Lewis puede disociar creándose un nuevo centro ácido de Brönsted (d):



La presencia de los centros ácidos de Brönsted y Lewis en zeolitas ha sido comprobada mediante el estudio de los espectros del NH_3 adsorbido [7]. Se observaron ambas especies, NH_3 y LNH_3 (el amoniaco enlazado coordinativamente). Asimismo, el uso de la piridina en calidad de sonda molecular para el estudio de los centros de acidez de las zeolitas indicó ambos centros [8]. Las bandas de absorción a 1445 y 1600 cm^{-1} en el infrarrojo corresponden a las moléculas de la piridina adsorbidas en los centros de Lewis, las bandas a 1550 y 1620 cm^{-1} son causadas por la absorción de la piridina en los centros de Brönsted y la banda intensa a 1490 cm^{-1} corresponde a ambos centros (L + B).

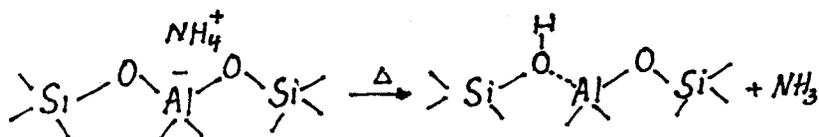
Los centros ácidos de Lewis pueden ser debidos a la presencia de Al^{3+} extraarmazónico, es decir, el aluminio atrapado en las cavidades. Los centros ácidos de Brönsted se deben a los grupos OH.

Así, en las zeolitas Y (forma H) se hallaron los OH de 3 tipos, cuya naturaleza ha sido determinada en base de los espectros IR [9]:



El problema de determinación de la relación entre la naturaleza de los grupos OH de las zeolitas, su estructura y reactividad ha surgido simultáneamente con el descubrimiento de la actividad catalítica. Al tiempo presente se han logrado ciertos avances.

Por ejemplo, en la zeolita ZSM-5, una zeolita sintética, introducida por Mobil, del grupo de los pentasilos, llamados así por los elementos pentagonales en su estructura, los centros ácidos de Brønsted representan los OH de puente que se generan en la etapa de desamoniación de la forma NH_4^+ de zeolita [10]:



y estos centros son responsables por la actividad catalítica en el craqueo de los hidrocarburos, la conversión de los alcoholes de bajo peso molecular a los hidrocarburos de la gasolina [11] y otros procesos industriales.

SINTESIS DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas sintéticas se preparan mediante la cristalización de los geles o soles de la sílica en medio alcalino, en presencia de una sal de aluminio (o en ausencia) y los iones y solventes orgánicos.

Por ejemplo, la composición molar típica de la mezcla en la síntesis del ZSM-5 [10] fue:

21-36 SiO_2 : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 8,5-10,5 NaOH : 57-72 $\text{TPA}(\text{OH})$: 10-11 NH_4OH : 2600-3300 H_2O : 425-533 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, donde TPA = tetrapropilamonio, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ = glicerol. La cristalización se llevó a cabo a 200°C durante 5-6 días en un autoclave equipado con agitador.

Se cree que la síntesis se desarrolla según la secuencia siguiente[12]: durante la agitación el gel de la sílica se disuelve para producir los silicatos monoméricos y oligoméricos. Los silicatos disueltos reaccionan con los aniones aluminato para formar un gel alumosilicato. Durante la síntesis la mayor parte de aluminio se une al gel, mientras que el exceso de silicio permanece en solución como aniones silicato. El gel alumosilicato se disuelve lentamente liberando en la solución los aniones alumosilicato, los que reaccionan lentamente para formar la zeolita.

Bell y colaboradores del Lawrence Berkeley Laboratory [12] han encontrado evidencias de que la formación de los núcleos y el crecimiento de las zeolitas ocurre a través de varias estructuras intermedias consideradas como precursores en la formación de la estructura zeolítica final.

Mediante RMN-²⁹ Si de alta resolución fueron identificadas las estructuras precursoras tales como monómero, dímero, trímeros lineales y cíclicos y los aniones doblemente tri-, tetra-, penta- y hexacíclicos que son los bloques secundarios en la construcción de una zeolita. Fig. 1.

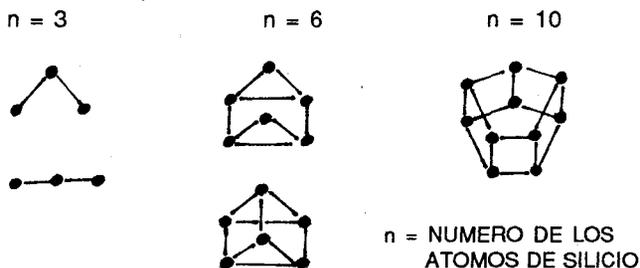


Fig. 1: Estructuras de algunos precursores de las zeolitas sintéticas.

El control de la estructura se logra mediante manipulación del medio sintético que implica los iones tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil- y tetrabutilamonio como aditivos y el metanol, el dimetilsulfóxido u otros solventes.

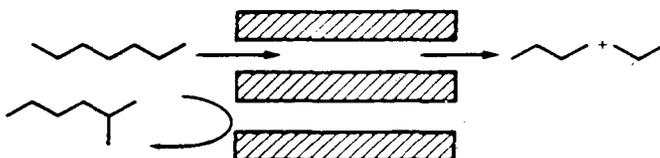
Se continúa trabajando en el desarrollo de la comprensión fundamental de la síntesis de las zeolitas.

En la síntesis de las zeolitas no es imprescindible disponer de los geles comerciales de la sílica ni de equipos sofisticados, como lo muestra una reciente síntesis de compuestos cristalinos de naturaleza zeolítica a partir de la ceniza de carbón [5]. La ceniza constituida de los óxidos de silicio y aluminio en un 80% ha sido tratada con soluciones de NaOH 4-13N con posterior cristalización a 100° C durante uno o dos días, obteniendo productos zeolíticos con la fase cristalina del tipo faujasita, hidroxisodalita y otros, con alta capacidad de absorción y gran área de superficie.

SELECTIVIDAD DE LA ACCION CATALITICA EN LA TRANSFORMACION DE LOS HIDROCARBUROS

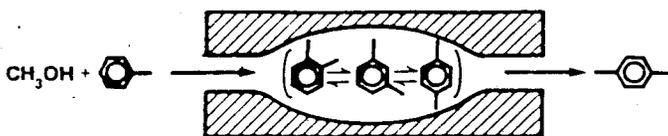
La actividad de la conversión de los hidrocarburos catalizada por ácido está basada en el número y la fuerza de los centros ácidos, principalmente, de Brönsted. La mayoría de estos centros catalíticos se encuentra en la superficie interna muy extensa de las cavidades y canales. La arquitectura de los poros es un factor importante en catálisis, pues la selectividad de la zeolita como catalizador está determinada por la influencia geométrica sobre la difusión de las moléculas a través de los poros de la zeolita. Si los últimos son pequeños, el destino de las moléculas reaccionantes y la probabilidad de la formación de los productos están gobernados por la dimensión y las conformaciones moleculares. Sólo pueden entrar a los poros, alcanzar a los centros catalíticos y reaccionar allí, las moléculas suficientemente pequeñas de los reactantes, con dimensiones inferiores al tamaño crítico.

Se trata del control de la selectividad por la forma geométrica del reactante (reactant shape selectivity). Esto puede tomar importancia, por ejemplo, en el craqueo catalítico de una mezcla de parafinas [1].



Sólo una parafina normal puede colarse dentro del poro y reaccionar allí. Una isoparafina tiene un tamaño mayor y no penetra dentro de los poros.

En el caso de que sea limitada la salida de la molécula del producto fuera del poro, se tiene el control de la selectividad por el producto. Por ejemplo, en la alquilación del tolueno con el metanol, sólo las moléculas del p-xileno pueden difundirse fuera del poro:



La consecución del equilibrio entre los xilenos isoméricos permite la conversión de los o- y m-xilenos al p-xileno menos impedido para difundir. La reacción es muy selectiva en producción del p-xileno, alcanzando el 97% de rendimiento cuando se usa la ZSM-5, modificada mediante el tratamiento con el H_3PO_4 acuoso, lo que se supuso, reduce la apertura de los poros y dimensiones de los canales, permitiendo a las moléculas del p-xileno más compactas difundir fuera del catalizador [13,14].

Es difícil sobreestimar la importancia de estos resultados para el desarrollo de los procesos catalíticos para la producción de los hidrocarburos aromáticos p-sustituídos, que son la materia prima en la industria petroquímica.

Así, por ejemplo, el p-xileno se oxida al ácido tereftálico, que es un componente principal de las fibras poliéster y que actualmente se produce mediante un costoso proceso de isomerización de los hidrocarburos aromáticos C_8 , a una mezcla en equilibrio de los xilenos isoméricos, la separación del p-xileno y el reciclaje de la mezcla de m- y o-xilenos.

En ciertos casos parecen operar ambos tipos de selectividad, tanto por el reactante como por el producto (Tabla I).

Tabla 1. Comparación del craqueo de n-hexano y 3- metilpentano a 500° C [15].

Catalizador	3-Metilpentano Conversión, %	n-Hexano	
		Conversión %	i-C ₄ /n-C ₄
Alumosilicato amorfo	28	12,2	1,4
Linde Ca-A *	< 1	9,2	< 0,05

* zeolita sintética tipo A.

Sobre el catalizador alumosilicato amorfo se craquean ambos hidrocarburos, aunque el n-hexano lo hace más lentamente en comparación con el 3-metilpentano. Esto se explica en base al mecanismo de craqueo de las parafinas, que implica los intermedios carbocatiónicos (16). El n-hexano sólo puede formar los iones carbonio secundarios, mientras que el 3-metilpentano produce los iones carbonio terciarios, más estables. Debido a ello, las isoparafinas se craquean más rápidamente que las n- parafinas.

Sin embargo, este orden es inverso en el caso de la catálisis selectiva por la forma geométrica, y las parafinas normales reaccionan más rápidamente que las ramificadas. Así, sobre la zeolita Ca-A, el 3-metilpentano no reacciona (no puede penetrar en los poros), mientras que el n-hexano reacciona bastante bien.

Por otro lado, la selectividad por el producto está mostrada como la razón i-butano/n-butano. Sobre el alumosilicato esta razón es alta, 1,4. Sin embargo, no se forma prácticamente el isobutano sobre la Ca-A, cuyos poros tienen un diámetro < 5Å , mientras que el diámetro cinético del i-C₄H₁₀ mide 5Å . Desde luego, en el proceso del craqueo del n-hexano el isobutano se forma (debido a la isomerización del ion carbonio inicialmente formado), sin embargo, él debe isomerizarse primero al n-butano antes de que pueda difundirse fuera del poro.

Un ejemplo de la selectividad extraordinaria lo representan la erionita y la gmelinita que discriminan entre las n- e isoparafinas [1] (Tabla 2).

Tabla 2. Craqueo selectivo de los hidrocarburos C₆ sobre la gmelinita y la erionita.

		n-Hexano	2-Metilpentano
Gmelinita	Conversión, (%)	47	0-0,7
	Temperatura (° C)	370	320-540
Erionita	Conversión, (%)	52	1
	Temperatura, (° C)	320	430

En condiciones normales sobre un catalizador no selectivo, el craqueo de n-hexano debería ser mucho más lento que de 2- metilpentano. Sin embargo, en presencia de las zeolitas utilizadas, el 2-metilpentano prácticamente no reacciona. Observamos que la conversión de 2-metilpentano sólo llega a 1% y a una temperatura mucho más alta que la que se necesita para que la conversión del n-hexano llegue a 52%. Dicho de otro modo, el 2-metilpentano reacciona 50 veces más lentamente que el n-hexano aunque la temperatura sea 110° más baja para el último.

En la actualidad, los trabajos en el campo de la catálisis mediante las zeolitas están encaminados hacia la obtención de los catalizadores altamente selectivos mediante la modificación estructural de los poros.

Así, la forma-H de la mordenita ha sido tratada con el disilano que, como ha sido establecido previamente, se quimisorbe en el rango de 373-473K preferentemente en la superficie externa obstaculizando la entrada a los poros [3]. De esta manera la superficie externa ya no exhibía propiedades catalíticas y consecuentemente, la zeolita modificada resultó ser un catalizador selectivo por la forma, lo que demostraron los experimentos de craqueo de n-hexano y 2,2-dimetilbutano, Fig. 2, 3

Se puede observar que la conversión de 2,2-dimetilbutano, por ejemplo, a 0,11 mmol de disilano por gramo de la zeolita, decrece fuertemente a un 20%, mientras que se obtiene el 90% de conversión para el n-hexano. La inhibición de craqueo con el incremento del grado de disilanicación se atribuye al efecto de la reducción del tamaño de los poros de la zeolita disilanada, que a su vez afecta la capacidad de difusión del reactante más ramificado (el 2,2-dimetilbutano) dentro de los canales de la zeolita.

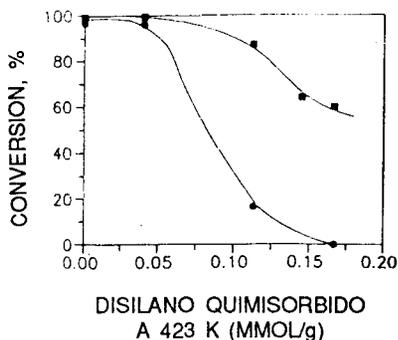


Fig.2 Selectividad por la forma del reactante en la mordenita disilanada.

- n-hexano
- 2,2-dimetilbutano

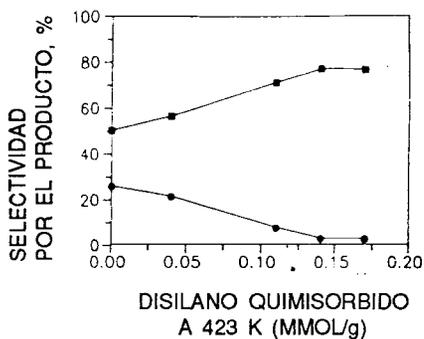


Fig.3 Selectividad por la forma del producto en el craqueo de n-hexano sobre la mordenita disilanada.

- propano

Además de la selectividad por el reactante, el catalizador mostró la selectividad considerable por el producto, que se puede observar en la Fig. 3, por la producción muy baja del isobutano.

La extraordinaria capacidad de las zeolitas de seleccionar las moléculas por su forma y tamaño y de modo que estas últimas pueden penetrar dentro del microrreactor (el poro) y/o abandonarlo y de esta manera conducir a la formación selectiva de los productos objetivos, ha inspirado en Derouane una idea brillante de control de tráfico molecular [1].

Este es un tipo de la selectividad por la forma, que podría tener lugar en aquellas zeolitas que tienen dos o más tipos de poros cruzados. Se supone que las moléculas del reactante pueden entrar a la matriz del catalizador a través de uno de los poros, mientras que el producto saldría por el otro.

Sin embargo, esto es sólo una hipótesis difícil de comprobar por ahora.

En paralelo con el estudio experimental del efecto de la estructura zeolítica a la catálisis y adsorción, se desarrollan los métodos teóricos para la predicción del comportamiento de las zeolitas, lo que facilita la selección y optimización de las zeolitas para un propósito dado.

Una aproximación atractiva a esta meta es el uso de la simulación computarizada basada en la descripción atomística de las interacciones sorbato-zeolita. Los resultados de los cálculos mostraron que los lugares donde reside la molécula sorbida dependen de su forma [17]; así, los alcanos lineales se adsorben preferentemente en los canales rectos, mientras que los alcanos ramificados lo hacen en las intersecciones de los canales.

REFERENCIAS

1. Laszlo P. (1987) **Preparative Chemistry using Supported Reagents**, Ed. Academic Press, INC.
2. Weisz P, Frilette V. (1960) *J. Phys. Chem.* **64**, 328.
3. Yan Y., Vansant E. (1990) *J. Phys. Chem.* **94**, 2582.
4. Pauling L. (1940) **The Nature of the Chemical Bond.**, Ed. Cornell University Press, N.Y.
5. Mondragon F., Rincon F., Sierra L., Escobar J., Ramirez J., Fernandez J. (1991) *Química, Actualidad y Futuro. Ed. Univ. de Antioquia, Medellín, Colombia I*, 60.
6. Germain J. (1969) **Catalytic Conversion of Hydrocarbons**, Ed. Academic Press.
7. Angell C., Shaffer P. (1965) *J. Phys. Chem.* **69**, 2117.
8. Tsitsishvili G. (1981) **Aplicación de las Zeolitas en Catálisis**, II Simposio, Academia de Ciencias de la URSS. Moscú.
9. Trojimetz A., Urbanovich I., *ibid.*
10. Jacobs P. (1982) *J. Phys. Chem.* **86**, 3050
11. Anderson M., Barrie P., Klinowski J. (1991) *J. Phys. Chem.* **95**, 235.
12. Haggin J. (1988) *Chem. & Eng. News* **66(51)**, 34.
13. Kaeding W., Chu C. (1981), *J. Catal.* **67**, 159.
14. Chen N., Kaeding W., Dwyer F. (1979) *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6783.
15. Weisz P., Frilette V. (1962) *J. Catal.* **1**, 307.
16. Thomas J., Thomas W. (1967) **Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis**. Academic Press.
17. June R., Bell A., Theodorou D. (1990) *J. Phys. Chem* **94**, 1508.