ZEOLITAS I

LUIS FERNANDO CORTÉS HENAO*

RESUMEN

Se presentan aspectos generales, clasificación, estructuras, adsorción y difusión en zeolitas de tipo microporoso, para tener una visión orientada a la modificación de estos materiales que permitan su uso en catálisis.

Introducción

El término zeolita proviene del griego zeo que significa hervir y *lithos*, roca. Cronstedt Axel F. (1756) descubrió que la estilbita, un mineral natural, perdía agua cuando se calentaba. [1].

Las zeolitas son compuestos sólidos cristalinos, inorgánicos, microporosos, constituidos por estructuras bien definidas (aluminosilicatos, con elementos como: Al, Si, O,... y tamaños entre 0.3-1.0 nm, o sea, 3-10 angstroms), El aluminio (Al), silicio (Si) y oxígeno (O) se sitúan en el esqueleto (matriz) y los cationes y el agua en los poros (espacios vacíos, cavidades o canales). Los átomos de Si y Al se coordinan tetraédricamente a través de átomos de O compartidos. El tamaño del poro (véase Tabla 1) es una función de: tipo de poro, cationes presentes, tratamiento de la zeolita.

Existen unos 40 tipos de zeolitas naturales y 100 sintéticos (A, beta, mordenita, Y, ZSM-5,...). Los cationes pueden ser: Na, K, Ca, V, Mo, otros. El tratamiento normal es por calcinación, lixiviación, siendo estables hasta unos 500 °C. Algunas son estables en medio alcalino y otras en medio ácido, también a la radiación ionizante y pueden

* Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Grupo de Catálisis.
E-mail: lcortes@nevado.manizales.unal.edu.co

emplearse para adsorber cationes radiactivos (clinoptilolita); separan moléculas basadas en su tamaño, forma, polaridad, grado de insaturación, acidez interna (véase Tabla 2), área superficial interna elevada,... y pueden regenerarse.

Las zeolitas se aplican en:

- Catálisis Heterogénea: según forma y selectividad.
- Separación de gases.
- Intercambio iónico.

En una zeolita se debe cumplir la Regla de Löwenstein (1954) referida a:

Dos átomos de aluminio no pueden compartir un mismo átomo de oxígeno, luego el número de átomos de Al es menor o igual que el número de átomos de Si en una celda unitaria (o TUC o SBU *secondary building unit*, celda que contiene un número mínimo de átomos que configuran un cristal de bloques tetraédricos).

Tabla 1. Tamaños de poro de zeolitas.

ZEOLITA	No. O_2	10x APERTURA (nm)	HIDROCARBUROS (HC)	DIAMETRO MOLEC.HC (nm) (valores críticos)
Chabazita (CH)	8	3.6 x 3.7		
Erionita (E)	8	3.6 x 5.2		
Zeolita	8	4.1	Parafinas lineales	0.4
ZSM-5	10	5.1 x 5.5	Isoparafinas	0.55
ZSM-11	10	5.1 x 5.5	Ortoxileno	0.56
Heulandita	10	4.4 x 7.2		
Ferrierita	10 (8)	4.3 x 5.5	Benceno	0.51
Faujasita (X, Y, USY)	12	7.4	2 metil olefinas Naftaleno	0.73
Zeolita L	12	7.1 y 7.0		
Mordenita (M)	12	6.7 x 7.0	Aromáticos alto P.M.	0.57-0.69
Offretita	12	6.4	Aromáticos alto P.M.	0.57-0.69
ZSM-5 silicato	10	5.4 x 5.6		

El diámetro de la matriz de O se asume en 0.275 nm. O_2 = Oxígeno. P.M. = Peso Molecular. [2].

Tabla 2. Relación Si/Al y propiedades de las zeolitas.

RELACION ATOMICA Si/Al	ZEOLITA	PROPIEDADES [2]
Baja : 1 - 1.5	A, X	Estabilidad relativamente baja de matriz, baja estabilidad en ácido, alta en base, concentración alta de grupos ácidos, medio fuertes.
Intermedia : 2 - 5	CH,E,M,Y, clinoptilolita	
Alta : 10 - infinito	ZSM - 5, E, M, Y	Estabilidad relativamente alta de matriz, alta estabilidad en ácido, baja en base, concentración baja de grupos ácidos, de carácter fuerte.

1.1 Clasificación

1.1.1 Naturales. Feldespatos y feldespatoides.

Sus formas geométricas son: cúbica, tetragonal, hexagonal, ortorrómbica, monoclínica (véase Figura 1).

Tipos:

- Faujasitas: Aplican en craqueo de gasóleos (moléculas más grandes que la de $C_{10}H_8$) a gasolinas (neopentano).
- Chabazitas: Adsorben propano, butano hasta C_7 lentamente ; metano, etano, fácilmente.
- Mordenitas: Adsorben rápidamente moléculas pequeñas (ejemplo N_2).
- Levynita: Igual a la anterior a velocidad normal.

1.1.2 Sintéticas.

Barrer Richard (1948) [3] sintetizó un material zeolítico casi al mismo tiempo que Milton. El desarrollo de estos materiales puede establecerse por generaciones así:

- Primera generación : MOH $\xrightarrow[100\text{-}200\ ^\circ C]{}$ Na X ó Na Y

Tipo X : Rosinski (1956), de amorfo a carácter ácido (H^+) para intercambiar Na.

Tipo Y : (Breck (1950) [4], con una Si/Al entre 1.5 - 3.0 mayor que la del tipo X.

- Etapa intermedia de primera generación : Uso de Ce y tierras raras.

Y $\xrightarrow[(1962)\ [1]]{\text{Vapor de agua}}$ Durabead 5

El Al es menos estable que el Si a temperaturas elevadas, puede ser atacado por vapor de agua.

- Segunda Generación: MOH $\xrightarrow[225\ -\ 400\ ^\circ C]{}$ CaA

donde M: Ca o Ba, para separar nitrógeno y oxígeno

Tipo A : (Milton - Breck) [1]

Aluminato Na + NaOH $\longrightarrow$ NaA

sodalita A o Linde A, adsorbe parafinas lineales

- Tercera Generación :

NH_4OH $\longrightarrow$ ZSM ó ZK

Tipo ZSM-5 :

NaY $\xrightarrow[\Delta\ (calor)]{}$ NH4Y a base de tetrapropilamonio

Otras: Tipo ZSM - 11
Tipo ZK - 4
Tipo ZK - 5

Tipo VPI - 5 (aprox.11 angstroms en tamaño de poro para separación de gases, otros).

La modificación de las zeolitas implica cambio irreversible a diferencia del intercambio iónico o la adsorción. La matriz zeolítica puede modificarse por síntesis de zeolitas con cationes metálicos para reemplazar el Al y Si en la estructura, o desaluminización, para incrementar el Si y la naturaleza hidrofóbica de la zeolita.

1.2 Estructuras de sólidos cristalinos

Los sólidos cristalinos consisten de átomos, iones o moléculas dispuestas en orden periódico. La regularidad del arreglo cristalino induce radiación incidente (rayos X) cuya longitud de onda sea aproximadamente igual a las distancias interatómicas para difractarse. La interpretación del modelo de difracción con la ley de Bragg, determina la estructura del cristal facilitada por difractometría de rayos X (XRD, siglas en inglés) computarizada, para agilizar cálculos.[5].

Los arreglos atómicos o iónicos se representan en general como esferas empaquetadas, hexagonales o cúbicos, formando capas (véase Figura 2).

1.3 Estructuras de zeolitas

Las zeolitas citadas en 1.1.2 son aluminosilicatos cuyas estructuras presentan alto grado de uniformidad. Por sus cavidades microscópicas son comparables a las enzimas.

1.3.1 Silicalita y ZSM-5.

Considérese primero el compuesto SiO_2, estable en fase gaseosa, con una estructura de enlace Si=O semejante al CO_2. La fuerza impulsora basada en la energía libre permite asociar las moléculas de SiO_2 para convertir los enlaces Si=O en Si-O. De las estructuras cristalinas resultantes, se conocen mejor el cuarzo y la cristobalita que la silicalita (basada en sílice pura), en las que cada átomo de Si tetraédrico comparte átomos de O formando puentes con átomos vecinos de Si.

El SiO_4 tetraédrico en la red cristalina se representa mejor en una estructura zeolítica como un punto para el átomo de Si y una línea para el O formando un bloque unitario. La forma en que se armen los bloques define la estructura cristalina del sólido. Cuando se arreglan según se muestra en la Figura 3, se forma el SBU de silicalita en el que el átomo de Si se sitúa como una intersección de líneas y el de O se localiza en el centro de cada línea y si algunos de los átomos de Si se reemplazan por Al, el resultado corresponde a la zeolita ZSM-5.

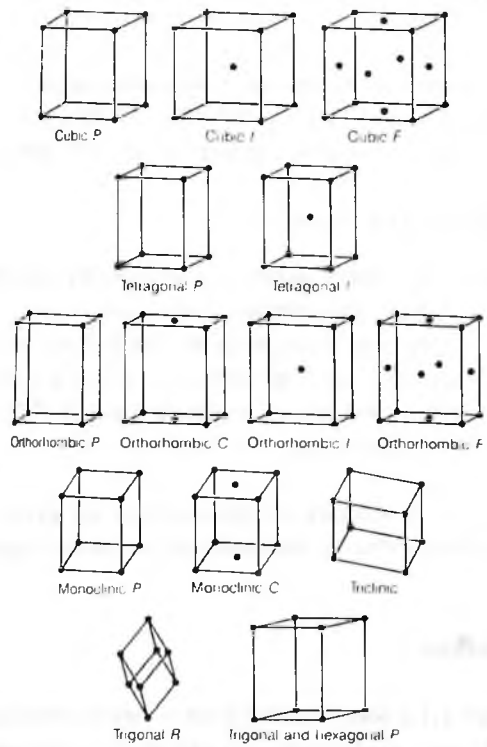

Figura 1. Celdas convencionales de estructuras cristalinas. [2].

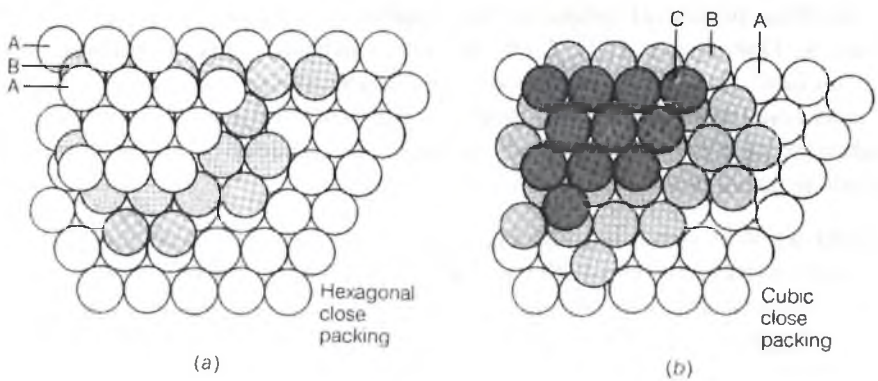

Figura 2. Estructuras formadas por esferas. (a) Hexagonal. (b) Cúbica. [2].

En la silicalita y la ZSM-5 los tetraedros se unen para formar cadenas (véase Figura 3) que pueden conectarse para formar una capa, como puede verse en la Figura 4 en donde los anillos formados poseen 5 átomos de O, configurando la estructura denominada pentasil. Se observa además la formación de anillos de 10 oxígenos que permiten aperturas en la estructura para el paso aún de moléculas grandes. Las capas se pueden unir de dos formas: capas vecinas se relacionan según el efecto de reflejo espejo (caso ZSM-11) o por inversión (ZSM-5); formas intermedias corresponden a las series pentasil.

La estructura tridimensional de la silicalita y la ZSM-5 se muestran en la Figura 5, en la que se presenta además la estructura porosa regular: poros rectos paralelos intersectados por poros en zigzag que hacen posible la penetración de moléculas pequeñas para su transformación catalítica.

1.3.2 Zeolita A.

Se considera como un arreglo de 24 bloques primarios llamados SiO4 + AlO4 tetraédricos para formar un octaedro truncado (bloque secundario) denominado jaula de sodalita; si cada anillo consiste de 4 iones de O arreglados en forma regular tal que cada cara cuadrada de un octaedro truncado se comparte por dos jaulas (cajas) de sodalita, se configura el mineral mostrado en la Figura 6. La tipo A (véase Figura 7) se obtiene apilando las cajas de sodalita conectadas por puentes de iones O entre los anillos de 4 oxígenos de las cajas, formando así una cavidad o supercaja más grande de 8 anillos por la que cabría una esfera de 1.14 nm de diámetro. Cabe anotar que la supercaja no es característica de la silicalita.

1.3.3 Zeolitas X y Y o faujasitas.

De gran aplicación, sus aperturas de 0.74 nm poseen anillos de 12 oxígenos y estructura de poro tridimensional, arreglo semejante a la tipo A pero cada sodalita se conecta a otra por puentes de anillos de 6 oxígenos que forman un prisma hexagonal. La supercaja, rodeada por 10 unidades de sodalita, puede contener una esfera de 1.2 nm de diámetro. Formúla : Naj $((AlO_2)j\ (SiO_2),a_{2-j})$. 2 H_2O en donde Z : 260, j toma valores para Y : 48 - 76 y X : 77 - 96. El tamaño unitario de celda (TUC) disminuye ligeramente si la relación Si/Al aumenta (comprobado por XRD y resonancia magnética nuclear o NMR) y el catión H+ y su localización se determina (en función de la actividad catalítica) para balancear el exceso de carga negativa de los AlO_4.

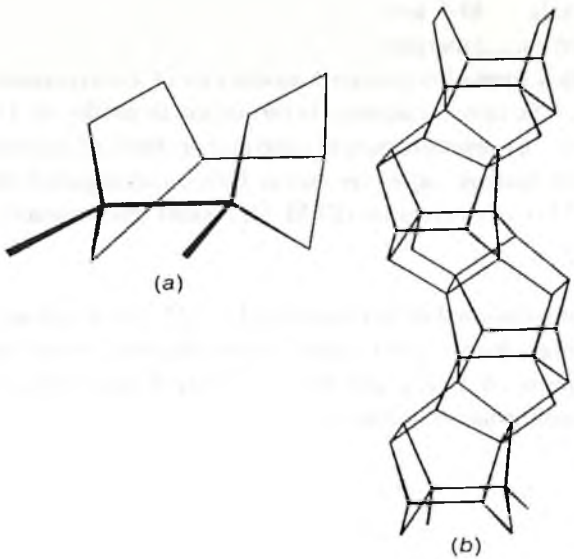

Figura 3. (a) SBU de silicalita. (b) Cadena de SBU tipo pentasil. [2].

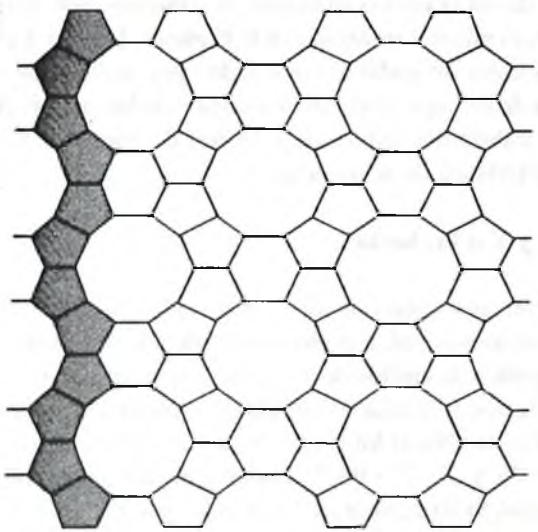

Figura 4. Capa de silicalita. [2].

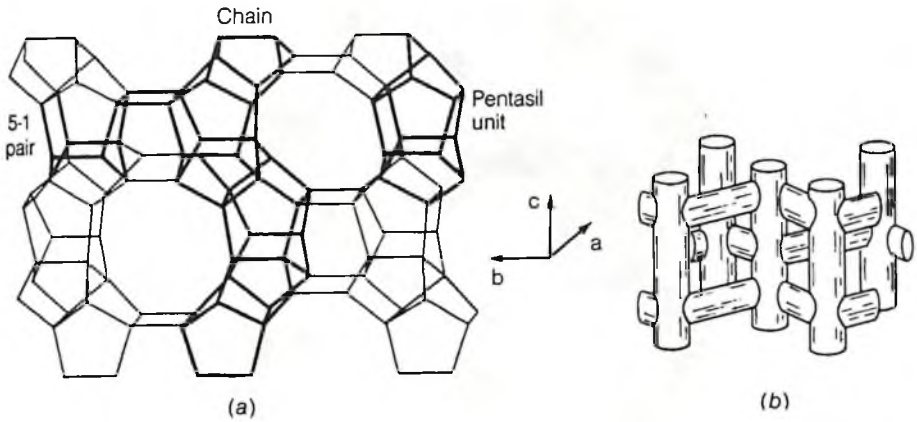

Figura 5. Estructura de ZSM-5.(a) Capas (secuencia). (b) Estructura porosa intracristal. [2].

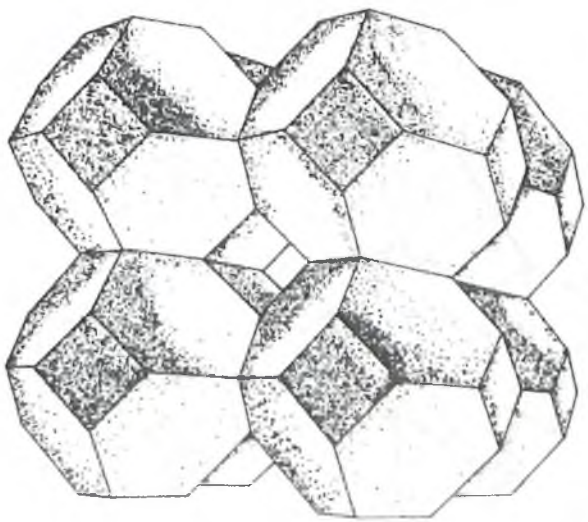

Figura 6. Estructura de una sodalita. [2].

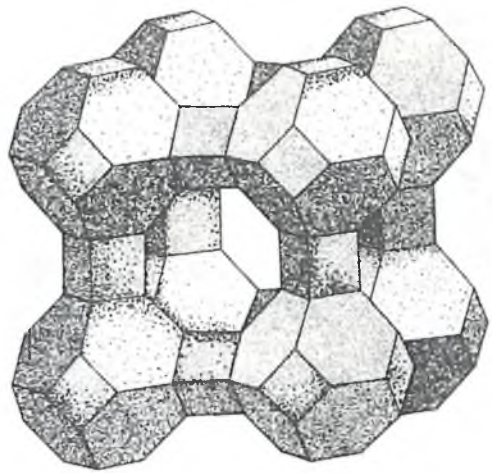

Figura 7. Estructura de la zeolita A. [2].

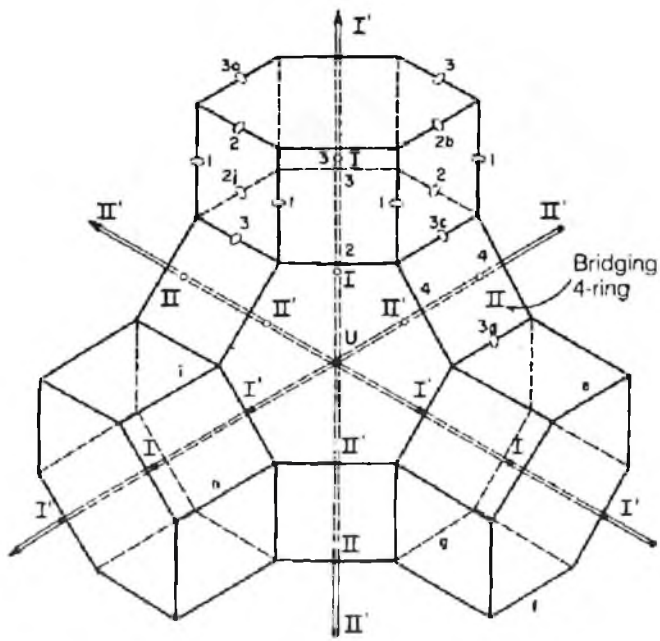

Figura 8. Localización de sitios catiónicos en zeolitas X y Y. [2].

En la Figura 8, los sitios mostrados como tipo II y II' de las X, Y o faujasitas, son importantes en catálisis por su accesibilidad a reactantes.

1.4 Adsorción y difusión en zeolitas

A los espacios vacíos de la estructura cristalina de una zeolita (en los que se adsorben moléculas) se les determina su capacidad de adsorción, complicada para moléculas polares y la quimisorción se ve fuertemente influenciada por la naturaleza de los cationes e interacciones entre cationes y moléculas, pero esto último puede favorecer procesos de separación.

El transporte de moléculas en los poros estrechos de una zeolita es a menudo lento puesto que caben escasamente a través de las aperturas, excepto en las faujasitas. El otro problema que puede ocurrir es la obstrucción de una molécula saliente de producto frente a una de reactante que ingresa para reemplazarla e igual ocurre si los cationes interactúan fuertemente con la molécula entrante que se adsorbe.

Como los poros de las zeolitas son tan pequeños que las moléculas apenas pasan a través de ellos, el coeficiente de difusividad efectiva depende fuertemente del tamaño de la apertura, por lo que se aplica el término de difusión configuracional y, a falta de un mejor modelo, se aplica la ley de Fick. La separación de dos moléculas puede ser eficiente aún cuando encajen en los poros, con tal que la relación de coeficientes de difusión aparente sea grande. En el límite, esta relación se aproxima a infinito; esto es cierto para tamices moleculares en los que una clase de molécula entra a los poros y la otra no.

Las restricciones que se presentan en poros de zeolitas se basan en el modelo de Thiele (efecto intrapartícula, indicado en el párrafo anterior) y en efectos estéricos más que del transporte de reactantes y productos. Si el espacio en los poros de la zeolita es insuficiente para permitir la formación de productos intermedios (estado de transición en un paso de un ciclo catalítico), se suprime un ciclo catalítico. Si ocurre un ciclo diferente se aplica el término "selectividad de estado de transición restringida". [2].

Observaciones

Las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas varían de tal manera que si se aumenta la relación Si/Al, disminuye la afinidad de las zeolitas por compuestos polares [1, 6], luego la estructura debe cambiar en alguna medida, lo que las hace selectivas por forma

y tamaño y esto permitiría, por ejemplo, el paso de una molécula de metano, no polar, a través de una cavidad zeolítica cuya dimensión sea similar a la dimensión molecular de metano gaseoso (del orden de 4 a 5 angstroms).

A las ventajas de los materiales zeolíticos por su selectividad se suma una mejor actividad catalítica frente a óxidos metálicos [7] y se plantea la posibilidad de generar una estructura aún más activa insertando especies de vanadio en la matriz zeolítica.

BIBLIOGRAFÍA

[1] TRUJILLO, Carlos A.; KNOPS G., PETER P. Las zeolitas. (Parte 1, 2, 3). En : Chymeia. Vol. 2. Tomo 1. 1996.

[2] GATES, Bruce. Catalytic chemistry. New York: John Wiley and Sons. 1992. 458 p.

[3] BARRER, M. Hydrothermal chemistry of zeolites. San Diego: Academic Press. 1982.

[4] BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use. New York: John Wiley and Sons. 1974.

[5] SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Análisis instrumental. Madrid: Mc Graw-Hill. 1992. 935 p.

[6] JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. Synthesis of high silica aluminosilicate zeolites. Amsterdam: Elsevier. 1987.

[7] CORTÉS H., Luis F.; CASTRO F., Carlos A. Oxidación selectiva. En : NOOS. No. 10. (2000). p. 87-103