

ZEOLITAS II

LUIS FERNANDO CORTÉS HENAO*

PC: Zeolitas, Preparación, Mecanismos de formación

RESUMEN

Se presentan aspectos de zeolitas para su aplicación en catálisis, definición actual de estos materiales clasificados dentro de los tamices moleculares, revisión sobre zeolitas modificadas, forma general de preparación, obtención vía hidrotermal y de gel seco, mecanismos de formación de la estructura zeolítica, variables estudiadas en la preparación y su influencia en la estructura.

Introducción

Las zeolitas presentan ventajas en catálisis por la alta densidad de sitios activos y por su estabilidad a temperaturas altas. Las aplicaciones industriales incluyen reacciones en medio ácido [1] excepto para moléculas muy grandes.

Las restricciones de poro en las zeolitas producen patrones de reactividad no alcanzables por catalizadores en solución. A pesar de esto, los complejos de metales de transición pueden alterar en forma drástica dichos patrones, causados por la geometría del poro en la que, el catión metálico puede incluso bloquear el paso de moléculas por la disminución de tamaño del poro mismo. Como algunos de estos complejos son grandes, se deben formar en las cajas y los iones metálicos pueden localizarse en sitios aislados de la matriz zeolítica.

1.1 Catálisis basada en zeolitas

Los llamados racimos (clusters) y agregados metálicos en zeolitas producen una matriz fuertemente básica que cataliza la conversión de hidrocarburos y son más estables que los clusters neutros siempre y cuando estén presentes ligandos tipo $\text{CO} + \text{H}_2$ (como en el caso de osmio y alcoholes con hidrocarburos en el caso del rodio). La estabilidad

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

de la matriz se incrementa con el aumento en la relación Si/Al y las temperaturas de descomposición oscilan entre 700-1300 °C [2].

Las zeolitas con concentraciones bajas de H^+ son hidrofóbicas (por ejemplo, la silicalita) y las de alta concentración son hidrofílicas, fuertemente afines a moléculas polares pequeñas. La distribución de carga negativa en la matriz que rodea el catión puede servir en catálisis para estabilizar intermedios catiónicos como los iones carbonio.

El protón H^+ es móvil dentro de la estructura en una zeolita común (véase Figura 1) y en zeolitas A, X, Y, mediante infrarrojo, se evidencia la presencia de grupos OH^- en varias posiciones asociadas con tetraedros SiO_4 vecinos. Las interacciones de estos grupos con bases como piridina, medidas por espectroscopia infrarroja, ha demostrado que los OH^- situados cerca de tetraedros AlO_4 corresponden a ácidos fuertes tipo Brönsted [2].

Los donadores de protones más fuertes se presentan en zeolitas con las concentraciones más bajas de tetraedros AlO_4 , tales como HZSM-5 y ultraestable HY, superácidas, capaces de protonar incluso parafinas a altas temperaturas (500 °C). Como la distribución de Al no es uniforme (exceptuando zeolitas con Si/Al: 1), el intervalo de acidez es amplio [2].

Cuando se calienta una zeolita de la forma hidrógeno (véase Figura 1) a alta temperatura, se desprende agua y se forman iones Al^{3+} insaturados coordinadamente (ácidos fuertes tipo Lewis, según estructura simplificada de la Figura 2). La piridina se enlaza con más fuerza a estos sitios que a sitios donadores de protones (fuertes) según se observa en espectro infrarrojo y desorción con temperatura programada (TPD). Por estequiometría, se forma un sitio ácido Lewis a partir de dos sitios ácidos Brönsted [2].

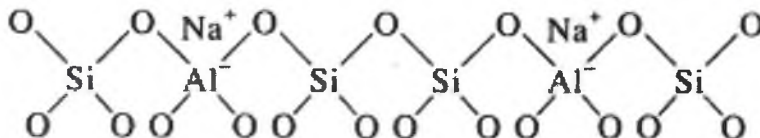


Figura 1. Representación de la fórmula estructural de una zeolita [2].

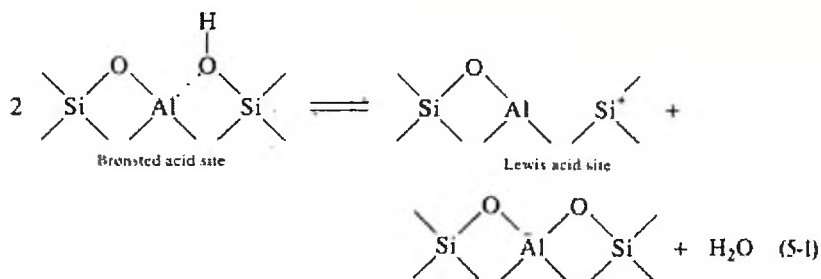


Figura 2. Sitios ácidos Lewis y Brønsted de una zeolita [2].

1.1.1 Zeolitas modificadas. Es preciso actualizar definiciones de algunos términos para contextualizar el estado del arte acerca de algunos materiales específicos que están sintetizándose y probándose, puesto que los resultados obtenidos son promisorios en muchos casos.

Walter Meier y David Olson presentaron una definición de zeolita en la Segunda Conferencia Internacional de Tamices Moleculares (página 386, 1970) basada en la de J. V. Smiths (M.S.A. Spec. Pap.,1, 281, 1963): aluminosilicato cristalino con una matriz abierta basada en una red tridimensional extensa de tetraedros dentro de los cuales se sitúan iones de Si^{+4} o Al^{+3} junto con oxígeno. En esta definición, el término matriz abierta se refiere a un sistema que contiene vacíos en la estructura [3].

Los vacíos, de diferentes tamaños, se clasifican, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada en: microporos, aquellos materiales (por ejemplo, zeolitas) cuyos diámetros de poro son menores que 20 angstroms; mesoporos, entre 20-500 angstroms; macroporos, mayores que 500 angstroms. Cuando los iones de Al^{+3} se reemplazan por iones metálicos (sustitución isomórfica) se obtienen los metalosilicatos [4], de los que se han reportado, estudios desde hace 20 años con B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , $\text{V}^{4+(5+)}$ y Cr^{6+} y sus implicaciones en la estructura [5].

Miyamoto A. (1986) reporta la característica activa en reacciones de oxidación selectiva de tamices moleculares (definidos por McBain como materiales que exhiben propiedades de sorción selectiva en: *"The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Rutledge and Sons London, 1932)* tipo vanadosilicatos [6].

La localización de los iones de vanadio (V) en un vanadosilicato comprende estructuras MFI (por ejemplo, V-silicalita), MEL y BEA. Se ha comprobado la presencia de distintas especies de V en estos metalosilicatos cuya proporción depende de las condiciones de preparación; además, los iones de V más activos están presentes en sitios defectuosos de la matriz. Sin embargo, pueden existir también fuera de la matriz, dentro del sistema de poro o sobre la superficie externa de las cristalitas. Durante la calcinación, las especies metal pueden migrar y aglomerarse para formar óxidos.

Para identificar la sustitución isomórfica de metalosilicatos, además de XRD y NMR, se utilizan, *Magic Angle Spinning* (MAS), *Electronic Paramagnetic Resonance* (EPR), *Ultraviolet-Visible* (UV-Vis), *Infrared* (IR) y pruebas catalíticas, tanto para muestras sólidas como para geles, cogeles y soluciones. En general, las técnicas sólo permiten probar la existencia del metal como especies discretas en coordinación tetraédrica con implicaciones presentes en la matriz, teniendo en cuenta que pueden ocurrir cambios durante la deshidratación o la calcinación, como se mencionó antes.

El término *template* se ha introducido recientemente en la síntesis de "estructuras matriciales abiertas" para significar que el compuesto de partida para obtener un metalosilicato produce un tipo de estructura única, a diferencia del término *structure director*, utilizado para indicar que la molécula inicial ayuda en la síntesis pero no controla específicamente un tipo de estructura exacta con un arreglo único de dimensiones de poro [3].

Zones (citado por Suib, [3]), muestra el efecto de dos moléculas basadas en cationes de trimetiltriclodecanamonio (*template*) utilizadas para producir dos materiales zeolíticos diferentes de poros mayores que 6 angstroms. Los efectos de los cationes de tetrapropilamonio (*structure director*) y la evidencia de estructuras inorgánica/orgánica en los geles de zeolita ZSM-5 previos a la cristalización ha sido estudiada por Burkett y Davis (citados por Suib, [3]), quienes propusieron un mecanismo mostrado en la Figura 3.

La estabilidad de algunos metales en muestras tal como fueron sintetizadas pueden asociarse con las "moléculas catiónicas" (*templates*) utilizadas en la síntesis de metalosilicatos, de los que, en un gran número de vanadosilicatos se ha sugerido la presencia de iones V en la matriz.

1.1.2 Preparación de zeolitas. La mayoría se sintetizan en la forma sodio. Para la zeolita Y se parte de aluminato de sodio, NaOH y suspensión de sílica coloidal. La sílica gel (o gel de sílica), amorfa y sintética, está constituida por una red continua y rígida de partículas esféricas de sílica coloidal. Existen métodos de preparación de estos geles que proveen diferentes estructuras porosas (Iler 1979, [7]).

La sílica gel se prepara mezclando solución de silicato de sodio con ácido mineral (sulfúrico o clorhídrico) y álcali que reaccionan (policondensan) formando una dispersión concentrada de partículas finamente divididas e hidratadas (coloides) de SiO_2 , conocidas como hidrosol de sílica o ácido silícico. El hidrosol "polimeriza" en forma de precipitado blanco (agregados ramificados, formados por difusión o reacción limitada *cluster-cluster*) y el gel (que preserva su estructura fractal a escala submicrométrica), se lava, seca y activa.

Durante la maduración, se redistribuye la sílica en el gel, basada en reacciones de hidrólisis y recondensación de monómeros, oligómeros, dependiendo de los parámetros del proceso, La variación en propiedades del gel (área, volumen de poro,...) se presentan por cambios de temperatura, pH, concentración de sílica y temperatura de activación [8].

La composición molar de reactantes $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ para obtener una zeolita tipo es como sigue: 4A, 2/2/35; X, 3.6/3/144; Y, 8/20/320. El gel se cristaliza en un sistema hidrotermal (véase numeral 1.2) cerrado (autoclave) entre 25-175 °C (a veces hasta 300 °C) durante horas hasta 15 días. Los cristales cúbicos son de 1-10 micrómetros. Las zeolitas 3A y 5A se forman por intercambio iónico (en atmósfera inerte) por adición de soluciones acuosas de sales de K y Ca. Las moléculas de metano y metanol tienen tamaños menores que la apertura de zeolitas entre 4A y 5A para facilitar su adsorción [8].

La preparación de la forma hidrógeno de la zeolita Y es compleja puesto que la matriz faujasítica colapsa cuando está en medio de soluciones fuertemente ácidas. Lo anterior se evita intercambiando Na^+ con NH_4^+ y elevando la temperatura, para que los iones amonio se descompongan en amoníaco gaseoso que sale de la zeolita y permanezcan los iones H^+ cuya posición se sugiere en la Figura 5-17 de Gates (Catalytic chemistry, 1992, [2]), en la que los sitios mostrados como tipo II y II' de las X, Y o faujasitas, son importantes en catálisis por su accesibilidad a reactantes.

Las zeolitas con bajo contenido de Al se preparan por desaluminización con SiCl_4 que extrae el Al de la matriz para formar AlCl_3 . En el caso de la Y se forma la ultraestable Y (USY); las zeolitas que contienen las concentraciones más bajas de tetraedros AlO_4^- (HZSM-5 y ultraestable Y), poseen la mayor fortaleza donadora de protones, son superácidas y los tetraedros tienen un número pequeño de Al vecinos.

Los efectos de los cationes de tetrapropilamonio (*structure director*) y la evidencia de estructuras inorgánica/orgánica en los geles de zeolita ZSM-5 previos a la cristalización ha sido estudiada por Burkett y Davis (citados por Suib, [3]), quienes propusieron un mecanismo mostrado en la Figura 3.

La V-silicalita se prepara también por vía hidrotermal, para obtenerla libre de Al. Se utiliza tetraetilortosilicato (TES), hidróxido de tetrapropilamonio (TPA), VCl_3 y agua bidestilada. La solución inicial tiene una relación SiO_2/V_2O_3 de 30. Se seca y el sólido se calcina en aire incrementando la temperatura hasta 823 K (550 °C). Se trata luego con acetato de amonio en solución a temperatura ambiente para remover el vanadio extra red. Los microcristales formados tienen un diámetro medio de menos de 0.3 micrómetros, según lo reportado por la técnica SEM [9]. En la Figura 4 se muestra un modelo de coordinación local para el V en una estructura de silicalita.



Figura 3. Mecanismo de crecimiento de cristal de Si-ZSM-5 [3].

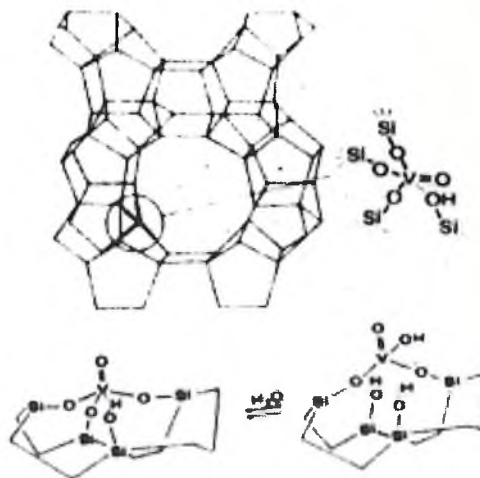


Figura 4. Modelo de coordinación local de sitios tetraédricos de V^{5+} en V-silicalita [9].

La V-silicalita con estructura MFI se obtiene mediante tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de Si y $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ como fuente de V con una relación molar V/Si de

0.02 en la síntesis del gel. La cristalización hidrotermal se lleva a cabo en un autoclave teflonado bajo atmósfera de nitrógeno a 180 °C durante tres días. La relación final V/Si fue de 0.01 (equivalente a 1.5% peso de V_2O_5). [10].

Se han preparado muestras de tamiz molecular de aluminosilicato de vanadio beta (BEA) por síntesis hidrotermal mediante m-vanadato de sodio (99% de $NaVO_3 \cdot 2H_2O$), sílica (98% SiO_2), aluminato de sodio (45% Al_2O_3 , 30% Na_2O) e hidróxido de tetraetilamonio (20% TEAOH) como template. El m-vanadato se disuelve en la solución de TEAOH, se añade NaOH y luego el aluminato; se agita hasta formar una solución clara. Se agrega entonces la sílica y se agita; la mezcla homogénea se lleva a autoclave y se calienta a 140 °C varios días. El producto se filtra, lava y seca a 80 °C; se mezcla con acetato de amonio (1 mol/dm³) a 25 °C 1-2 días y una parte del sólido se calcina a 550 °C durante 6-12 horas [11].

1.1.3 Mecanismos de formación estructural de zeolitas. No existe un factor único que defina la estructura de un material zeolítico según lo reportado por distintos investigadores en este campo [12]. Feijen (1995), presenta el proceso de formación (zeolitización, activado térmicamente) en tres pasos: supersaturación, nucleación y crecimiento del cristal. El envejecimiento o maduración del gel se refiere al tiempo y fenómeno que ocurre desde la preparación hasta llevarlo a una temperatura más baja que la de cristalización. Luego, el hidrogel se calienta a temperaturas (de cristalización) del orden de 300 °C o más.

Durante la maduración del hidrogel, ocurre una disolución parcial, condensación o depolimerización, promovida por condiciones alcalinas y se incrementa la concentración de sílica disuelta formándose especies oligoméricas, preferentemente de anillo o caja, que permiten el intercambio de Si intra e intermolecular. La presencia de estas especies o celdas unitarias (SBU) es importante en la nucleación y crecimiento de las zeolitas [12].

La formación de "estructuras extendidas" [12] se controla con los cationes primarios Na y K; los más grandes (secundarios) influyen en la forma como se juntan estas estructuras para producir una zeolita con una topología específica. El aumento de núcleos se refleja en la cinética de cristalización, o sea, una conversión acelerada hacia el material cristalino.

1.1.3.1 Supersaturación. Jacobs (1992) estableció que el aumento en concentración de soluto (a temperatura constante) transforma una solución estable en metaestable (las separa una curva de solubilidad normal, que determina la concentración de saturación de un componente en equilibrio normal) y luego en lábil.

El grado de supersaturación, logrado por procesos físicos o químicos, se definió como la relación entre la concentración actual y la de equilibrio termodinámico. En la región estable no se presenta nucleación ni crecimiento de cristal, en la metaestable crece el cristal y en la lábil hay nucleación y crecimiento de cristal.

Según Goldsmith, dos fases metaestables se forman en un orden simple (desde el punto de vista estructural) decreciente en complejidad (entropía de estructura). La formación de cristales se mejora en condiciones de sobresaturación por temperatura más baja, aumento de concentración y disminución de concentración de solvente [13].

1.1.3.2 Nucleación. Jacobs (1992) divide la nucleación primaria (basada en solución supersaturada) en homogénea y heterogénea. La homogénea ocurre espontáneamente y la segunda se produce por impurezas o partículas extrañas presentes en la solución que pueden eliminarse por filtración. La nucleación secundaria se induce por cristales y se asocia al proceso de semilla. Se presentan dos posibilidades de germinación: gran cantidad de partículas pequeñas forman grupos de partículas grandes y un solo cristalito conduce a una partícula "gorda".

La nucleación se afecta por viscosidad, velocidad de agitación y presencia de impurezas. Las partículas pequeñas se asocian a las más grandes desarrollándose una maduración tipo Ostwald, en la que las fases menos estables (esto es, las más solubles) precipitan primero [13].

1.1.3.3 Crecimiento del cristal. Ocurre por adición o condensación de especies precursoras y en zeolitas se desarrolla en solución (Guth *et al*, 1980, citado por Feijen). Se estima que el crecimiento se establece en la interfaz solución-plano del cristal y con mayor probabilidad por condensación de especies disueltas (unidades secundarias o especies extendidas) sobre la superficie del cristal, según Barrer (1982) y Mc Cormick *et al* (1989), [12].

Para el crecimiento de una partícula, según la propuesta termodinámica de Gibbs-Wulff, se establece que la forma del cristal en equilibrio con la solución, debe satisfacer una entalpía libre superficial mínima. El cristal está constituido por diferentes fases cristalinas y cada una de ellas tiene una entalpía distinta (en el caso de zeolitas, la precipitación conduce a distintas fases metaestables, [13]).

La "zeolitización" está influenciada por [12]:

- Composición molar del hidrogel.

- Alcalinidad.
- Temperatura y tiempo.
- *Templates* (moléculas cargadas, neutras, pares iónicos).
- Semilla.

Una estructura como la faujasita cúbica (FAU) se describe como la unión de cajas de sodalita (14-edro, o caja beta) a través de prismas hexagonales con un centro de simetría. Con base en este modelo de condensación se generan espacios vacíos (los más grandes llamados supercajas o cajas alfa de 1.3 nm de diámetro, accesibles a través de cuatro ventanas circulares de 12 lados) y la celda unitaria de la estructura FAU consiste de 192 átomos con 8 supercajas y 8 cajas de sodalita.

Si las cajas de sodalita se conectan con un centro de simetría o un plano espejo (esto es, los prismas se sitúan en un plano perpendicular al denominado eje c, o plano gemelo), se obtiene la estructura EMT con dos hipocajas (0.69x1.3x1.3 nm), dos hipercajas (1.3x1.3x1.4 nm), cuatro cajas de sodalita y celda unitaria de 96 átomos con apertura elíptica de 0.69x0.74 nm.

Los miembros más cercanos de faujasitas son las zeolitas X y Y que difieren en la cantidad de Al presente en la red (véase Tabla 1). En el caso de las estructuras FAU y EMT se forman capas interconectadas por sistemas de canales microporosos constituidos por las super, hiper e hipocajas que crecen al azar, produciendo compuestos de estructuras mezcladas, cuya configuración se explica de manera probabilística [12].

Delprato et al (1990, citado por Feijen en [12]) descubrieron la formación de una fase cúbica planar a partir de hidrogel de aluminosilicato de sodio que contenía 1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (15-crown-5-ether); prepararon además una faujasita hexagonal pura a partir de un gel que contenía 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano (18-crown-6-ether), caracterizadas por una relación Si/Al de 4.2, mayor que la obtenida a partir de geles inorgánicos. Sólo una parte de los cationes Na⁺ se sitúan en la cavidad corona-éter.

El incremento en el tiempo de cristalización (e incremento de la matriz de V y disminución del tamaño de cristal) de las zeolitas modificadas se debe probablemente a que la incorporación del V es menos favorable termodinámicamente, pero también se debe a la formación de cristales imperfectos como resultado de defectos matriciales originados por el vanadio. Los iones V⁵⁺ ocupan los sitios defectuosos y los V⁴⁺ que se transforman en especies poliméricas V⁵⁺ durante la calcinación, están presentes en su mayoría como iones extra red [4].

1.2. Estudio de variables en la preparación de zeolitas y su influencia en la estructura

1.2.1 Métodos hidrotérmico y de gel seco. Feijen [12] preparó zeolitas tipo faujasita (FAU, EMT) vía hidrotérmico añadiendo una fuente (crown ether) a sílica coloidal (Ludox HS-40 con 30% SiO₂) diluida en agua. Se disuelve una fuente de aluminio (gibbsite) en solución acuosa de soda (NaOH) calentando a 80 °C y mezclándola con el sol de sílica mediante agitación durante 10 minutos. Se madura el gel a temperatura ambiente durante tres días. Se transfiere a autoclave teflonado de 40 ml y se calienta a 100 °C un tiempo determinado. Se enfría el autoclave en agua, se filtran los sólidos, se lavan con agua desionizada, se secan a 50 °C y se calcinan a 450 °C.

El método hidrotérmico convencional de preparación de zeolitas fue modificado por Rao y otros [14] quienes lo denominaron Técnica de Conversión de Gel Seco, basado en la transferencia en fase vapor para sintetizar zeolitas en polvo (BEA). La síntesis se inicia disolviendo sulfato de aluminio en agua destilada; se añade soda y TEOH a sílica coloidal y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante media hora para agregar el sulfato y el agua. Se mantiene la agitación dos horas más. Las materias primas son de alta pureza.

Se calienta luego el gel hasta sequedad con ayuda de un rodillo de teflón (por la alta viscosidad del material al final del calentamiento). Se muele el gel y se lleva a autoclave en donde el agua empleada como fuente de vapor se coloca en el fondo. El proceso de cristalización se lleva a cabo a 180 °C (453 K), presión autógena, durante 3 a 12 horas. El producto se lava con agua desionizada, se seca en aire y se remueve el material orgánico por calcinación. Las condiciones de este método y el hidrotérmico se resumen en la Tabla 1.

1.2.2 Factores que inciden en la síntesis. En general, los procedimientos de preparación de zeolitas son semejantes y se logran mejores grados de cristalinidad con fuentes lo más puras posibles. La técnica de gel seco (no aplicable a agentes direccionantes de estructura no volátiles) garantiza 100% de cristalinidad con menores cantidades de structure-directing agent (sda, volátil) frente a las requeridas por el método hidrotérmico convencional. Además, entre estos dos métodos, en el de gel seco se logran niveles más elevados de la relación Si/Al. (Véase Tabla 1).

Los agentes sda comunes en la preparación de zeolita beta (BEA) se basan en tetraetilamonio (TEA). El catión dibencildimetilamonio es costoso y no se remueve fácilmente en la calcinación. El uso de ácido fluorhídrico (HF) asociado al sda en laboratorio no es extrapolable en la industria. Los aniones sulfato y sodio se recomiendan para aumentar la velocidad de crecimiento de cristal en el proceso

hidrotermal. La estabilidad de la zeolita mejora en cuanto se presenten mayores interacciones catión-anión de estos agentes. Esto se logra compensando cationes de TEA en la red de aniones [15]. En el proceso gel seco se obtienen partículas de longitud uniforme de 60 nm (véase Tabla 1). Este hecho podría servir para explicar el mecanismo de formación de la zeolita [14].

Wang y Ma [16] encontraron que la velocidad de cristalización y composición (producto cristalino) de una zeolita Y forma sódica (NaY) dependen, en alto grado, del tiempo y temperatura durante la maduración. El área BET obtenida fue alta. (Véase Tabla 1). Molina [17] indica que la naturaleza del catión incide en el tipo de estructura de una zeolita y la base (tetrapropilamonio TPA en exceso, en el caso de la ZSM-5) altera la química del gel y controla la geometría del tetraedro que provee el bloque inicial de un tipo de estructura. A diferencia de la anterior, en la ZSM-12 se emplea TEA pero la relación de óxidos Si/Al es normalmente alta.

En general, el pH debe ser mayor que 12 en la preparación del gel para evitar redisolución y alteración de la forma del cristal; la cristalización y estabilidad mejoran con un aumento de temperatura. El carácter hidrofóbico se presenta en zeolitas altas en Si. Se recomienda secado suave y calcinación a temperaturas menores que 700 °C a razón de 2 °C/minuto para evitar degradación cristalina. La información de la Tabla 1 provee además niveles (cuantitativos) con respecto a temperatura (en preparación, secado, calcinación), tiempo, composiciones del gel que se ajustan para obtener la estructura adecuada. A bajas relaciones de óxidos de Si y Al (14 a 32) se puede obtener zeolita beta de la forma hidrógeno pero con riesgo de cristalinidad nula. En la Tabla 1 se han presentado algunas condiciones para zeolitas microporosas tipo beta, faujasita y silicalita. Zeolitas mesoporosas como las de la serie MCM-41 a MCM-50, obtenidas en presencia de HF, HCl, HI, acético o nítrico, presentan relaciones de sda tipo bromuro de cetiltrimetilamonio/Si de 1 a 2, lo que indica un aumento en tamaño de poro al disminuir el contenido de silicio. Además, al variar el contenido de silicato de sodio (precursor) o el pH (básico a altamente ácido) se obtienen distintas fases (tres) o mezclas de ellas [18].

Heeribout y otros [19] encontraron que el comportamiento de los sitios ácidos de una zeolita H-ZSM-5, en presencia de cantidades cada vez mayores de agua, es distinto al de las H-faujasitas o las H-mordenitas. Estas últimas presentan distintos efectos en sus propiedades fisicoquímicas según el tratamiento hidrotermal al que sean sometidas.

En el Atlas de estructuras zeolíticas de la comisión IZA [20] se presenta la información correspondiente a las estructuras de las zeolitas indicadas en la Tabla 1. Algunas características se resumen a continuación:

- BETA. SBU: 4-anillos (dos sencillos) + 5-3 (uno). Densidad de la matriz en T/1000 (angstroms)³: 15. Canales (angstroms): [001] 12 7.6x6.4 <100> 12 5.5x5.5. Tipo de material: Beta Na_n[Al_nSi_{64-n}O₁₂₈] con n<7 tetragonal.
- FAUJASITA. SBU: 6-anillos (doble), 6-2 (sencillo 4-anillos o 6-anillos). Densidad: 12.7. Canales: <111> 12 7.4. Tipo: Faujasita (Na₂,Ca, Mg)₂₉[Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄].240H₂O cúbico.
- ZSM-5. SBU: 5-1. Densidad: 17.9. Canales: [010] 10 5.3x5.6 [100] 10 5.1x5.5. Tipo: ZSM-5 Na_n[Al_nSi_{96-n}O₁₉₂]~16H₂O con n<27.
- ZSM-12. SBU: 5-1 (cuatro) + 4-anillo (uno sencillo). Densidad: 19.4. Canales: [010] 12 5.5x5.9 altamente no planar. Tipo: ZSM-12 Na_n[Al_nSi_{28-n}O₅₆].~4H₂O con n<2.5 monoclinico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] CORTÉS H., Luis F.; CASTRO F., Carlos A. Oxidación selectiva. En: NOOS. No. 10. (2000). p. 87-103
- [2] GATES, Bruce. Catalytic chemistry. New York: John Wiley and Sons. 1992. 458 p.
- [3] SUIB, Steven L. A review of open framework structures. En: Annual Review Materials Science. Vol. 26. (1996). p. 135-151
- [4] SIVASANKER, S. Where is the metal in metasilicate molecular sieves ? An examination of some vanadosilicates. Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysts. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 113. (1998). p. 27-38
- [5] SULIKOWSKI, B. En: Heterogeneous Chemistry Reviews. Vol. 3. (1996). p. 203
- [6] MIYAMOTO, A. et al. En: Applied Catalysis. Vol. 28. (1986). p. 89
- [7] ILER, R. K. The chemistry of silica. New York: John Wiley and Sons. 1979. p. 510
- [8] YANG, Ralph T. Gas separation by adsorption processes. Boston: Butterworths. 1987. 352 p.
- [9] CENTI, G., ABOUKAIS, A. et al. En : J. Phys. Chem. Vol. 96. (1992). p. 2617-2629
- [10] WANG, Chuan-Bao et al. Characterization of vanadia sites in V-silicalite, vanadia-silica cogel, and silica-supported vanadia catalysts: X-Ray Powder Diffraction, Raman

Spectroscopy, Solid-State V NMR, Temperature-Programmed Reduction, and methanol oxidation studies. En: Journal of Catalysis. Vol. 178. (1998). p. 640-648

[11] HONGBIN, Du et al. En: Zeolites. Vol. 18. (1997). p. 334-339

[12] FEIJEN, Eddy. Crown-ether mediated crystallization of faujasite zeolites. Tesis doctoral. Universidad Católica de Lovaina. Bélgica. 1995. 137 p.

[13] GRANGE, Paul. Asesoría en la síntesis y preparación de catalizadores y soportes catalíticos. UIS, febrero de 1996. 197 p.

[14] RAO, P.R. Hari Prasad et al. Crystallization of high silica BEA by dry gel conversion. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 166. (1998). p. 97-103

[15] VAUDRY, F. et al. Origin of the optimum in catalytic activity of zeolite beta. En: J. Chem. Soc., Faraday Transactions. Vol. 94. (1998). No. 4. p. 617-621

[16] WANG, Bo; MA, Hongzhu. Factors affecting the synthesis of micro-sized NaY zeolite. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 25. No. 1-3. (1998). p. 131-136

[17] MOLINA, G., Rafael, A. Síntesis y caracterización de un catalizador zeolítico H-ZSM-5 y su utilización en la conversión de metanol. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1988. 247 p.

[18] PASTORE, Heloise O. et al. Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 32. No. 7-2. (1999). p. 211-228

[19] HEERIBOUT, L. et al. Study of high-silica H-ZSM-5 acidity by ^1H NMR techniques using water as base. En: Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 24. No. 1-3. (1998). p. 101-121

[20] MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite structure types. Third revised edition. London: Butterworth-Heinemann. 1992. 200 p.