

3.- MARCO TEÓRICO

3.1.- ZEOLITAS

La familia más antigua y conocida de tamices moleculares es la de las zeolitas. Se remonta su conocimiento al año de 1756, cuando un investigador sueco llamado Cronsted, se percató que el mineral con el que hacía algunos ensayos presentaba el fenómeno de intumescencia, es decir, parecía ebulir y fundirse simultáneamente bajo calentamiento. Esta observación lo llevó a bautizar esta especie, que hasta muy recientemente se pensaba era la estilbita, con el término con el que conocemos hoy a estos minerales, derivado de las palabras griegas *zein*: ebulir y *lithos*: piedra⁽³⁾.

En 1840 Damour observó que los cristales de zeolitas podían ser deshidratados reversiblemente sin cambios aparentes de morfología. Eichharn en 1858 mostró el intercambio iónico reversible en minerales zeolíticos. St. Claire Deville reportó la primera síntesis hidrotérmica de la zeolita levinita en 1862. En 1896 Friedel desarrolló la idea de que la estructura de una zeolita deshidratada era similar a la de una esponja. Después que observó que varios líquidos tales como alcohol, benceno y cloroformo quedaban ocluidos dentro de la estructura zeolítica después de la deshidratación de la misma. En 1909 Grandjean observó que la chabazita deshidratada adsorbía rápidamente agua, metanol, etanol y ácido fórmico, pero no adsorbía acetona, éter o benceno⁽⁴⁾.

Taylor y Pauling en 1930, determinaron las primeras estructuras zeolíticas. En 1932 Mc Bain estableció el término de tamiz molecular para definir materiales sólidos porosos que actuaban como tamices a escala molecular. Barrer en 1945 presentó la primera clasificación de las zeolitas conocidas para la fecha, basada en consideraciones de tamaño molecular. En 1958 el mismo investigador reportó la síntesis de la zeolita análoga a la zeolita natural modernita⁽⁴⁾.

3.1.1.- Definición

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos constituidos por una red tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$), donde los átomos metálicos, denominados sitios T, se unen entre sí a través de átomos de oxígeno. Tal arreglo, como consecuencia de la diferencia entre las valencias de los diferentes metales, genera una carga negativa en exceso por cada átomo de Al, por ejemplo, en la red. Este exceso de carga negativa debe ser compensado por cationes para mantener la electroneutralidad de la estructura ⁽⁵⁾.

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra ⁽⁵⁾. La fórmula química de la celda unitaria puede escribirse:



Siendo:

M: un catión de valencia n ($x > 0$)

T: $T_{(1)}, T_{(2)}, \dots$: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$)

3.1.2.- Propiedades Estructurales

Según Breck (1974) las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades ⁽⁶⁾:

-  Alto grado de hidratación.
-  Gran volumen de poros cuando es deshidratado.
-  La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
-  Las propiedades de intercambio del catión.
-  Presencia de canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.
-  Por su habilidad de adsorber gases y vapores.
-  Por sus propiedades catalíticas.

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie y, su estructura y composición catiónica. Mumpton describe estas propiedades de la siguiente manera:

3.1.2.1.- Propiedad de adsorción

Las zeolitas cristalinas son minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular, una propiedad de las zeolitas ⁽⁵⁾.

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($\phi > 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro grande ($6 \text{ \AA} <$

$\varphi < 9 \text{ \AA}$), zeolitas de poro mediano ($5 \text{ \AA} < \varphi < 6 \text{ \AA}$), y zeolitas de poro pequeño ($3 \text{ \AA} < \varphi < 5 \text{ \AA}$) dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno (tabla 1). El hecho de presentar diámetros moleculares le proporciona a las zeolitas una propiedad muy particular, de gran uso industrial, conocida como selectividad geométrica o de forma ⁽⁵⁾.

TABLA 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros ⁽⁵⁾.

ZEOLITA	ÁTOMOS DE O QUE FORMAN LA ABERTURA	DIÁMETRO DE PORO (\AA)	EJEMPLOS
Poro extragrande	18	$9 < \varphi$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \varphi < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \varphi < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \varphi < 5$	Erionita, A

Cuando una zeolita presenta 2 o más poros de diferentes tamaño, se le clasificará tomando en consideración la abertura con mayor número de átomos de oxígeno (i.e., la ofretita y la mordenita presentan dos sistemas de poros formados por 12 y 8 átomos de oxígeno ⁽⁷⁾; ambas son consideradas zeolitas de poro grande).

El hecho de que las zeolitas presenten una estructura microporosa con diámetros cercanos al de las moléculas comúnmente involucradas en procesos de adsorción y catálisis (tabla 2) ⁽⁸⁾ les confiere a las zeolitas una selectividad muy particular, tanto para la adsorción como para la catálisis. Ella puede ser de naturaleza geométrica o de naturaleza energética o electrostática ⁽⁹⁾.

TABLA 2. Diámetro cinético de algunas moléculas orgánicas⁽⁸⁾.

Molécula	Diámetro Cinético (Å)
Metano	3.8
n-alcanos	4.3
Isobutano	5.0
Otros Isoalcanos	5.3
Ciclohexano	6.0
Benceno	5.7
p-xileno	5.7
o-xileno	6.3
m-xileno	6.3

3.1.2.2.- Propiedad de intercambio de cationes

El procedimiento clásico de intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas por cationes de otro tamaño y otra carga⁽⁵⁾.

Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos.

El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos⁽⁵⁾:

-  Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente acuoso.
-  Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 350°C.
-  Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita

faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH_3 , hacia 250°C .

El intercambio de iones en una zeolita depende de ⁽⁵⁾:

- 🖼 La temperatura.
- 🖼 La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 🖼 Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 🖼 El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- 🖼 Las características estructurales de la zeolita en particular.

3.1.2.3.- Propiedades catalíticas

Las reacciones catalíticas tienen lugar principalmente dentro de las cavidades de las zeolitas cristalinas (ver figura 1), los efectos de tamizado ocurren tanto en catálisis como en la adsorción, lo cual hace que las zeolitas se comporten como catalizadores selectivos. Debido a algunas propiedades importantes como la estructura adecuada, el tamaño del poro, la acidez de la superficie y la relación Si/Al, la zeolita tipo mordenita actúa como un catalizador selectivo en diversas reacciones⁽¹⁰⁾. La tabla 3 resume las características generales de las zeolitas. Las mismas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido.

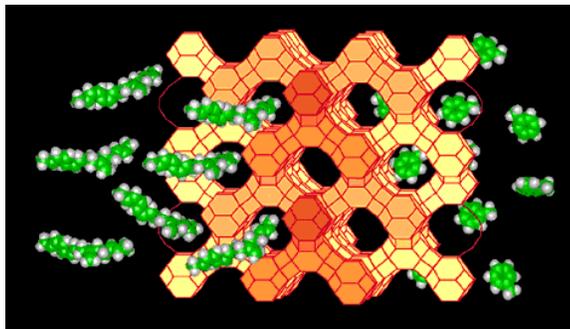


FIGURA 1. Efecto de tamizado en las reacciones catalíticas empleando zeolitas.

TABLA 3. Características generales de las zeolitas ⁽⁵⁾.

Diámetro de poro	2 a 12 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Diámetro de cavidades	6 a 12 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
Superficie interna	varios cientos de m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	desde 200° hasta más de 1000°C

La utilización de zeolitas como catalizadores se debe tanto a sus excepcionales propiedades ácidas, como a sus no menos impresionantes propiedades de tamices moleculares. La gran actividad de las zeolitas (hasta 1000 veces mayor con ciertas moléculas) justificó plenamente el reemplazo. Esta gran actividad se explica por:

-  Una densidad mucho mayor de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que en las sílice-alúminas amorfas).
-  Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos, debido a su condensación capilar dentro de los poros de la zeolita.
-  Campos eléctricos importantes dentro de los canales y cavidades, lo cual conduce a una polarización de los enlaces interatómicos de las moléculas.

Todo esto se manifiesta en un gran incremento de la conversión en comparación a cuando se utilizan cantidades similares de sílice-alúminas amorfas. El cambio de selectividad está ligada a las propiedades de selectividad geométrica de las zeolitas, las cuales se deben al hecho que, los sitios activos se encuentran básicamente

dentro de la estructura microporosa de la zeolita y, los poros, canales y cavidades presentan dimensiones tales que limitan o impiden el acceso, formación o salida de moléculas muy voluminosas respecto al tamaño de esos poros y canales.

Hasta ahora se ha hablado de las aplicaciones de las zeolitas, como la zeolita A, cuyas aberturas son circulares, pero en otros casos pueden ser elípticas, como el caso de la chabasita o erionita, lo que produce sutiles diferencias en la selección de moléculas, diferencias debidas a un factor de forma. La distorsión de la red aluminosilicato es también un factor importante. Al deshidratarse la chabasita intercambiada con calcio, se distorsiona, y aberturas que eran esencialmente circulares de 3.9 Å de diámetro se transforman en elipsoidales de 3.7 X 4.2 Å.

Se trata de demostrar que la selectividad debido a la forma de las moléculas desempeña un papel de gran importancia en varias reacciones de hidrocarburos con zeolitas. La ZSM-5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Presenta canales interconectados más o menos elípticos y con aberturas de 5.3 a 6 Å, o sea que difiere de las zeolitas de poros grandes como las faujasitas o la mordenita así como de las de poro pequeño como la erionita o la zeolita A. A manera de resumen, la selectividad de forma de la ZSM-5 combina dos tipos de efectos: *a)* el primero relacionado con restricciones esféricas en los sitios activos y *b)* el segundo debido a la presencia de caminos difusionales preferenciales (que son los canales elípticos y lineales para hidrocarburos aromáticos e isoparafinas) o los canales en zigzag, casi circulares (para las moléculas de reactivos más ligeros).

Las propiedades expuestas de la zeolita ZSM-5 son una manifestación de la porosidad intracristalina de las zeolitas. El área externa de los cristales es de alrededor de 1% del área superficial equivalente. Se tiene entonces un sólido cuya relación área/volumen es enorme, constituido por túneles tapizados de oxígenos en los cuales los sitios iónicos de aluminio retienen agua. Por lo tanto, en toda área de la

química que se necesite la intervención de una superficie que favorezca la reacción, las zeolitas serán materiales de gran interés. Esa rama de la química se conoce como "catálisis" y las propiedades catalíticas de las zeolitas son conocidas por todo químico⁽¹¹⁾.

Un catalizador es una sustancia que modifica y, muy particularmente, acelera (actividad catalítica) una reacción química, "solamente con su presencia", es decir que el catalizador se encuentra al final de la reacción idéntico a sí mismo. Dado que cualquier reacción termodinámicamente posible puede ocurrir en un cierto grado a una temperatura elevada, se deduce que el propósito de usar catalizadores es el de proveer la selectividad pertinente para dirigir la transformación por un camino deseado. Por lo tanto, la catálisis es la aceleración de una reacción química con una pequeña cantidad de sustancia, el catalizador, que permanece esencialmente intacto. Nunca permite una reacción que sea termodinámicamente imposible, sino que crea un camino alternativo, una forma de interactuar los reactivos mucho más eficiente. Todo esto hace que, gracias a su empleo, se consiga el abaratamiento de costos, simplificación de instalaciones, condiciones menos severas de presión y temperatura, reactores y aparatos más pequeños, además de la obtención de productos de mayor calidad⁽¹¹⁾.

En la figura 2 se ilustra cómo los átomos de la superficie de un cristal se encuentran dispuestos de manera distinta a la de sus vecinos. En efecto, el entorno de los átomos pertenecientes al volumen del sólido es distinto del de los átomos de la superficie. Los del volumen están totalmente rodeados por átomos vecinos y alcanzan el equilibrio eléctrico, al contrario de los de la superficie que, para tender a ese equilibrio, se relajan. Hay entonces en la superficie un desequilibrio que propicia la adsorción de otras moléculas, o sea que los átomos de la superficie retienen moléculas de gas o de sustancias en solución. Se observa el agua *ligada* a la superficie de los túneles: de hecho está *adsorbida* en la red aluminosilicato de la zeolita. Desde luego, cualquier imperfección en esa superficie altera sus propiedades

adsorptivas.

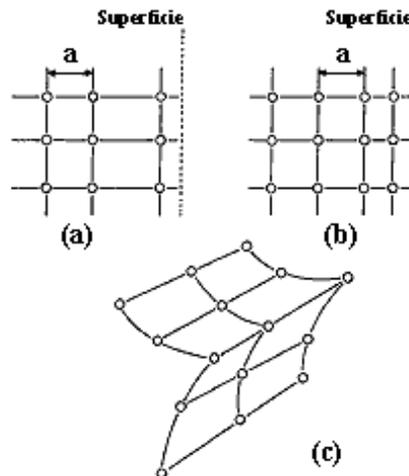


FIGURA 2. Diferencia entre los átomos de una superficie y los átomos del volumen de un cristal. En (a) se representa una relajación debida a la interrupción súbita del material, en (b) una contracción y en (c) una relajación tangencial ⁽¹¹⁾.

Estas imperfecciones pueden ser estructurales (ventanas, túneles, cavidades) o químicas (presencia de otros iones, aquí Na, K, Ca, etc.). Sin embargo, el descubrimiento de una actividad catalítica asociada con el interior de los aluminosilicatos ha liberado al químico de esta preocupación. Por ejemplo, las zeolitas X o Y poseen tal estructura que sus espacios intracristalinos permiten la difusión de las moléculas voluminosas. La interfase entre esas moléculas y la zeolita Y no es el final abrupto de una estructura sólida tridimensional.

3.1.3.- Estructuras de las Zeolitas

La estructura de una zeolita dada define, en una gran extensión, su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. Por lo general, dichos procesos son producto del efecto de tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las

diferentes moléculas de reactivos y productos. Este tamizado molecular, depende del tamaño, de la forma de los canales y cavidades de la zeolita y, de las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos que quieran ingresar hacia o difundir desde estos canales y cavidades. Por esta razón, puede deducirse que una comprensión de los procesos industriales que involucran zeolitas, llevan obligatoriamente implícito el conocimiento de las estructuras porosas de estos sólidos ⁽⁵⁾.

En las zeolitas la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al (figura 3) ⁽⁵⁾. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos silicoaluminatos susceptibles de formarse, las diferentes zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja, a través de una simple combinación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . ⁽⁵⁾

La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas ⁽⁵⁾.

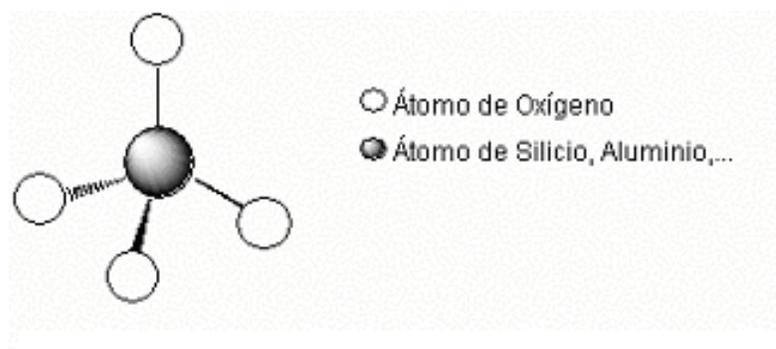


FIGURA 3. Unidad de construcción primaria de una zeolita ⁽⁵⁾.

W.M..Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, SBU, las cuales se muestran en la figura 4.

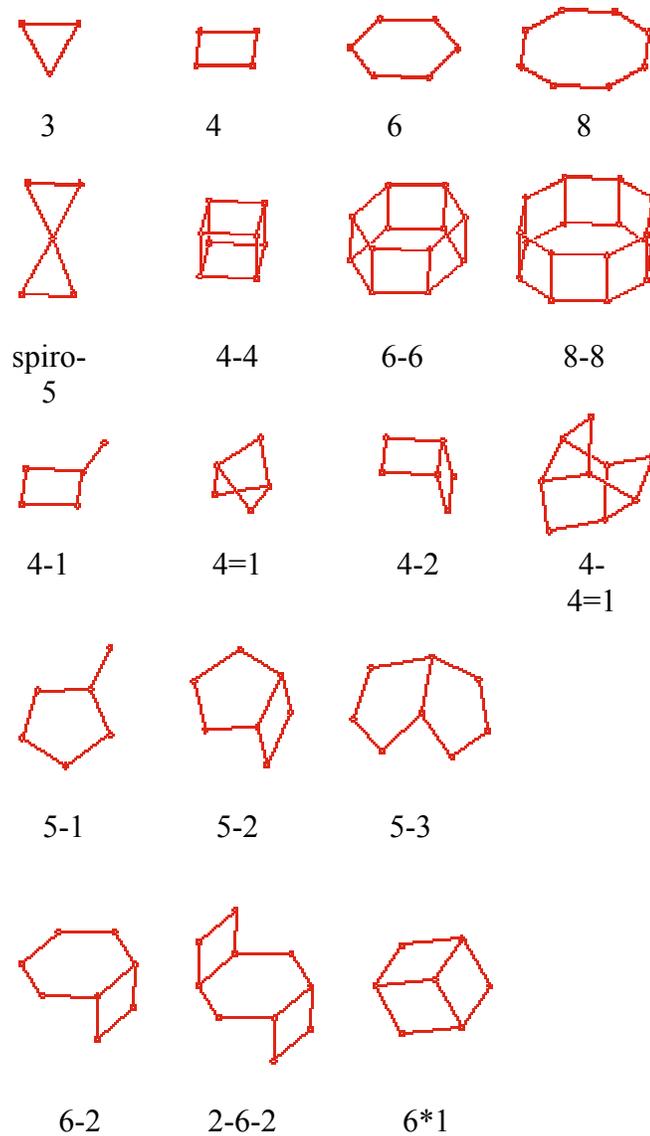


FIGURA 4. Unidades secundarias de construcción (SBU) de una zeolita ⁽¹²⁾.

La estructura de una zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la figura 5.

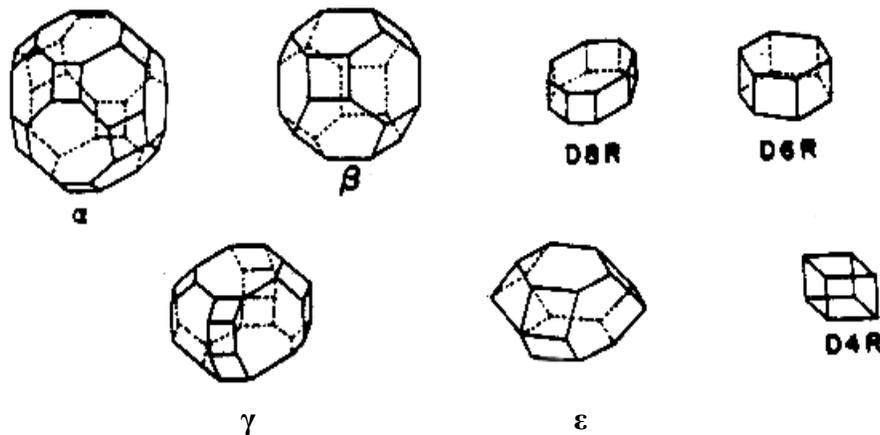


FIGURA 5. Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: α (26-edro Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo I) u octaedro truncado; D8R o doble anillo de ocho miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R o doble anillo de 4 miembros ⁽⁵⁾.

3.1.4.- Selectividad Geométrica

Las zeolitas presentan un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 , unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. Esta combinación origina espacios vacíos (canales y cavidades) dentro de las estructuras, los cuales son accesibles a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes. Este tipo de estructura microporosa le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. Ella presenta dos aspectos fundamentales ⁽⁵⁾:

Una selectividad geométrica o de forma.

Viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracristalino. Es decir, debido a que el diámetro de los poros y canales es de un tamaño cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas (Zeolita Y, Mordenita, Ofretita, ZSM5, A, etc), ello permite a las zeolitas comportarse como tamices moleculares, ya que en algunos casos impiden el acceso y en otros dificultan la difusión dentro del espacio intracristalino de moléculas muy voluminosas. Este tipo de selectividad, mencionada por primera vez en 1960 por Weisz y Frillete, ha sido hoy perfectamente puesta en evidencia. Ella es la base de numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica tales como el selectoforming, el M-forming, el dewaxing, la alquilación de tolueno, la isomerización de xilenos, la transformación de metanol en gasolinas, etc. La selectividad geométrica se utiliza además en la separación de n-parafinas, isoparafinas y en la separación de p-xileno de la mezcla de isómeros. En líneas generales se puede afirmar que la selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas muy voluminosas que no pueden penetrar o difundir a través de los poros presentan, como es lógico, una difusividad nula ⁽⁵⁾.

Se pueden distinguir tres tipos de selectividad geométrica:

 **Selectividad hacia los reactivos:** Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos de alcanzar a los sitios activos de la zeolita. Se produce cuando las moléculas de los reactivos son suficientemente pequeñas, las cuales pueden difundir dentro de los poros alcanzando los sitios activos de los catalizadores y así reaccionar transformándose en productos (ver figura 6). Esta

propiedad se emplea en diversos procesos industriales tales como, el selectoforming⁽⁵⁾

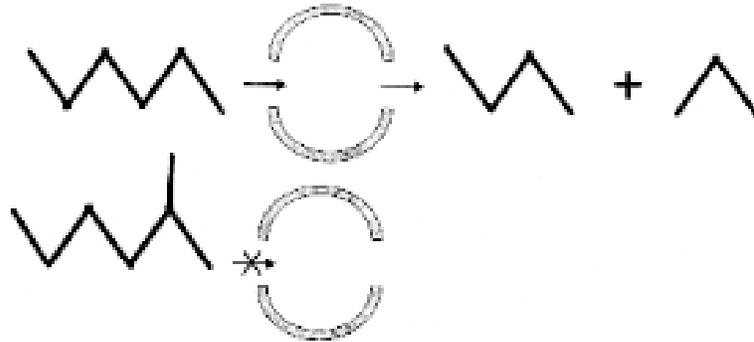


FIGURA 6. Selectividad hacia los reactivos⁽⁵⁾.

 **Selectividad hacia los productos:** Está relacionada con la dificultad o imposibilidad que ciertas moléculas de productos presentan en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas más pequeñas (figura 7). Se emplea en procesos como la obtención selectiva de p-xileno tanto por la alquilación de tolueno con metanol como por la isomerización de xilenos.

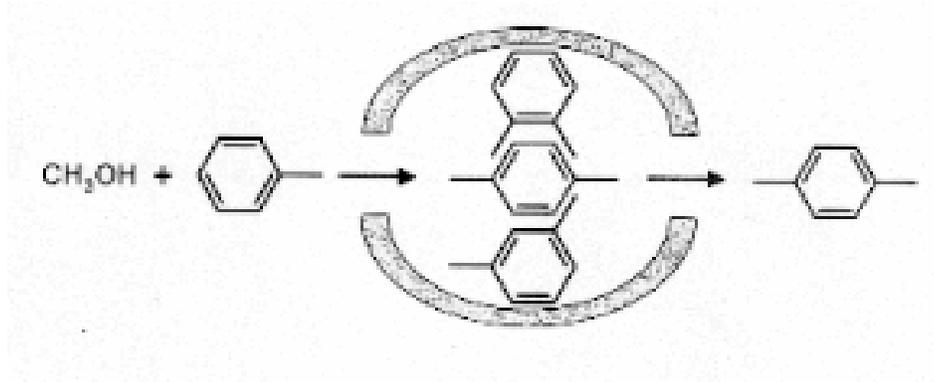


FIGURA 7. Selectividad hacia los productos⁽⁵⁾.

 **Selectividad hacia los estados de transición:** Esta ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos debido a impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares. Un ejemplo es la dismutación de xilenos, reacción que generalmente acompaña a la isomerización (ver figura 8).

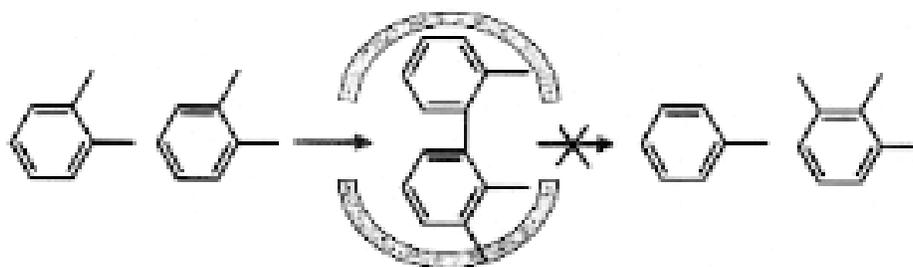


FIGURA 8. Selectividad hacia los estados de transición ⁽⁵⁾.

El descubrimiento de un número muy importante de nuevas zeolitas así como la posibilidad de modificarlas a través de numerosas maneras: modificaciones de porosidad, acidez, agregado de fases catalíticamente activas, permiten todavía prever desarrollos importantes en su utilización como catalizadores. En efecto, hoy en día es posible ajustar la porosidad y las propiedades de los centros activos a la transformación selectiva deseada imitando en ello, aunque aún de manera imperfecta, lo que la naturaleza hace a través de las enzimas.

Una selectividad de naturaleza energética o electrostática.

Tienen un origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracrystalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas y la misma es la base de numerosos procesos industriales de purificación

y separación, tales como el secado de gases refrigerantes, la adsorción de CO₂ del gas natural, la adsorción de óxidos de azufre y nitrógeno, la separación de mezclas olefinicas, etc. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas.

Mientras que la selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.).

3.1.5.- Aplicación Industrial de las Zeolitas

Una consecuencia importante derivada de la composición química de las zeolitas, se relaciona con el campo electrostático creado en el interior de su sistema poroso, como consecuencia de la presencia de las cargas iónicas. Este campo eléctrico genera un efecto polarizante que permite la adsorción selectiva de sustancias polares, tales como el agua. Este efecto es mas pronunciado en estructuras con mayores contenidos de Al. Esta propiedad sirvió de base para la primera aplicación comercial de la zeolita, en la primera parte de la década de los años cincuenta, cuando la Unión Carbide lanzó al mercado la zeolita Linde A para procesos de deshidratación y secado.⁽¹³⁾

La tabla 4 muestra algunos ejemplos de procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas.

TABLA 4. Aplicación industrial de las zeolitas ⁽⁵⁾.

Adsorción	Purificación	<ul style="list-style-type: none"> • Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural). • Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). • Anticcontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas).
	Separación	<ul style="list-style-type: none"> • Parafinas lineales de ramificadas. • Xilenos. • Olefinas.
Intercambios iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²). • Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas. • Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. • Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Se⁺²). 	
Catalizadores y soportes de catalizadores	<ul style="list-style-type: none"> • Craqueo catalítico. • Hidrocraqueo. • Hidroisomerización. • Transformación de metanol en gasolina. • Alquilación. • Isomerización de aromáticos C₈. • Polimerización. • Síntesis orgánica. • Química inorgánica. 	

3.1.6.- Obtención de Zeolita en Forma Ácida

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ , por otros cationes. Dicho intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. Las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes (Ca^+ , Mg^{+2} , La^{+2} ,...) presentan una gran actividad catalítica debido a la formación de sitios ácidos Brönsted ⁽⁵⁾.

En la figura 9, se representa de modo esquemático la superficie de una zeolita en forma sódica. Explícitamente se muestran los átomos de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O), y sodio (Na). Las paredes de los canales que forman la superficie interna están tapizadas de iones oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes cuya carga depende de la coordinación local o del efecto pantalla debido a los iones oxígeno de la red.

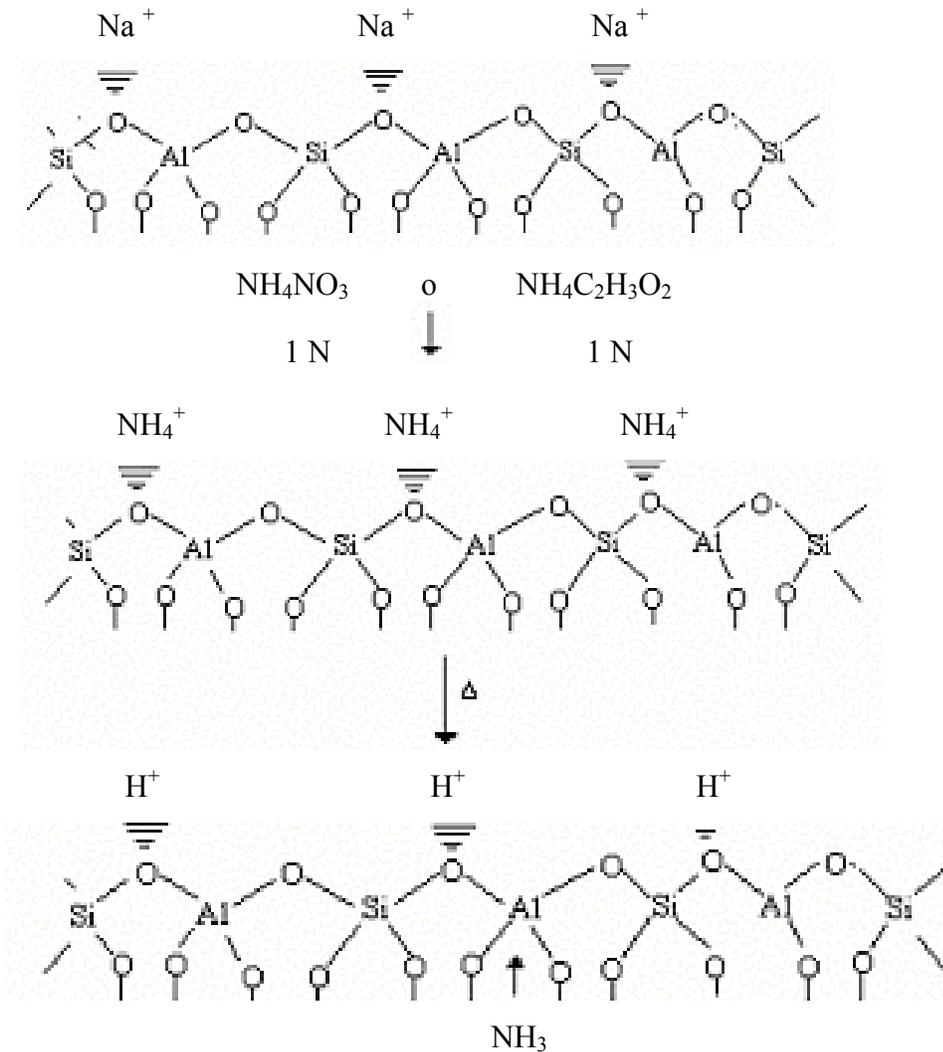


FIGURA 9. Intercambio catiónico en la zeolita sódica para la obtención de zeolitas ácidas⁽⁵⁾.

Al producirse un intercambio de la zeolita sódica con una solución 0,5 N de NH_4Cl ó NH_4NO_3 se produce la sustitución del catión Na^+ po el ión amonio NH_4^+ el cual equilibra al igual que el sodio la carga generada por los grupos AlO_2^- .

Posteriormente, por calentamiento las moléculas de NH_4^+ se descomponen en

NH_3 y H^+ , produciéndose la desorción del amoníaco y la formación de los sitios ácidos Brønsted.

Los sitios ácidos en la zeolita son los responsables de la actividad catalítica y la mayor o menor proporción de éstos va a depender de la relación Si/Al, sin embargo, se debe considerar que existe una relación entre la estabilidad de la estructura y el contenido de aluminio intrarreticular.

Además de la relación Si/Al presente en el sólido, la obtención de zeolitas ácidas depende de:

-  La naturaleza de las especies catiónicas, o sea del catión, de su carga, etc.
-  La temperatura.
-  La concentración de las especies catiónicas en solución.
-  Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.

3.1.7.- Efecto de la Relación Si/Al en Catálisis

La observación experimental de que las zeolitas más ricas en silicio son más estables, incentivó la búsqueda de nuevas estructuras de poro grande con mayor relación Si/Al y promovió, al mismo tiempo, el desarrollo de métodos químicos que permitieran la remoción estructural del Al sin causar el colapso de la estructura cristalina. Esta última alternativa resultó exitosa para el caso de las zeolitas tipo faujasita⁽¹⁴⁾.

En la medida en que la estructura zeolítica se hace más rica en silicio, la fuerza de los sitios ácidos se incrementan hasta alcanzar un límite, mientras que su población, que depende directamente del número de Al estructurales, decrece. Como consecuencia, la velocidad de reacción aumenta linealmente hasta lograr el valor de máxima fuerza ácida, a partir del cual disminuye de la misma forma debido a la reducción de la densidad de los sitios ácidos, este comportamiento se observa en muchas de las reacciones orgánicas catalizadas por ácido. La velocidad de reacción

expresada en moléculas transformadas por sitio ácido (turn over number, T.O.N) permanece constante luego de alcanzar el punto de máxima fuerza ácida. Para relaciones $\text{Si}/\text{Al} > 9$ disminuye la actividad catalítica debido a la disminución de la densidad de los sitios ácidos, tal como se muestra en la figura 10.

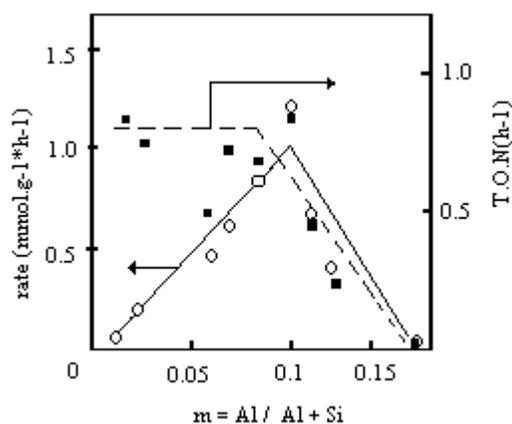


FIGURA 10. Actividad catalítica de la H-mordenita en la isomerización de ortodichlorobenceno^[15].

En 1972 los investigadores franceses Beaumont y Barthomeuf notaron que la fuerza ácida o acidez efectiva (α) de una zeolita tipo faujasita, sometida a tratamientos de desaluminación, se incrementaba desde cero para $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ hasta uno para $\text{Si}/\text{Al} \approx 7$. Adicionalmente, se percataron que los primeros átomos de Al (entre 30% y 35% del total) eran fácilmente removibles de la estructura, mientras que el resto estaba fuertemente atado a la red cristalina y era, en consecuencia, difícil de desaluminar. A partir de la ecuación 1, estos investigadores destacaron que α adquiere el valor de la unidad, que representa la máxima fuerza ácida, cuando el número de Al por celda unitaria alcanza el valor de 30.

$$\alpha = 1.45 * 10^{-2} \left[\frac{Al}{CU} \right] + 1.4 \quad (1)$$

Donde:

α = Factor de acidez o acidez efectiva.

$\frac{Al}{CU}$ = Número de Al por celda unitaria.

Un enfoque diferente, basado en el concepto de electronegatividad de Sanderson fue propuesto por Mortier en 1978, el cual concluye que al sustituir los átomos de Al por átomos de Si se incrementara la fuerza ácida, ya que la electronegatividad de estos últimos es mayor.

Otro argumento se basa en los ángulos de enlace del grupo Al-OH-Si. A mayor ángulo, mayor carácter iónico del enlace OH y mayor acidez superficial. En zeolitas, los ángulos de enlace se incrementan desde 137° hasta 170° al aumentar el contenido de silicio, bajo estas condiciones la inestabilidad del grupo Al-OH-Si aumenta, disminuyendo la energía de desprotonación e incrementándose consecuentemente la fuerza ácida.

3.2.- ZEOLITA Y

Estas zeolitas presentan una relación silicio aluminio superior a 1.5. Hidratadas y en forma sódica presentan parámetros de celda que varían entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. Esto hace que presenten 192 tetraedros por celda unitaria. Estructuralmente pertenecen al grupo C₆-C₆. Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de estos C₆-C₆, con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas β formando un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la supercaja α, con un diámetro interno igual 12.4 Å y a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8 Å⁽⁵⁾ (ver figura 11).

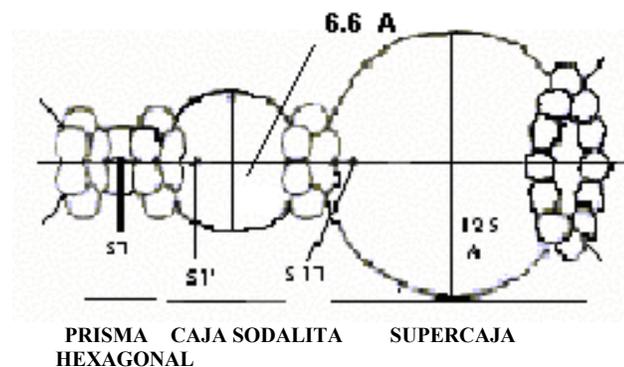


FIGURA 11. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita⁽⁵⁾.

La combinación de las supercajas α entre sí y con las cajas sodalitas originan la estructura final de la zeolita (ver figura 12). La misma presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

-  Un sistema formado por la unión de supercajas α, y al cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a 7.8 Å.

Un sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2.2 Å.

Si este segundo sistema de canales, debido a su pequeño tamaño de poro, es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas, el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. Esto último explica la gran utilización industrial de esta zeolita como catalizador en procesos de refinación.

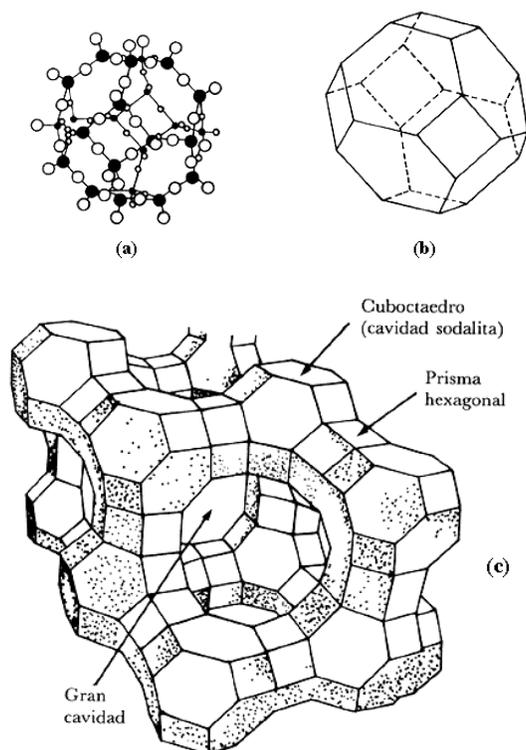


FIGURA 12. Estructura de una zeolita Y. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (*). Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita faujasita (c) ⁽¹¹⁾.

En esta figura, los átomos de silicio y de aluminio ocupan los vértices. Cada uno de ellos está rodeado por oxígenos y dichos oxígenos se encuentran en medio de los segmentos. El motivo repetido al infinito genera un sistema de cavidades comunicadas que resulta en una serie de canales, la simetría cúbica es evidente. La estructura se basa en un conjunto de cuboctaedros (constituidos cada uno por 24 tetraedros*).

La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica local que se traduce en *centros ácidos*. * Luego, la capacidad de intercambio iónica será alta. En las faujasitas, como ya se mencionó, dichos iones pueden ser Na, K, Ca, etc., y se sitúan en la red de la zeolita.

Si se analiza cuidadosamente la figura 13 se observa que hay varios tipos de cavidades (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) en las cuales se pueden encontrar los sodios. En esta figura, además de la representación convencional de la zeolita, se incluye una esquematización de la red, en dos dimensiones, para señalar las posiciones conocidas como sitios catiónicos y la ubicación de los átomos de oxígeno.

Fueron los cristalógrafos los que demostraron que los sodios se suelen colocar en los sitios I, II y III. Es más, los cationes, con la deshidratación, se ven obligados a abandonar posiciones en las que estaban vinculados (coordinados) con moléculas de agua cercanas a los oxígenos de la red. En promedio, por celda unitaria, 7.5 iones de Na^+ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na^+ en el II y alrededor de 20 Na^+ en sitios I'. Además, hay que imaginarse una cierta cantidad de cationes que, con el agua, se comportan como una solución fuerte y flotan libremente en la red.

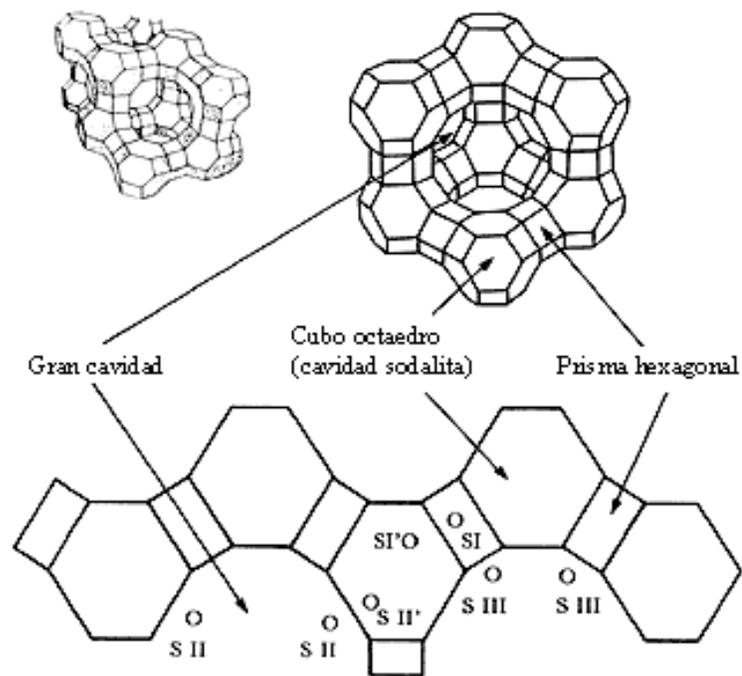


FIGURA 13. Posición de los sitios cationicos y de los átomos de Oxígeno $O_{(1)}$, $O_{(2)}$, $O_{(3)}$, $O_{(4)}$ para la Zeolita Y. ⁽¹¹⁾

- Los sitios SI localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios SI por malla),
- Los sitios SI' situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios SI' por malla, 4 por caja sodalita),
- Los sitios SII situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en las supercajas (32 sitios SII por malla),
- Los sitios S II' simétricos a los precedentes, en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas (32 sitios SII' por malla).

Estas zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes y/o bajo forma

protónica se utilizan en numerosos procesos de refinación y petroquímica, especialmente en craqueo catalítico ^(16, 17).

La fórmula química por celda unitaria puede expresarse como:



En la forma deshidratada de la zeolita Y, el desbalance de carga es compensado por protones ocupando ciertas posiciones en la zeolita, formando dos tipos de grupos hidroxílicos ácidos: los hidroxilos de las cajas α , son muy ácidos y directamente accesibles a los adsorbatos; y los hidroxilos de las cajas β , que son menos ácidos pero suficientemente móviles para interactuar con adsorbatos que no pueden entrar a las cajas α . De igual forma, los iones y las moléculas de agua tienen gran libertad de movimiento, lo cual permite el intercambio iónico, así como la deshidratación reversible y la adsorción.

3.3.- ZEOLITA BETA

La zeolita β descubierta en 1967 ⁽¹⁸⁾ es una zeolita sintética que cristaliza a partir de un gel de composición con las siguientes relaciones:

$$\begin{array}{ll} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10-200 & \text{Na}_2\text{O}/\text{TEAOH}= 0-0,1 \\ \text{TEAOH}/\text{SiO}_2= 0,1-1,0 & \text{H}_2\text{O}/\text{TEAOH}= 20-75 \end{array}$$

Se caracteriza por una relación Si/Al comprendida entre 2.5 y 50, por lo cual la zeolita β está clasificada entre los materiales ricos en silicio. Los datos catalíticos y de adsorción indican que esta zeolita puede poseer un sistema de poros tridimensional con anillos de 12 miembros, indicativo de un potencial tecnológico similar al mostrado por los materiales con estructura faujasita.

El armazón de la zeolita β , según la descripción realizada por Treacy, Newsam ⁽¹⁸⁾ y Higgins ⁽¹⁹⁾, está formado por un intercrecimiento de dos estructuras diferentes (polimorfos), constituidas por canales con anillos de 12 tetraedros y por cajas que corresponden probablemente a la intersección de estos canales. El polimorfo a, mostrado en la figura 14 a, presenta centros quirales y tiene un par enantiomorfo (polimorfo c), los cuales presentan grupos de simetría espacial $P4_122$ y $P4_322$, con $a=1,25\text{nm}$ y $c=2,66\text{nm}$. En el caso del polimorfo b, presentado en la figura 14 b, es aquiral de grupo espacial $C2/c$ con $a=1,76\text{nm}$, $b=1,78\text{nm}$, $c=1,44\text{nm}$ y $\beta=114,5^\circ$. Ambas estructuras se construyen a partir de las unidades terciarias (TBU) centro simétricas ordenadas en capas que se interconectan sucesivamente hacia la derecha (R) o hacia la izquierda (L). El polimorfo a presenta, según esta descripción, una secuencia de empaquetamiento ininterrumpido del tipo RRR... o LLL.... El polimorfo b posee entonces una secuencia de empaquetamiento alternada RLRL....

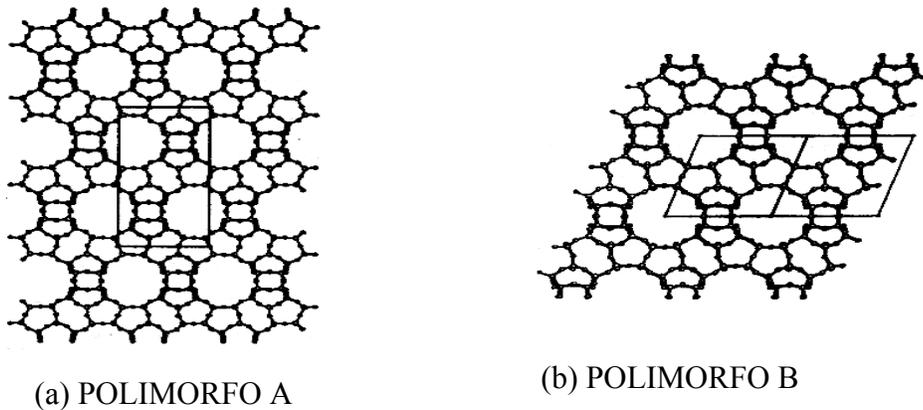


FIGURA 14. Estructuras que conforman la zeolita β ⁽¹⁹⁾.

En la figura 15 se presenta la estructura de la zeolita β , donde la unidad secundaria de construcción (a) está conformada por dos anillos de seis miembros (S_6R) conectados entre sí por dos anillos de 4 miembros y cuatro anillos de 5 miembros. Estas unidades se conectan entre sí por sus caras pentagonales formando una hélice (b) paralela al eje cristalográfico c (001). Dichas hélices se conectan a través de anillos de 4 miembros para formar una lámina estructural(c).

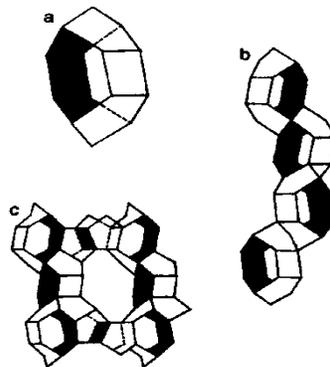


FIGURA 15 . Estructura de la zeolita β (a) SBU, (b) Hélice conformada por la conexión de unidades secundarias de construcción, (c) Hélices conectadas para formar una lámina estructural⁽¹⁸⁾.

La estructura de la zeolita β es atribuida a desplazamientos $a/3$ y $b/3$ de los tres arreglos estructurales ordenados, se han encontrado ^(18,19) tres sistemas de canales con 12 átomos de oxígeno. Existen dos canales lineales con un diámetro de poro de $6,6 \times 8,1$ Å paralelos a las direcciones (100) y (010). El tercer sistema de canales no es lineal y es paralelo al eje cristalográfico c con un diámetro de poro de $5,6 \times 6,5$ Å, según la figura 16, justificando todas estas características que sea clasificada entre las zeolitas de poro grande, como se mencionó al comienzo de esta sección. Dos de estos polimorfos pertenecen al sistema monoclinico y el otro al sistema tetragonal.

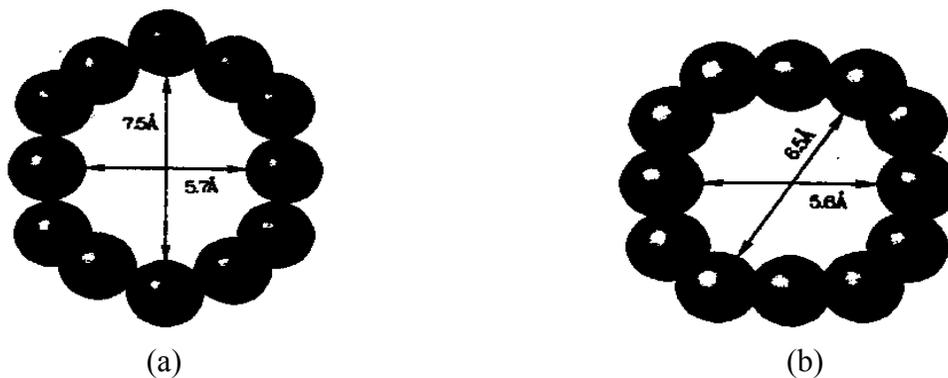


FIGURA 16. Representación del sistema poroso, abertura del sistema lineal (a) y del tortuoso (b) ⁽¹⁹⁾.

3.4.- HETEROPOLIÁCIDOS

3.4.1.- Definición

Los heteropoliácidos (HPA_s) tales como H₃PMo₁₂O₄₀ son polioxometalatos que presentan como unidad básica estructural aniones con metal-oxígeno octaédricos. Las propiedades catalíticas ácidas y redox de HPA_s han sido convencionalmente modificadas reemplazando los protones con cationes metálicos y/o cambiando el heteroátomo o las estructuras poliatómicas.

El uso de heteropoliácidos como precursores en la preparación de catalizadores ha tomado un gran auge en los últimos años debido a que estos sólidos ofrecen una amplia variedad de ventajas que pueden ser extensamente aplicadas en la catálisis. Los heteropoliácidos son la forma ácida de los heteropolianiones formados por la condensación de diferentes clases de oxoácidos. Su fórmula estructural es la siguiente:



Donde:

X= Representa el átomo central o heteroátomo.

M= Representa el átomo metálico.

.x,m,z= Representan las relaciones atómicas en la estructura.

Debido a su fuerte acidez Brønsted, ellos son extensamente usados como catalizadores ácidos homogéneos y heterogéneos. Otra única característica que hace a los sólidos HPA_s ser catalizadores comerciales son sus propiedades de adsorción y comportamiento en fase pseudo-líquida. Las aplicaciones industriales de los HPA_s como catalizadores homogéneos en procesos comerciales, son las siguientes: hidratación de propileno a 2-propanol e isobutano a terbutanol (TBA). Los HPA_s son altamente solubles en algunos solventes polares tales como el agua y aminas. Se reportó que los catalizadores HPA homogéneos fueron más activos que los ácidos

minerales convencionales en la síntesis de TBA ⁽²⁰⁾.

La acidez en soluciones de los heteropoliácidos con la estructura Keggin ha sido cuantitativamente caracterizada y comparada con la acidez de ácidos minerales ordinarios. En soluciones acuosas los heteropoliácidos son ácidos fuertes, los cuales son completamente disociados en todos los pasos. La acidez de esas soluciones expresada en términos de la acidez Hammett, es al nivel de la acidez de soluciones de HClO₄ Y CF₃SO₃H. Los solventes no acuosos ejercen un efecto diferente sobre las propiedades ácidas de los heteropoliácidos.

Según la definición de Gillespie's cualquier ácido puede ser denominado superácido cuando su acidez es más fuerte que la del ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 100%. La extraordinaria acidez de estos sólidos permite que las reacciones se lleven a cabo fácilmente bajo condiciones más favorables y promueven las síntesis orgánicas que no ocurrirían con la acidez media usual.

En la figura 17 se representa las fuerzas ácidas de líquidos y sólidos superácidos, donde se observa que los heteropoliácidos presentan una acidez mayor a los sólidos de ácido sulfúrico por 2 - 5 pKa unidades ⁽²¹⁾. Los catalizadores HPA_s son significativamente más eficientes que los catalizadores sólidos convencionales tales como sílice y sílice-alúmina ⁽²²⁾.

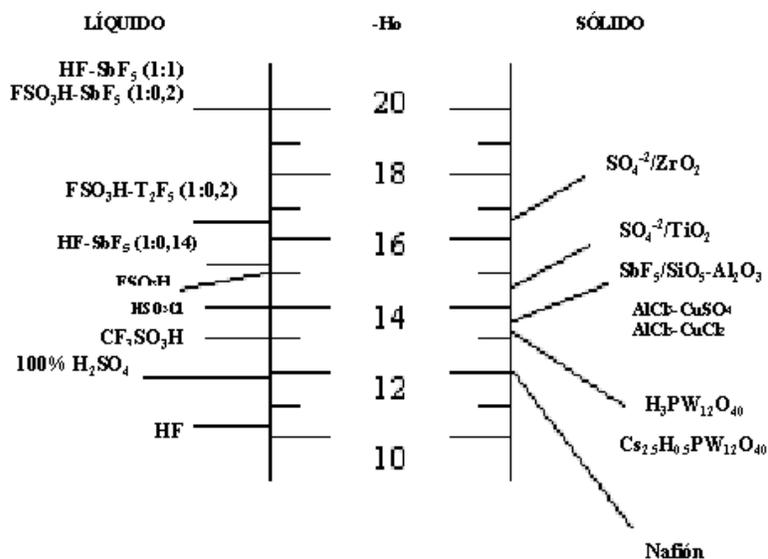


FIGURA 17. Fuerzas ácidas de líquidos y sólidos superácidos.

3.4.2.- Estructura

3.4.2.1.- Heteroátomos Tetraédricos: La estructura Keggin e Isómeros.

La estructura ilustrada en la figura 18 fue reportada primero por Keggin en 1993 para el ácido 12-tungstofosfórico. La estructura tiene simetría Td y ésta basada en un tetraedro central XO₄ rodeado por doce octaedro MO₆ (todos tipo I) arreglados en un tetraedro central XO₄ rodeado por doce octaedro MO₆ (todos tipo I) arreglados en cuatro grupos de tres octaedro ángulo-compartido M₃O₁₃, esos grupos (triples M₃) son enlazados por esquinas compartidas a cada otro y al tetraedro central XO₄⁽²³⁾. Un resumen de las dimensiones más importantes de la estructura α-Keggin basada en datos relativamente recientes de difracción de rayos X están dadas en la tabla 5.

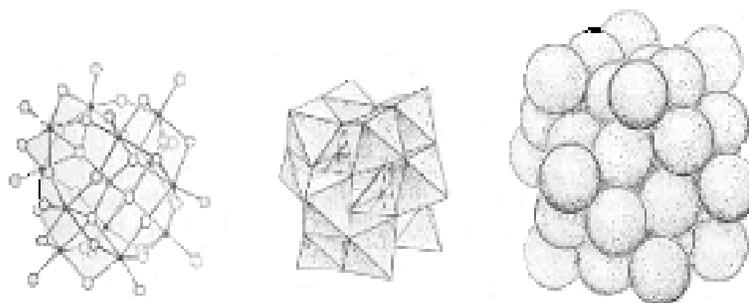


FIGURA 18. La estructura Keggin de aniones α - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ mostrada en las representaciones lazo, poliedral y espacios-llenos.

TABLA 5. Dimensiones significativas (Å) de aniones α -Keggin, $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$.

X	M	X-O _a	M-O _a	M-O _t	M...M
P	W	1.53	2.44	1.70	3.41 ^b 3.70 ^c
P	Mo	1.54	2.43	1.66	3.41 3.70
Si	W	1.63	2.38	1.68	3.42 3.68
		1.64	2.35	1.71	3.38 3.68
Si	Mo	1.62	2.35	1.67	3.36 3.70
Ge	Mo	1.73	2.29	1.69	3.35 3.74
H ₂	W	-	2.26	1.70	3.32 3.69
Co ²⁺	W, Co ^d	1.92	2.14	1.71	3.25 3.73

^a simetría Td promediada. ^b Dentro de triples M₃, espacios-compartidos octaedro MO₆.

^c Entre triples M₃, octaedro ángulos-compartidos.

^d Cristalográficamente desordenado, cada sitio M contiene un promedio 11/12 W+ 1/12 Co.

Los datos de la tabla 5 han sido promediados asumiendo un anión con punto simétrico Td. Mientras parece ser una buena aproximación para los tungstatos,

igualarlos en grupos de espacios no cúbicos, los tres aniones molibdatos tienen una simetría más cerrada al grupo quiral T. La reducción en simetría se puede deber al levantamiento de pequeños desalojos de los átomos Mo desde los planos espejos de los triples M_3 (ver figura 19). Los desalojos se obtienen de enlaces alternos cortos y largos Mo-O-Mo (1.86 y 2.00 Å en $Na_4GeMo_{12}O_{40} \cdot 40H_2O$). Por eso, Evans ha clasificado cuatro tipos comunes de estructuras: la estructura TIPO A, tiene los aniones sobre un cuerpo centrado enrejado ($a \sim 12$ Å, $Z=2$) con el anión central girado 90° hacia sus ocho vecinos. Esta es la estructura original de Keggin “ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ ”, sin embargo, datos recientes de difracción de rayos X muestran su cristal como un hexahidrato.

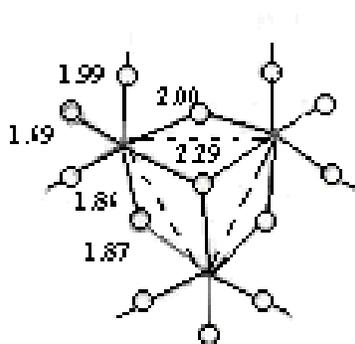


FIGURA 19. La representación del grupo ángulos-compartidos en $\alpha-[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ muestra la reducción en simetría de C_{3v} a C_3 . Distorsiones análogas en los otros grupos Mo_3 reduce sobre todo la simetría de T_d a T.

La estructura TIPO B, tiene los aniones sobre una cara-centrada cúbica o pseudocúbica enrejada ($a \sim 23$ Å, $X=8$), cada anión girado 90° hacia sus vecinos. La estructura es abierta (densidad ~ 3.6 g/cm³) y conformada alrededor de 30 moléculas de agua por anión. Las formulas generalmente contienen 29 H_2O . Recientes estudios de rayos X realizados por Bradly y Illingworth a heteropoliácidos del tipo

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ muestran que no es seguro el número de moléculas de agua, el cual puede variar. La permanencia de agua es altamente desordenada, un problema común con los más altos hidratos de heteropoliácidos y sal.

La estructura TIPO C, es hexagonal (espacio grupo $P6_222$) y parece ser una estructura común de sales con 4,5 o 6 iones K^+ , Rb^+ y NH_4^+ . Algunos ejemplos son: $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$, $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$ y $K_5PV^{IV}W_{11}O_{40} \cdot 20H_2O$. Los aniones en esas estructuras son arreglados como los átomos de silicón en cuarzo.

La estructura TIPO D, presenta un sistema simple cúbico enrejado con células dobladas ($a \sim 22\text{Å}$, $Z=8$) con cada anión girado 90° hacia sus vecinos. Esa estructura es observada en sales con 7,8 o 9 iones K^+ , Rb^+ y NH_4^+ . Los aniones Keggin con altas cargas resultan de las sustituciones al azar de uno de los átomos tungsteno por una valencia inferior de un metal o por la pérdida de un grupo WO^{4+} para formar un anión.

3.4.3.- Propiedades generales

Típicamente los polioxoaniones son especies de agua y aire estables de gran tamaño ($6-25 \text{ Å}$) y alto peso iónico (ca. 1000-10000). En soluciones acuosas son expuestos a descomposición de iones hidróxido. Por lo tanto, el pH a la cual tales reacciones son rápidas y/o completas puede variar mucho ($pH \sim 1 - 14$), dependiendo del polianión. Los polianiones son frecuentemente mucho más estables (o cinemáticamente inerte) hacia H_3O^+ . Tales ácidos pueden ser extremadamente solubles en agua u otro solvente polar (soluciones con densidades mayores de 4 gr/cm^3), y presenta grandes constantes de disociación ($pK < 0$).

Los heteropoliácidos cristalinos y sus sales, son con frecuencia altamente hidratados, alrededor de 50 moléculas de agua por anión. Mucha de esa agua se adsorbe al igual que en las zeolitas y por consiguiente, la composición cristalina puede variar. Una extensa variedad de heteroátomos pueden ser incorporados en los heteropolianiones. Los heteroátomos son ocasionalmente estabilizados en estados de

oxidación inusual o en geométricas coordinaciones. Por ejemplo: Ni^{4+} , Re^{6+} , tetraedro Co^{3+} .

Finalmente muchos polianiones son fuertes agentes oxidantes y experimentan reducciones reversibles, de uno o dos electrones principalmente, a especies de valencias mezcladas, intensamente coloreadas conocidas como heteropoliazules. Los polianiones se conocen como aquellos que pueden aceptar más de 32 electrones, sin sufrir mayores cambios estructurales.

3.4.4.- Aplicaciones

Las aplicaciones de los heteropolianiones centrales están basadas en sus propiedades redox, sus altas cargas y pesos iónicos.

3.4.4.1.- Análisis

La formación y precipitación subsiguiente o reducción de aniones $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ forman las bases de los métodos analíticos gravimétricos y colorimétricos. Las variaciones abarcan el uso de mezclas de molibdato-vanadato o tungstato-vanadato. Las determinaciones analíticas de elementos tales como: Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ca y Sb están basadas en complejos indefinidos estructuralmente de los elementos con $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ o $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

3.4.4.2.- Aplicaciones bioquímicas

Los ácidos fosfotungsticos han sido usados como precipitantes de proteínas, y como reactivos analíticos para proteínas, alcaloides y purinas; por ejemplo, los aniones $[\text{P}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ para la determinación colorimétrica de ácido úrico y colesterol⁽²³⁾.

El ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, en soluciones acuosas o etanólica, es también muy usado como una mancha de un inespecífico electrón-denso para microscopía electrónica.

3.4.4.3.- Catálisis

Los heteropoliácidos y sus sales han sido usados como catalizadores heterogéneos para una amplia variedad de reacciones. Por ejemplo: oxidación de propileno e isobutileno a ácidos acrílico y metacrílico, y amoxidación y acrilonitrilo; oxidación de hidrocarburos aromáticos; polimerización de olefinas y epoxidación; hidrodesulfurización. Estudios recientes muestran que los sólidos heteropoliácidos serán eficientes catalizadores en la policondensación de benzil alcoholes, y el tipo de alquilación Friedel-Crafts, acilación y sulfonación de aromáticos, para la oxidación de crotonaldehído o butadieno a furan, y para la deshidratación de alcoholes⁽²³⁾.

3.4.4.4.- Otras aplicaciones

Sales insolubles de heteropolianiones, especialmente amonio molibdofosfato, han tenido un gran uso y están comercialmente disponibles como materiales de intercambio-iónico. Trabajos recientes en esa área abarca cromatografía de capa-fina de aminoácidos, membranas ión-selectiva, y la preparación de nuevos intercambios-iónicos basados en heteropolianiones. Los ácidos cristalinos 12-tungstosfórico y 12-molibdofosfórico son excelentes conductores protónicos y ambos heteropoliácidos, son electrocromicos en el estado sólido, como consecuencia de la formación de heteropoliazul. La formación de heteropoliazul ha sido también usada para detectar los radicales de alcohol o ácido carboxílico generado por radiólisis de soluciones acuosas⁽²³⁾.

3.5.- MÉTODOS DE DESALUMINACIÓN

La resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, esto es, al aumentar la relación Si/Al estructural. La

desaluminación consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio del esqueleto cristalino sin afectar apreciablemente el grado de cristalinidad del sólido ⁽⁵⁾.

Los materiales zeolíticos ricos en silicio resultan atractivos como catalizadores y soportes catalíticos en una variedad de procesos comerciales, como el craqueo de hidrocarburos, debido a que éstos combinan características de tamaño de poro y selectividad de forma deseables, con una alta estabilidad térmica, lograda por el alto contenido de silicio.

En 1964, Barrer y Makii ⁽²⁴⁾ desaluminaron por primera vez una zeolita natural rica en silicio llamada clinoptilolita (Si/Al= 5) utilizando como agente desaluminante ácido clorhídrico de diferentes concentraciones. Estos autores encontraron que el aluminio inicialmente presente en la estructura zeolítica había sido totalmente removido cuando desaluminaron con HCl 5 N, conservándose la cristalinidad de la estructura zeolítica.

Este método no puede ser utilizado en zeolitas de alto contenido de aluminio como las zeolitas tipo faujasita, debido a que pierden apreciablemente su cristalinidad.

En 1967, Kerr ⁽²⁵⁾ propuso la formación de enlaces Si-O-Si, después de la formación del “nido de oxidrilos” propuesto por Barrer y Makii. Esto trae como consecuencia la contracción de la celda unitaria, observable por una disminución del parámetro de celda (Ao).

En 1968, Mc Daniel y Maher ⁽²⁶⁾ obtuvieron la zeolita “Y-ultraestable”. Para ello prepararon la forma amónica de la zeolita intercambiándola con sulfato de amonio, y luego la sometieron a tratamientos hidrotérmicos. Kerr observó que el aluminio era extraído de la estructura cristalina.

Scherzer ⁽²⁷⁾, utilizando la misma técnica hidrotérmica desarrollada por Mc Daniel y Maher, logró remover hasta un 98% del contenido inicial de aluminio de una zeolita NH₄Y.

En 1968, Kerr ⁽²⁸⁾ desarrolló un método de desaluminación utilizando EDTA

como agente desaluminante, encontrando que para una desaluminación mayor del 50% había pérdida apreciable de la cristalinidad.

En 1978, Kerr y col ⁽²⁹⁾ modificaron su primer método de desaluminación. El nuevo método consiste, en agregar controladamente una solución de ácido clorhídrico de concentración apropiada, a una mezcla de zeolita con una solución de la sal dimetálica del ácido H₄EDTA. Con este nuevo método de Kerr otros autores han logrado desaluminar zeolitas del tipo faujasita en un 80%, con retención de más del 60% de la cristalinidad.

En 1980, Beyer y Belenykaja ⁽³⁰⁾ desarrollaron un método de desaluminación aplicable a zeolitas tipo faujasitas, utilizando como agente desaluminante tetracloruro de silicio. Partiendo de una zeolita intercambiada con amonio, el proceso de desaluminación es llevado a cabo en un solo paso y en ausencia de vapor de agua. Los citados autores obtuvieron con este método productos desaluminados con una relación SiO₂/Al₂O₃ desde 40 hasta 100.

En 1983, Pál Fejes y col ⁽³¹⁾ desaluminaron zeolitas de alto contenido de silicio como la mordenita y la clinoptilolita, utilizando fosgeno (COCl₂) como agente desaluminante. De acuerdo con estos autores la zeolita tipo faujasita no puede ser desaluminada con fosgeno sin que colapse su estructura cristalina.

3.6.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Para percatarse que las propiedades catalíticas son las deseadas en la síntesis y modificación de catalizadores (intercambio, desaluminación, etc.) se debe realizar una caracterización fisicoquímica bastante completa de las muestras ⁽⁵⁾ ya que la presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas pueden alterar el producto final de la síntesis.

Algunas técnicas de análisis convencionales utilizadas en la caracterización de zeolitas son la difracción de rayos X, la espectroscopia infrarroja y la adsorción física de gases. Debido a las limitaciones inherentes a cada uno de estos métodos, se hace

necesario el uso de dichas técnicas en conjunto, obteniendo de esta manera una buena caracterización, tanto cualitativa como cuantitativa de la muestra⁽⁵⁾. A través de ellas pueden obtenerse informaciones tan importantes como el grado de pureza y/o cristalinidad así como el parámetro de celda unitaria.

3.6.1.- Difracción de Rayos X

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados:

-  Cualitativamente: para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas.
-  Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria.

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cuantitativas, la difracción de rayos X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con las de una muestra patrón la cual se considera perfectamente pura y cristalina. Para una evaluación cuantitativa debe tenerse sumo cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse ya que algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita⁽⁵⁾.

3.6.2- Espectroscopia Infrarroja (IR)

La interpretación de los espectros de IR se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por RX y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un

espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y conteniendo el mismo tipo de subunidades estructurales tales como dobles anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros (cajas cancrinitas, gmelinitas, sodalitas, etc) y aberturas de poro ⁽⁵⁾.

De acuerdo a la correlación FKS, propuesta por Flanigen y col, las vibraciones estructurales pueden clasificarse en:

 Vibraciones internas de los tetraedros TO₄ o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.

 Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Las vibraciones se asignan a los grupos TO₄ y a los enlaces T-O de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T.

La utilización de la espectroscopia infrarroja en la zona de vibración estructural (300-1300 cm⁻¹) permite recabar información sobre:

 Modificaciones estructurales: La retención de la intensidad de las bandas de estructura sensibles a cambios en la composición química refleja la conservación de altos grados de cristalinidad. El ensanchamiento y reducción de las intensidades de dichas bandas indican destrucción estructural, descomposición y alto grado de defectos. Sin embargo, los cambios en intensidad y los desdoblamientos de bandas hacen bastante difícil la aplicación del IR en la determinación del grado de cristalinidad de ciertas zeolitas. Se requiere de una cuidadosa medida de los espectros así como de una muy buena integración de las intensidades.

 Relación Si/Al intrarreticular: Las frecuencias de vibración disminuyen linealmente al incrementar la fracción de aluminio intrarreticular; esta relación lineal

es fuertemente dependiente del tipo de vibración. Cabe señalar, que el desplazamiento de las bandas no es el mismo para todas las zeolitas sino que difiere de una estructura a otra, llegando a ser prácticamente nulo en zeolitas ZSM-5.

 Cambios en el orden estructural: En zeolitas desaluminadas que presentan altos grados de cristalinidad se observa una mayor intensidad y una mejor definición de las bandas de vibración estructural. Ello indica un incremento en el grado de perfección del cristal y una reducción en el número de defectos, probablemente debido a un carácter más isotrópico en las vibraciones de los átomos T.

3.6.3.- Adsorción Física de Gases

El grado de cristalinidad de una zeolita puede estimarse a través de la adsorción física de gases. Dos métodos son utilizados en la cristalinidad de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas: el método volumétrico, en donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza ⁽⁵⁾.

El porcentaje de retención de cristalinidad (o de zeolita en un catalizador) se determina comparando la capacidad de adsorción de la muestra con la de una zeolita patrón, la cual no presenta impurezas cristalinas y tiene una capacidad de adsorción de gas próxima al valor teórico determinado a partir de su estructura cristalina. En el caso de zeolitas con estructuras desconocidas se toma como referencia la muestra que presente la mayor capacidad de adsorción ⁽⁵⁾.

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción, lo cual facilita las medidas experimentales.

Existen cinco tipos diferentes de isothermas de adsorción, y todas ellas están directamente ligadas a texturas específicas de distintos sólidos ⁽³²⁾.

Isoterma del tipo I: Esta se conoce también como isoterma de Langmuir. Se caracteriza por un alto grado de adsorción a presiones relativas muy bajas, y es característica de sólidos microporosos, para los cuales el pozo energético se encuentra en su máximo potencial. La extrapolación de la parte plana de la isoterma hasta una presión relativa de cero, permite obtener el volumen microporoso del sólido.

Isoterma del tipo II: Corresponde a sólidos no porosos o que contienen poros muy grandes (macroporos). Esta isoterma presenta un “plateau” a presiones relativas bajas, que corresponde a la saturación de la primera capa del sólido, y el cual permite determinar su área superficial.

Isoterma del tipo III: Corresponde a sólidos macroporosos ya que la condensación capilar no ocurre sino a presiones relativas cercanas a 1. Este tipo de isoterma se comporta de una manera muy distinta a las anteriores, ya que presenta una forma convexa a bajas presiones. Eso indica que la energía liberada por la interacción de dos moléculas del gas adsorbidas en sitios vecinos, es mayor que la energía liberada por la adsorción de una molécula del gas en un sitio de adsorción aislado en la superficie del sólido. A medida que la presión del gas aumenta, comienza la condensación en multicapas, y hace que ocurra la adsorción. Por lo tanto, la isoterma sigue un aumento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad.

Isoterma del tipo IV: Esta refleja un comportamiento más bien parecido a la isoterma tipo II, con la salvedad que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas (presiones relativas intermedias). Este tipo de isotermas representa sólidos mesoporosos, y son las únicas (salvo en muy raros casos) que muestran histéresis durante la desorción, es decir, la isoterma de desorción no sigue el mismo camino que la isoterma de adsorción.

El fenómeno de histéresis está ligado a dos causas fundamentalmente, primero, se debe a que durante la adsorción, la cavidad del poro es la que rige el fenómeno de la adsorción, es decir el llenado por capas, primero la primera, luego la

segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca ó entrada del poro, mientras más pequeña es la entrada del poro, mayor es la histéresis, ya que se tiene que romper el menisco que ocurre cuando condensa el gas en los poros. Cuando ocurre la condensación, el nitrógeno gaseoso pasa a líquido (mojante) y forma un menisco con un ángulo de contacto cercano a cero. Ahora bien, al disminuir la presión durante la desorción, éste ángulo de contacto se ve distorsionado hacia valores mayores que cero, y sigue así hasta la ruptura del menisco y entonces el líquido adsorbido se resorbe completamente. Todo eso llevaría a pensar que el fenómeno de adsorción difiere del fenómeno de desorción, y por lo tanto se explica y se justifica la presencia de la histéresis.

Isoterma del tipo V: Esta se comporta de una manera similar a la isoterma del tipo III en cuanto a la forma convexa que toma a bajas presiones relativas. Sin embargo, en este caso la condensación capilar ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que se trata de sólidos mesoporosos con una superficie que podría estar cargada negativamente, y por lo tanto es capaz de repeler las moléculas de nitrógeno que también están cargadas negativamente debido a su momento bipolar. La situación puede ser subsanada cambiando el adsorbato por otro, con moléculas más inertes como por ejemplo el argón.

La adsorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller) lo cual indica un casi completo llenado de los poros a presiones relativas bastante bajas (figura 20).

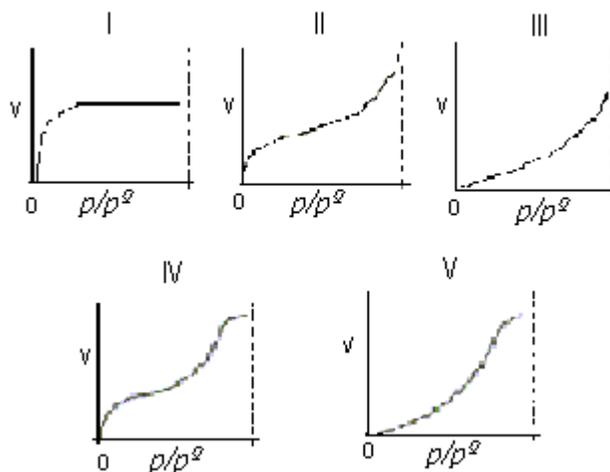


FIGURA 20. Clasificación de las isothermas de absorción según Brunauer-Emmett-Teller.

En estas isothermas, la adsorción se incrementa rápidamente y luego alcanza un valor constante para presiones relativas bajas ($P/P_0 \leq 0.15$). Aunque inicialmente este tipo de isoterma fue asignada a una adsorción en monocapa, hoy en día se sabe que la misma es característica de una adsorción en multicapa en sólidos microporosos. El valor límite de la adsorción refleja el completo llenado de los microporos.

La isoterma puede sufrir alteraciones debido a modificaciones en la microporosidad del sólido. En el caso específico de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero. Esto valida la escogencia de valores bajos de presiones relativas para estimar el grado de cristalinidad de una zeolita.

3.7.- ANÁLISIS QUÍMICO

La técnica empleada para la determinación del porcentaje en peso de los elementos en la zeolita fue la espectroscopia de absorción atómica. Como cualquier otro método espectral, esta técnica utiliza dos variables analíticas inherentes, una cualitativa y una cuantitativa.

La variable cualitativa está representada por la longitud de onda a la cual se manifiesta la absorción para cada elemento analizado, ya que dicha absorción ocurre a la misma longitud de onda a la que el elemento produce sus emisiones cuando éste es excitado. Se puede notar entonces que aunque las emisiones puedan aparecer a todas las longitudes de onda donde ocurre la adsorción, ésta no ocurre a todas las longitudes de onda donde hay emisión. La preferencia viene dada a la longitud de onda correspondiente a la línea de resonancia de cada elemento. La variable cuantitativa, como todas las variables que pueden ser medidas instrumentalmente, está condicionada por varios factores experimentales que pueden influir en la respuesta al fenómeno de absorción, el cual depende de la concentración absoluta o relativa de la muestra analizada.

La absorción es cuantitativamente una función de la concentración de átomos en el camino del rayo de luz de la fuente. Esta concentración es una función de la velocidad instantánea a la cual la muestra es consumida produciendo el vapor atómico absorbido, y éste está también relacionado a la concentración del elemento a ser determinado en la muestra o en la solución, según lo muestra la Ley de Beer.

3.8.- REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

3.8.1.- Ácidos Carboxílicos

Los ácidos carboxílicos son moléculas polares, y al igual que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otros tipos de moléculas polarizadas como es el caso del agua y alcoholes⁽³³⁾. El ácido de cinco átomos de carbono es parcialmente soluble y los superiores son virtualmente insolubles.

Los ácidos carboxílicos son muy solubles en los alcoholes, porque forman con ellos enlaces por puente de hidrógeno, además, los alcoholes no son tan polares como el agua, de tal forma que los ácidos de cadena larga son más solubles en ellos que en el agua. La mayor parte de los ácidos carboxílicos son bastantes solubles en disolventes no polares como el cloroformo, éter, benceno, etc.

Los ácidos carboxílicos presentan valores de $pK_a \approx 5$, es por ello que no son tan fuertes como los ácidos minerales o inorgánicos, pero si son mucho más ácidos que otros grupos funcionales, como es el caso de los alcoholes, los cuales tienen un pK_a que varía entre 16 y 18.

3.8.2.- Conversión a Ésteres

Frecuentemente los ácidos se convierten a sus ésteres por medio de los cloruros de ácido, como se aprecia en la figura 21.

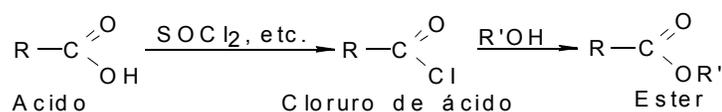


FIGURA 21. Esquema de la reacción de esterificación con cloruro ácido⁽³⁴⁾.

Un ácido carboxílico se convierte directamente a un éster al calentarlo con un alcohol en presencia de un poco de ácido mineral, por lo general ácido sulfúrico concentrado o cloruro de hidrógeno seco (ver figura 22). Esta reacción es reversible y alcanza el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos⁽³³⁾.

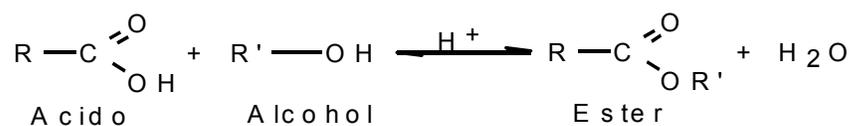


FIGURA 22. Esquema de la reacción de esterificación empleando como reactivo alcohol.

Por ejemplo, si hacemos reaccionar un mol de ácido acético con uno de alcohol etílico en presencia de un poco de ácido sulfúrico hasta alcanzar el equilibrio (después de varias horas), se tiene una mezcla de casi dos tercios de mol de éster y de agua, y un tercio de mol de ácido y de alcohol. Si comenzamos con un mol de éster y otro de agua, obtenemos otra vez esta misma mezcla de equilibrio en presencia de ácido sulfúrico. El mismo catalizador para la reacción directa, el ión hidrógeno, también cataliza necesariamente la reacción inversa, la hidrólisis.

Esta reversibilidad es un inconveniente en la preparación directa de un éster a partir de un ácido; la preferencia por la vía del cloruro de ácido se debe a que ambos pasos, la preparación del cloruro y la del éster con este último, son esencialmente irreversibles y llegan a la terminación.

Sin embargo, la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso. A menudo resulta útil si se aplica conocimientos de los equilibrios. Si el ácido y el alcohol son baratos y de fácil adquisición, se utilizan en exceso para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos y aumentar así el rendimiento en éster. Por ejemplo, al observar la

figura 23, conviene emplear ocho moles del económico alcohol etílico para convertir un mol más del muy valioso ácido γ -fenilbutírico en el éster.

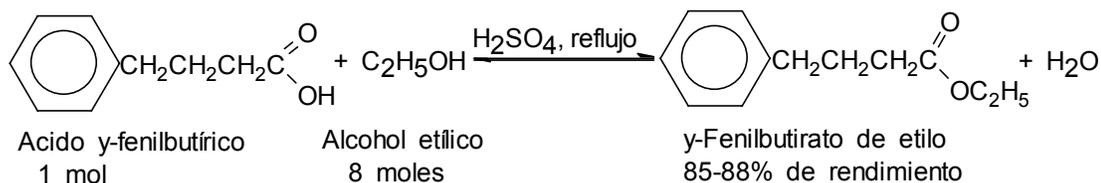


FIGURA 23. Esquema de desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos.

A veces, el equilibrio se desplaza por eliminación de uno de los productos. El equilibrio es particularmente desfavorable si utilizamos fenoles (ArOH) en lugar de alcoholes. No obstante, si se elimina agua durante la reacción, obtenemos ésteres fenólicos (RCOOAr) con rendimientos importantes. El orden de reactividad en la reacción de esterificación se presenta en la figura 24.

La presencia de grupos voluminosos próximos al lugar de la reacción, en el alcohol o en el ácido, disminuye la velocidad de la esterificación (y la de la reacción inversa la hidrólisis). El impedimento estérico puede ser tan marcado que se necesitan métodos especiales para preparar ésteres de alcoholes terciarios de ácidos, como 2,4,6-trimetilbenzoico (ácido mesitoico).

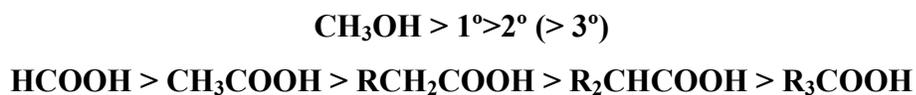
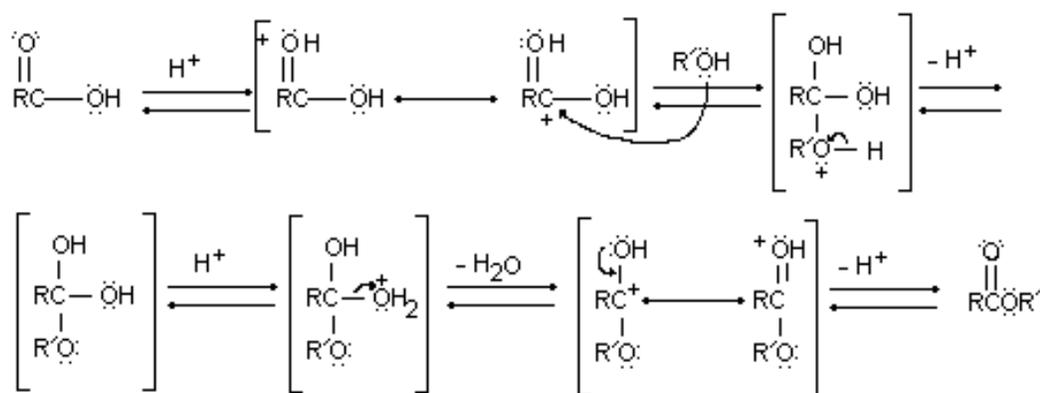


FIGURA 24. Reactividad en la esterificación.

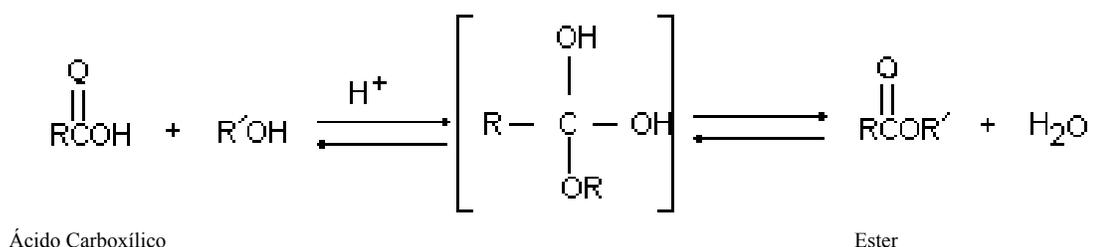
El mecanismo de la esterificación es, necesariamente, el inverso exacto del de la hidrólisis de ésteres.

3.8.3.- Mecanismo de Reacción de Esterificación

Como en muchos procesos de reacción de aldehidos y cetonas, la esterificación se produce a través de una serie de pasos de protonación y de desprotonación. El oxígeno del grupo carbonilo es protonado, donde el alcohol nucleofílico ataca al carbón cargado positivamente, surgiendo la eliminación de agua y por lo tanto, produciendo el ester⁽³⁵⁾.



El mecanismo de reacción puede simplificarse, quedando de la siguiente manera:



Note que en una reacción de esterificación, es el enlace C-O del ácido carboxílico que se rompe y no el del enlace O-H del ácido o el enlace C-O del alcohol.

3.9.- ANTECEDENTES

A continuación se presentan los resultados obtenidos por Joubert S, Johan y Castillo A, Eduardo en el estudio del efecto de la acidez en el comportamiento de tamices moleculares en la obtención de esteres. En la selección del catalizador, observaron que algunas de las zeolitas β e Y usadas no presentaron actividad catalítica al efectuar la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. En el caso de la zeolita HY se atribuyó la elevada pérdida de cristalinidad a tratamiento térmico, y por lo tanto, colapso de la estructura, ocasionando la pérdida de los sitios ácidos que catalizarían la reacción, mientras que en el caso de la zeolita β , la falta de actividad catalítica se explicó por la presencia de aluminio extra-estructural, que posiblemente impediría el acceso del ácido benzoico a los sitios ácidos⁽³⁶⁾.

Las zeolitas impregnadas con H_2SO_4 presentaron una elevada actividad catalítica. La conversión obtenida utilizando zeolitas HY impregnadas con ácido sulfúrico es hasta cuatro (4) veces mayor que la obtenida por la zeolita DH β (3). Esta actividad corresponde en realidad a una catálisis homogénea debido a la pérdida del ácido sulfúrico proveniente de estos catalizadores. Por lo tanto, el aumento en la conversión de la sílice-alúmina y zeolita HY con respecto a la zeolita DH β (3)* es producto del incremento en la cantidad H_2SO_4 desprendido, en consecuencia, en la selección del catalizador más activo se consideraron los sólidos sin impregnar, es por ello que se empleó en las reacciones la zeolita DH β (3)⁽³⁶⁾.

Con respecto a la selección de las condiciones óptimas de reacción se tomo como variables la relación molar entre los reactivos y la relación entre la masa de catalizador y la del AcBz. Las reacciones se realizaron a 60°C de temperatura y durante un tiempo de 24 horas. Los resultados como se muestran en la tabla 6, lógicamente indican que al reducir la relación entre la masa de catalizador y la del AcBz en un 50% y un 75% la conversión disminuye hasta en 90% aproximadamente.

* DH β (-) el \cdot indica la concentración de ácido clorhídrico utilizada en el tratamiento de desaluminación de la zeolita β .

TABLA 6. Efecto de la relación másica zeolita DH β (3)/ AcBz sobre la conversión del ácido benzoico ⁽³⁶⁾.

Relación Másica Zeolita/ AcBz	Relación Molar AcBz/MeOH	Concentración Molar AcBz	Conversión Molar [%]
¼	1/10	2.2	14.1
1/8	1/10	2.2	2.1
1/16	1/10	2.2	1.5

Con respecto a la relación molar entre los reactivos, como se puede observar en la tabla 7, las conversiones más altas se logran empleando concentraciones elevadas de AcBz y MeOH con una relación molar de 1/5. Por lo tanto, para esta reacción se debe favorecer la formación del producto incrementando las concentraciones de los reactivos y manteniendo una relación molar AcBz/MeOH de 1/5, lo cual se puede hacer disminuyendo la cantidad del standard interno o solvente.

TABLA 7. Efecto de la relación molar AcBz/MeOH sobre la conversión del ácido benzoico ⁽³⁶⁾.

Relación Molar AcBz/MeOH	Relación Másica Catalizador/AcBz	Concentración Molar AcBz	Conversión Molar [%]
1/5	¼	2.2	11.4
1/10	¼	1.6	7.3
1/20	¼	1.1	2.8

Sobre la base de los resultados anteriores se establecieron como condiciones óptimas una relación molar AcBz/MeOH de 1/5 y una relación másica zeolita/AcBz de ¼.

En un estudio realizado por Yudao Ma, Q.L.Wang y otros investigadores titulado esterificación catalizada por zeolitas. I. Síntesis de acetatos, benzoatos y ftalatos, donde tuvieron como objetivo examinar si las zeolitas pueden ser usadas como catalizadores para la síntesis de algún éster en condiciones similares al caso tradicional en el que se usa el ácido sulfúrico como catalizador y, estudiar la influencia de la estructura del poro de las zeolitas sobre las reacciones esterificación⁽³⁷⁾.

En esta investigación se obtuvieron los siguientes resultados: La síntesis de benzoato de etilo y benzoato de n-butilo fueron alcanzadas en condiciones similares a las usadas en la síntesis de benzil acetato, utilizando exceso de alcoholes. Los resultados son mostrados en la tabla 8. Con los tres catalizadores empleados, la producción de n-butil benzoato es mucho más grande que la del etil benzoato. Esto es debido a la diferencia en las temperaturas de reflujo en las que ocurrieron las reacciones esterificación. De otra forma, después de 48 horas y con una gran cantidad de catalizador (30 g por mol del ácido benzoico), la producción de n-butil benzoato con catalizadores H-ZSM-5, HY(5)* y HY(9)* fue 30 %, 57 % y 91 %, respectivamente. Estos valores están por debajo de la conversión de equilibrio del ácido benzoico (97 %). Al parecer, con catalizadores de zeolitas, la esterificación entre el ácido benzoico y alcoholes es más lenta que entre ácidos alifáticos y los alcoholes, los cuales logran el equilibrio en varias horas. Fenómenos similares debido a la transferencia de electrones del anillo aromático a los electrones deficientes del carbón carbonilo del ácido benzoico, esto se puede observar durante el procedimiento tradicional de esterificación catalizado por H₂SO₄. Sin embargo, HY(9) podría ser un catalizador eficaz para la síntesis de benzoatos⁽³⁷⁾.

Otro punto que merece consideraciones es la diferencia en la producción de benzoato con los tres catalizadores. La tabla 8 claramente refleja que la producción y por lo tanto, la actividad de la zeolita presenta la siguiente secuencia: HY(9) > HY(5)

* el · entre paréntesis se refiere a la relación Si/Al que presenta dicho catalizador.

> H-ZSM-5. La primera desigualdad puede ser explicada por la diferencia en la fuerza de sitios ácidos e hidrofobicidad de HY(9) y HY(5); la segunda diferencia se debe al poro más pequeño de H-ZSM-5 en el que la difusión de las moléculas voluminosas de ácido benzoico es difícil. (Es decir "la selectividad de forma" del catalizador H-ZSM-5 puede manifestarse fuertemente en la canalización de la reacción de esterificación entre el ácido benzoico y alcoholes). Se puede observar una pequeña acción de auto catálisis de la reacción entre el ácido benzoico y n-butanol; la producción del éster alcanzó el 5 % en 5 h.

TABLA 8. Síntesis de benzoatos.

Productos	Temperatura de Reflujo [°C]	Catalizador	Producción de Ester ^(a) [%]	Selectividad [%]	
				En ácido	En alcohol
Etil Benzoato	84	H-ZSM-5	6.1	-	-
		HY5	10.9	-	-
		HY9	11.3	100	100
n-Butil Benzoato	120	H-ZSM-5	21.0 (31.1) ^b	100	99.7
		HY5	24.1 (57.0) ^b	100	100
		HY9	43.0 (91.2) ^b	100	100
		Sin Catalizador	4.9	-	-

^a Tiempo de Reacción 5 h, relación molar de ácido/alcohol 0.167, 30 gr. de catalizador por mol ácido.

^b Producción de esteres después de 48 h de reacción.

En conclusión se propone lo siguiente:

- Las zeolitas H-ZSM-5 y HY con alta relación Si/Al son buenos catalizadores para las reacciones de esterificación. Para obtener una alta producción de

esteres, se puede emplear medidas similares de catalizadores zeolíticos en la esterificación, a las usadas en la esterificación tradicional catalizada por el ácido sulfúrico, como la segregación de agua, y manejando con un exceso de uno de los dos reactantes.

- Para la síntesis de esteres de pequeñas cadenas, H-ZSM-5 es una zeolita ideal que puede conducir a las altas producciones de éster con selectividad del 100 %, pero la zeolita HY tiene la ventaja de catalizar la síntesis de esteres de grandes cadenas como los benzoatos y ftalatos.

Una investigación realizada por Nunziata Clara Marziano, Claudio Torteto y otros investigadores, la cual trata del estudio de la acidez de líquidos y catalizadores sólidos ácidos en la esterificación de ácido benzoico y mesiticoico. La esterificación de ácido benzoico y metanol en concentraciones apropiadas de tolueno fueron preparadas usando altas cantidades de solvente y reactivos. La reacción se llevó a cabo en un reactor agitado con termostato el cual contiene solvente, reactivos y catalizador. Pequeñas cantidades de la solución fueron analizadas a diferentes tiempos y las muestras, después de dilución, fueron analizadas por HPLC ⁽³⁸⁾.

En la tabla 9 se reportan los detalles experimentales y resultados cinéticos. Se ha obtenido en todos los casos como único producto de la reacción el metil benzoato. La esterificación de ácidos saturados e insaturados con alcohol sobre Nafión, Amberlyst, Zeolitas, Heteropoliácidos han sido reportados con las ventajas y desventajas de los catalizadores tomando en cuenta la selectividad, conversión, productos secundarios, reciclado de catalizadores, etc ⁽³⁸⁾.

Tomando como base lo siguiente: conversiones y selectividad próximas al 100% en peso, ausencia de productos secundarios, cortos tiempos de reacción entre 50 y 70°C, los catalizadores son fácilmente preparados, manejados y evaluados, se pueden usar igualmente todas las muestras para evaluar la actividad catalítica. Según los resultados se puede discutir que los catalizadores son convenientes para evitar el

fenómeno de equilibrio y la reversibilidad usualmente observada en soluciones acuosas ácidas; por ejemplo, la selectividad, producción de productos, diferenciación entre reactivos y productos en el fenómeno de adsorción de agua de las muestras sólidas convenientes para cambiar el equilibrio de la esterificación reversible a una alta producción de esteres. Para entender la actividad catalítica de las muestras con diferentes peso ácidos se han utilizados nuevos parámetros; por ejemplo, la constante de velocidad k_a y k_b (o actividad catalítica por protón) tomando en cuenta los pesos del ácido.

Desde un punto de vista práctico, las observaciones experimentales sugieren que el sistema catalítico bajo investigación por ser exitosamente usado en la esterificación de ácidos carboxílicos, cuya reacción en sistemas acuosos pueden ocurrir juntas por las especies ArC(OH)_2^+ o por un ión acil positivo (por ejemplo $2,4,6\text{-trime-ArC=O}^+$). Esto se debe a lo siguiente ⁽³⁸⁾:

- Solventes capaz de contener por debajo del 1% la pérdida del ácido del catalizador,
- Selectivo equilibrio adsorción-desorción de las especies químicas, el cual sea capaz de dar altas producciones de productos sin eliminación de agua, y
- Cambio en la actividad catalítica de los sólidos en acuerdo a la reactividad de los sustratos reaccionantes.

TABLA 9. Esterificación de ácido benzoico con metanol sobre H₂SO₄ en tolueno⁽³⁸⁾.

CATALIZADOR				REACCIÓN		RESULTADOS ^g		
Ácido ^(a)	Ácido ^b	T ^c (°C)	^d (g)	Relación ^e	T ^f (°C)	Log r ^o	Log k _a	Log k _b
(a) Carga Ácida								
1.63	0.21	105	4	1:5	60	-3.95	-2.92	-2.78
2.16	0.28	105	4	1:5	60	-3.91	-2.99	-2.82
3.03	0.39	105	4	1:5	60	-3.81	-3.04	-2.75
3.32	0.43	105	4	1:5	60	-3.80	-3.07	-2.76
4.75	0.62	105	4	1:5	60	-3.93	-3.36	-2.79
1.51	0.19	180	4	1:5	60	-3.93	-2.85	-2.74
1.93	0.25	180	4	1:5	60	-3.82	-2.85	-2.70
2.71	0.35	180	4	1:5	60	-3.73	-2.91	-2.67
3.30	0.43	180	4	1:5	60	-3.69	-2.96	-2.65
5.25	0.68	180	4	1:5	60	-3.90	-3.38	-2.66
(b) Temperatura de reacción								
3.03	0.39	105	4	1:5	50	-4.07	-3.31	-3.01
3.03	0.39	105	4	1:5	60	-3.81	-3.05	-2.75
3.03	0.39	105	4	1:5	70	-3.53	-2.76	-2.46
4.75	0.62	105	4	1:5	50	-4.24	-3.67	-3.10
4.75	0.62	105	4	1:5	60	-3.93	-3.36	-2.79
4.75	0.61	105	4	1:5	70	-3.73	-3.16	-3.59
(c) Cantidad de Catalizador								
4.75	0.31	105	2	1:5	60	-4.21	-3.35	-2.78
4.75	0.47	105	3	1:5	60	-4.08	-3.39	-2.82
4.75	0.62	105	4	1:5	60	-3.93	-3.36	-2.79
(d) Relación ArCOOH: MeOH								
4.75	0.62	105	4	1:5	50	-4.24	-3.67	-3.10
4.75	0.64	105	4	1:10	50	-4.15	-3.59	-3.02
4.75	0.62	105	4	1:5	60	-3.93	-3.36	-2.79
4.75	0.61	105	4	1:10	60	-3.91	-3.33	-2.76

^a Acido= mmol H₂SO₄ g⁻¹ catalizador^b Acido= mol dm⁻³ de H₂SO₄.^c Temperatura de deshidratación de los catalizadores.^d Cantidad de catalizador (g) usado en la reacción.^e Relación Ácido Benzoico: Metanol; [ArCOOH] = ca. 0.5 mol dm⁻³.^f Temperatura de Esterificación.^g valor de r^o = rata de reacción inicial (mol dm⁻³ s⁻¹) estimados de la producción de metil benzoato; log k_a = log (r^o / [acido]), (s⁻¹); log k_b = log (r^o / [acido] * f) (f = SA_{cat} / SA_{st02}), (s⁻¹)

En relación con la acidez, el comportamiento químico de los ácidos benzoicos y mesitosaicos son determinados por la concentración y reactividades de los iones formados en los correspondientes procesos de equilibrio. El ión ArC(OH)_2^+ por ejemplo, fácilmente formado en el sistema como única especie reaccionante, es de interés en la esterificación de ácido benzoico.