

# 2



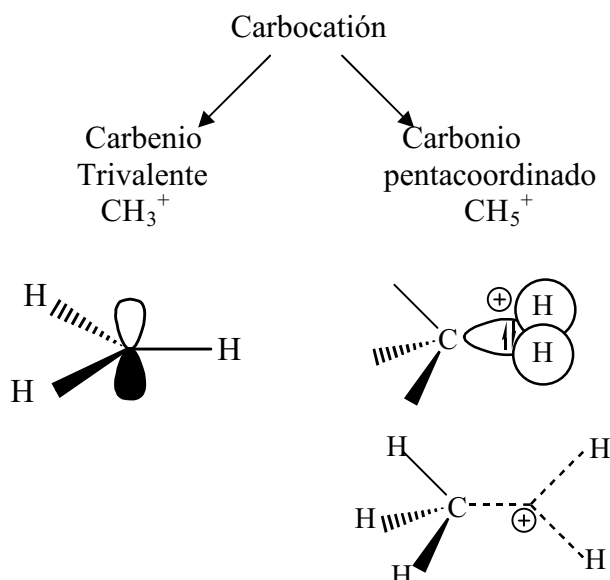
## *Aspectos Generales*

## 2.1 Carbocationes

Se denomina carbocatión [3c] a cualquier especie catiónica carbonada, entre las que se destacan los iones carbenio y los iones carbonio.

Los iones carbenio (carbocationes clásicos) son trivalentes y contienen un átomo de carbono electrodeficiente con hibridación  $sp^2$ , con un orbital  $p$  vacío. Es decir, un átomo de carbono catiónico en esta especie tiene sólo seis electrones en su capa de valencia. La estructura de los iones carbenio puede describirse utilizando enlaces de dos centros y dos electrones (estructuras de Lewis).

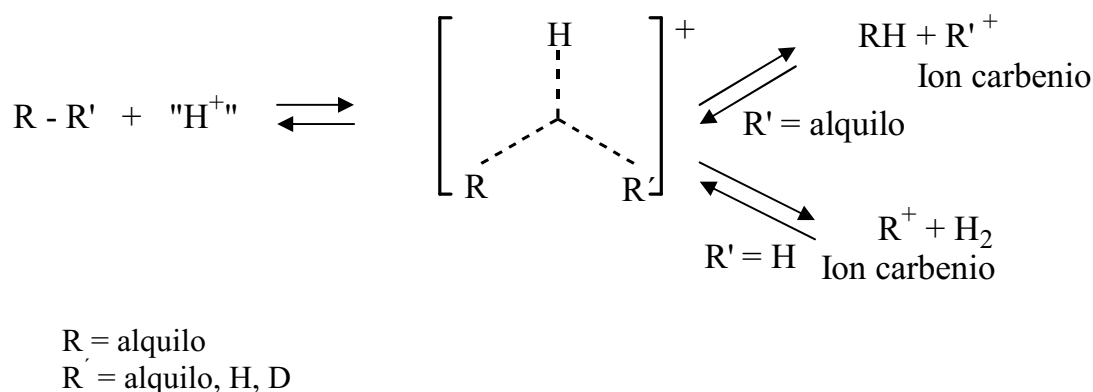
Los iones carbonio (antes llamados “carbocationes no clásicos”), en cambio, no pueden describirse solamente por enlaces de dos centros y dos electrones. Es necesario para ello utilizar una representación especial ya que se presentan enlaces de tres centros y dos electrones (3c-2e). En estas especies, el átomo de carbono tiene el octeto electrónico completo (lo que justifica el uso del sufijo “onio”).



**Figura 2.1:** Definición actual de los carbocationes, iones carbenio y carbonio.

En los iones carbonio, dado que la expansión del octeto del átomo de carbono con participación de los enlaces  $3d$  no está favorecida energéticamente, existen sólo ocho

electrones en la capa de valencia y, por lo tanto, el átomo de carbono no puede exceder la tetravalencia. Así, un aumento en el número de coordinación de los iones carbonio conduce, necesariamente, a una disminución del orden de enlace de los otros átomos enlazados al átomo de carbono. El enlace 3c-2e, en el que tres átomos comparten el enlace  $\sigma$  formando un único orbital molecular, se representa con líneas punteadas (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Formación de un ion carbonio por protonación de un alcano

Los alcanos protonados ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ ), o iones alconio, han sido objeto de intensa investigación dado que constituyen los intermediarios de reacción en la activación electrofílica de los alcanos.

Las reacciones ión-molécula en fase gaseosa son una fuente de información de suma importancia acerca de los intermediarios reactivos. El estudio de reacciones electrofílicas en fase gaseosa constituyen una herramienta experimental muy poderosa para la comprensión de la química de los iones carbonio y carbenio y para la determinación experimental de barreras de reacción intra e intermoleculares.

Los cálculos *ab initio* de alta calidad han mostrado buena correlación con los resultados experimentales en fase gaseosa y es posible, por tanto, utilizar dicha información para la comprensión de las reacciones iónicas.

Basado en el estudio de protonación de alcanos, Olah [18] estableció un orden empírico de reactividad de enlaces  $\sigma$  en soluciones superácidas. Dicho es orden es el siguiente:



Este orden es, principalmente, cualitativo y depende del impedimento estérico del alcano.

## 2.2 Medios superácidos

El concepto de superacidez fue introducido en 1927 por Hall y Canant [19] para caracterizar la fuerte acidez de soluciones no acuosas. La definición actual [20] sugiere que un medio sea llamado *superácido* si su acidez es mayor que la acidez del ácido sulfúrico 100 % (función de acidez de Hammett [21],  $H_0 = -12$ ).

Por ejemplo, la mezcla de un ácido de Brønsted como HF con un ácido de Lewis como  $SbF_5$ , permite obtener un sistema billones de veces más fuerte que el ácido sulfúrico 100 %, llegando a alcanzar valores del orden de  $H_0 = -22$  [22].

La etapa fundamental en los procesos de conversión de hidrocarburos saturados catalizada por ácidos es la formación de carbocationes. Aunque los estudios sobre reacciones de isomerización, craqueo y alquilación de alcanos en condiciones ácidas indicaron que los iones carbenio son intermediarios clave en estos procesos, el modo en que se forman a partir de los alcanos es aún motivo de controversia.

Olah y colaboradores mostraron que los alcanos se comportan como bases en medios superácidos, y que la distribución de los productos está determinada por la basicidad de los enlaces C-H y C-C [18b, 23].

En medios superácidos la primera etapa es la protonación de un enlace  $\sigma$  del alcano y la posible formación de un carbocatión pentacoordinado, con un enlace de tres centros y dos electrones.

Las reacciones observadas en medios superácidos líquidos son complejas, debido a la presencia de diversos caminos de reacción competitivos que comprenden intercambio de hidrógeno, deshidrogenación, craqueo protolítico, transferencia de hidrógeno y oxidación. Sommer y colaboradores [24] mostraron que la activación de alcanos por superácidos deuterados, en presencia de monóxido de carbono para inhibir reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, permite avalar la importancia de los diversos caminos de reacción.

En contraste con los medios superácidos, es poco lo que se conoce sobre el mecanismo de activación de alcanos sobre catalizadores sólidos ácidos, tales como zeolitas y zirconia sulfatada, entre otros. Estos materiales son ampliamente utilizados en procesos de refinación de petróleo y, por lo tanto, de gran interés industrial.

Diversos trabajos [25-27] mostraron que el intercambio H/D entre alcanos y zeolitas, a temperaturas inferiores a las de craqueo, puede suministrar información valiosa sobre el

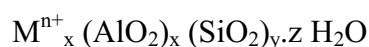
mecanismo de formación de carbocationes sobre zeolitas. El comportamiento observado para las reacciones sobre zeolitas puede racionalizarse proponiendo como intermediarios iones carbenio y olefinas, aunque la etapa inicial de formación de estos iones permanece oscura. Este mecanismo es similar al propuesto por Otvos y colaboradores [28] para el intercambio H/D de isobutano en D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La acidez de Lewis, originada en las especies catiónicas presentes en los canales zeolíticos, no es responsable de la formación inicial de los iones carbenio o de las olefinas en el intercambio H/D [27], lo que sugiere que los sitios ácidos de Brønsted de las zeolitas son los responsables de las reacciones de protonación.

### 2.3 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido. Pueden considerarse constituidos por tetraedros TO<sub>4</sub> (T=Si, Al) que forman un sistema tridimensional por la compartición de un átomo de oxígeno entre dos tetraedros. Poseen propiedades de tamices moleculares debido a la existencia de un sistema de cavidades y de canales de dimensiones moleculares [29, 30]. Las cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc) y pueden retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales). Su nombre proviene de su capacidad para perder agua por calentamiento (del griego *zeo*, hervir, y *lithos*, piedra).

Las zeolitas presentan la siguiente fórmula general:



donde M es un catión de valencia n, z el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unidad.

Las zeolitas poseen capacidad de intercambio iónico (por intercambio completo o parcial de los cationes M<sup>n+</sup>), y se utilizan en numerosas aplicaciones industriales tales como procesos de adsorción y separación, como agente desecante, como aditivo para detergentes, en el tratamiento de desechos y residuos nucleares, como suplemento alimentario para animales, en aditivos para suelos, etc. [31]. Sin embargo, las aplicaciones más interesantes de estos materiales están relacionadas con la catálisis ya que se emplean ampliamente como catalizadores en la industria del petróleo, principalmente en procesos de craqueo catalítico,

alquilación e isomerización de hidrocarburos, siendo por ello materiales de alto interés tecnológico [32].

Las razones para su amplia utilización en catálisis están relacionadas con las siguientes características de las zeolitas:

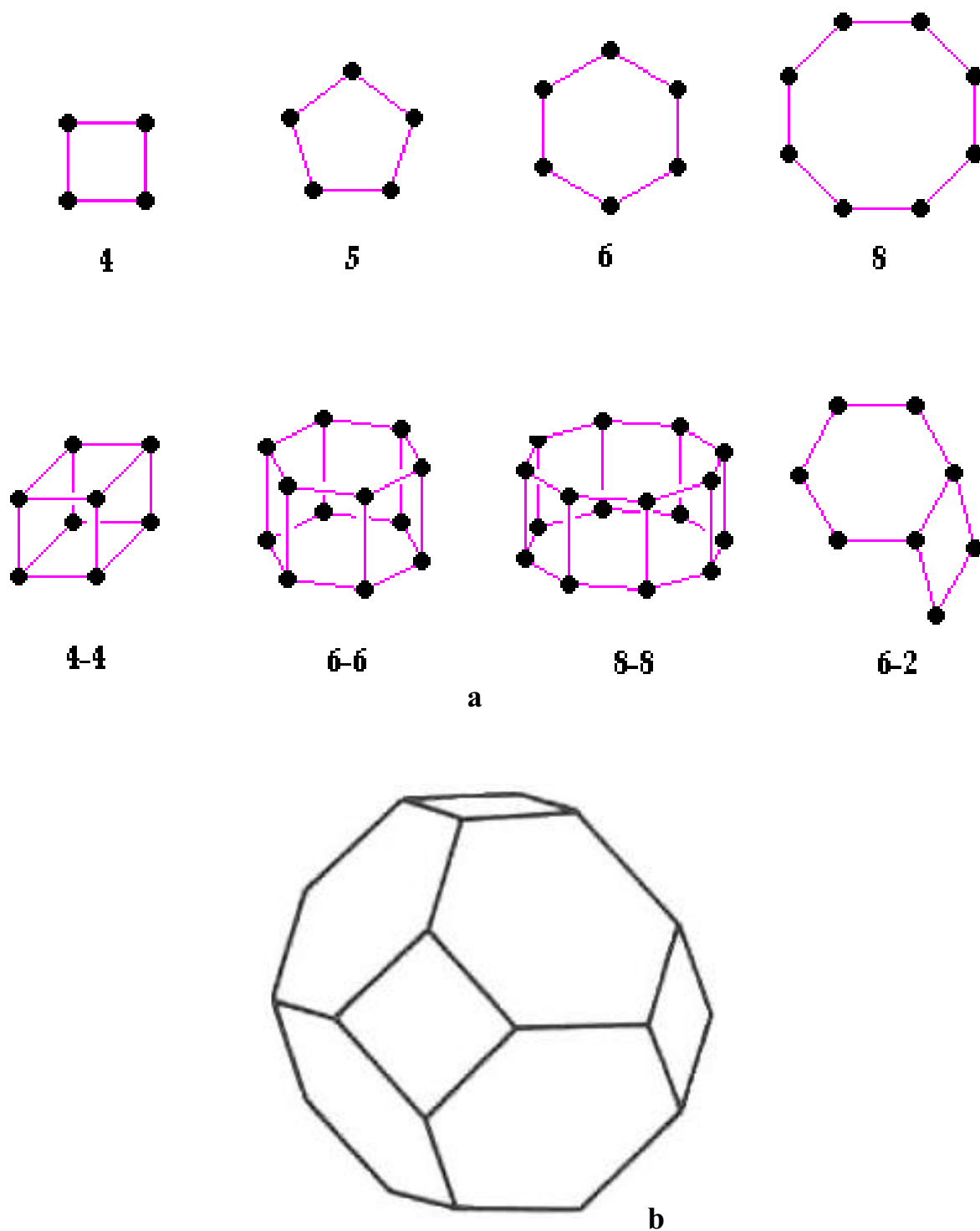
- 1) tienen áreas superficiales grandes (cerca de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y alta capacidad de adsorción en su sistema de canales.
- 2) las propiedades de adsorción pueden controlarse al punto que pueden tornarse sólidos hidrofílicos o hidrofóbicos.
- 3) es posible generar sitios ácidos en la red cristalina y su fuerza y concentración puede controlarse para una determinada aplicación.
- 4) las dimensiones de los canales y las cavidades (3-13 Å) están en un intervalo típico de las dimensiones de las moléculas orgánicas, posibilitando su aplicación como tamices moleculares en la separación de hidrocarburos y otras moléculas.
- 5) presentan selectividad de forma a los reactivos, productos y/o estados de transición debido a los sistemas de canales, lo que evita o minimiza la formación de subproductos indeseables.
- 6) poseen buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización en procesos químicos.

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales, originando una gran variedad de estructuras diferentes.

Los diferentes sistemas se describen generalmente en términos de niveles de organización superiores a la de la estructura básica de los tetraedros, que se conocen como unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU). Estas consisten en estructuras de anillos simples y dobles, algunas de las cuales se ilustran en la Figura 2.3 a, que al unirse generan la estructura de la zeolita.

Niveles de organización más altos pueden identificarse en bloques de construcción poliédricos, como por ejemplo la “unidad sodalita” o caja  $\beta$  que se muestra en la Figura 2.3 b.

Cada segmento de línea recta en el modelo corresponde a un enlace de tipo T-O-T (T= Si o Al).



**Figura 2.3:** a) Unidades de construcción secundarias en zeolitas: anillos de cuatro a ocho miembros y prismas (cubo, 4-4 ó D4R, 6-6 ó D6R, 8-8 y 6-2) b) Unidad de sodalita (octaedro truncado). Los vértices de los poliedros representan átomos tetraédricos (T).

El tamaño de las cavidades de las zeolitas está determinado por el número y arreglo espacial de enlaces del tipo T-O-T (T= Si ó Al) necesarios para formar los poros.

Los anillos observados más comúnmente en las zeolitas contienen 4, 5, 6, 8, 10 y átomos de oxígeno (igual al número de unidades T-O-T que constituyen el anillo). Los anillos que contienen 12 átomos de oxígeno presentan un diámetro de poro del orden de 7 a 8 Å.

En relación al tamaño de los poros, las zeolitas pueden clasificarse de la siguiente manera: de poros pequeños (anillos de 6 a 8 átomos de oxígeno), de poros medianos (anillos con 10 átomos de oxígeno) y de poros grandes (anillos que contienen 12 átomos de oxígeno). El modo de conexión de los poros, que conduce a la formación de canales, puede producirse en una dimensión (canales 1D), en dos dimensiones (canales 2D) y en tres dimensiones (canales 3D). Esta propiedad es especialmente importante al momento de determinar la facilidad de circulación (difusión) de las moléculas de los reactantes y de los productos en el interior de los poros.

El número de tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  varía en un amplio rango (y, por lo tanto, la composición de las zeolitas) y se expresa comúnmente en términos del cociente Si/Al llamado “relación Si/Al” o bien como la relación sílice/alúmina (SAR, Silica-Alumina Ratio,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La cantidad de iones  $\text{Al}^{3+}$  está limitada por la regla empírica de Lowenstein, que establece que los tetraedros de  $\text{AlO}_4^-$  pueden estar sólo unidos a tetraedros  $\text{SiO}_4$  y nunca entre sí. Esta regla implica un límite inferior de 1 para el cociente Si/Al.

Existen alrededor de 40 tipos de zeolitas naturales y cerca de 150 tipos de zeolitas de origen sintético. En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades estructurales de algunos tipos de zeolitas.



**Tabla 2.1:** Propiedades estructurales de algunos tipos de zeolitas [29c, 33].

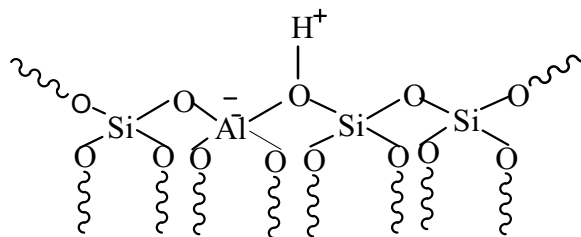
Zeolita	Estructura <sup>a</sup>	Tipo de anillos	Tipo de poro	Relación Si/Al	Características de los poros <sup>b</sup>	Diámetro de la cavidad <sup>c</sup>
A	LTA	4, 6, 8	Pequeño	1	3D [8] 4,1	11,2
ZSM-5	MFI	4, 5, 6, 7, 8, 10	Medio	≥ 10	3D [10] 5,3 x 5,6 [10] 5,1 x 5,5	No posee
L	LTL	4, 6, 8, 12	Grande	≥ 3	1 D [12] 7,1	No posee
Mordenita	MOR	4, 5, 6, 7, 8, 12	Grande Pequeño	≥ 5	2 D [12] 6,5 x 7,0 [8] 2,6 x 5,7	No posee
X	FAU	4, 6, 12	Grande	1 – 1,5	3 D [12] 7,4	12,4
Y	FAU	4, 6, 12	Grande	≥ 2,5	3 D [12] 7,4	12,4

<sup>a</sup> Código según la International Zeolite Association Structure Commission .

<sup>b</sup> Sistemas de poros 1D, 2D o 3D, [tamaño del anillo] y diámetro del poro [Å].

<sup>c</sup> en [Å].

La actividad catalítica de las zeolitas en procesos de catálisis ácida se atribuye, principalmente, a la existencia de sitios ácidos de Brønsted [34], como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Sitio ácido de Brønsted en zeolitas

Una red SiO<sub>4</sub> es eléctricamente neutra. La incorporación de un átomo de aluminio a la red cristalina (por inclusión de tetraedros AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>) conduce a la formación de una carga negativa en la estructura, que se compensa con un catión M<sup>n+</sup> (ver fórmula general) o con un protón (H<sup>+</sup>). En este caso se genera el sitio ácido y, de este modo, el número de sitios potencialmente activos es igual al número total de átomos de aluminio de la red.

### 2.3.1 Zeolita A

La estructura de la zeolita A puede describirse como una combinación de anillos dobles de cuatro miembros, llamados convencionalmente D4R (“double 4-member rings”) y octaedros truncados, conocidos como caja  $\beta$  o caja sodalita. La unión de las cajas zeolitas, por cuatro de sus caras cuadradas, con los anillos dobles de cuatro tetraedros conduce a un poliedro que encierra una gran cavidad conocida como “super caja  $\alpha$ ” de diámetro interno igual a 11,4 Å y a la cual se accede a través de poros delimitados por 8 átomos de oxígeno de abertura libre igual a 4,2 Å.

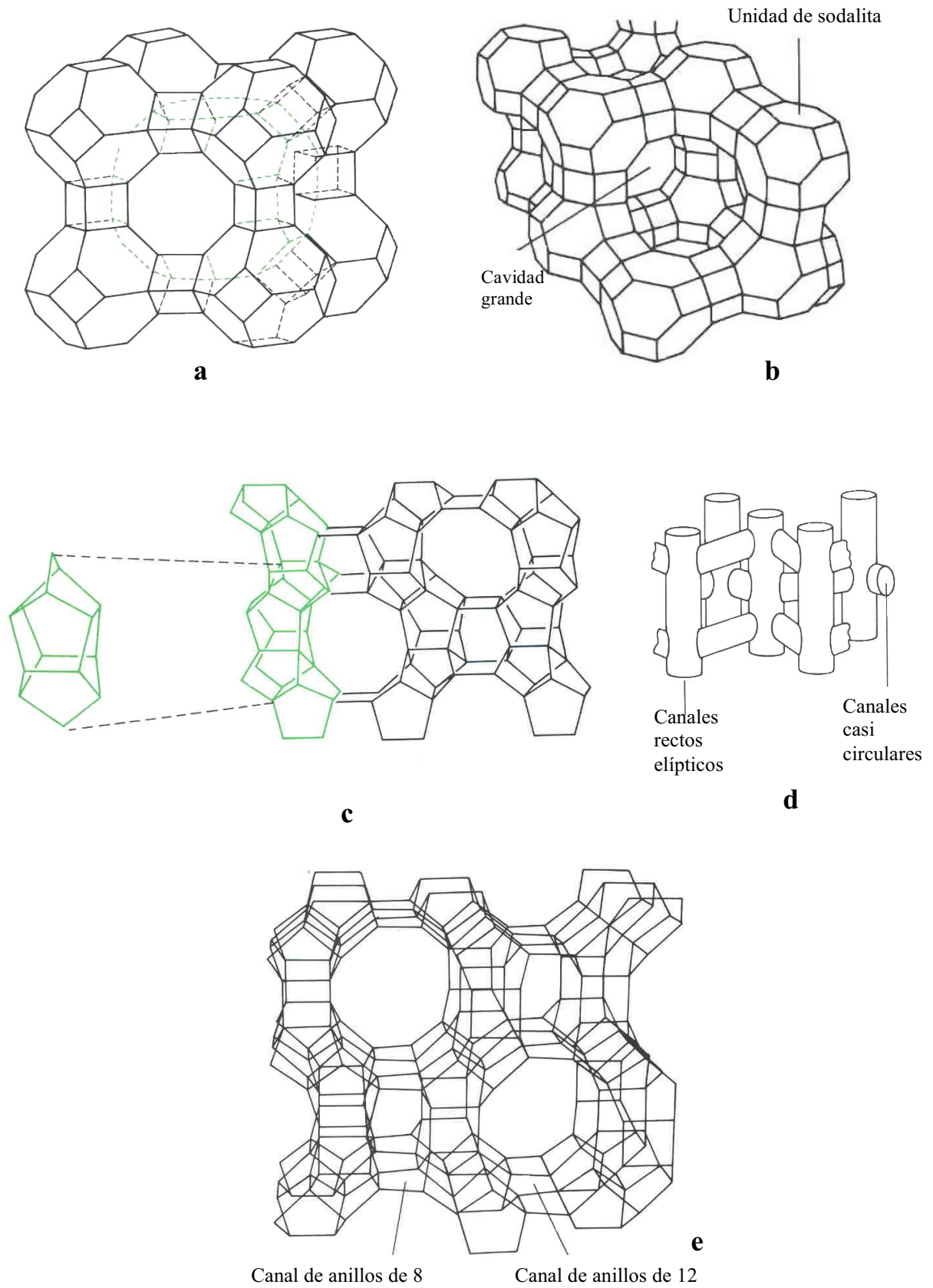
La combinación de estas supercajas  $\alpha$  entre sí y con las cajas  $\beta$  origina la estructura final de la zeolita (Figura 2.5a), la cual presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados: un sistema formado por la unión de supercajas  $\alpha$ , al cual se ingresa por aperturas circulares formadas por los anillos de 8 átomos de oxígeno, y un sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas  $\alpha$ , al cual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2,2 Å. Debido a su diámetro tan reducido, este segundo sistema de canales es inaccesible a moléculas orgánicas e inorgánicas ya que las mismas presentan diámetros cinéticos superiores a 2,5 Å. Por razones similares, el acceso al primer sistema de canales está limitado a moléculas con diámetros cinéticos inferiores a 4,5 Å como lo son los alcanos lineales, el agua, el CO<sub>2</sub>, etc. Esto le da un gran poder de tamizado molecular, muy utilizado en procesos industriales [35].

La zeolita A, normalmente sintetizada bajo forma sódica, pertenece al sistema cúbico y la fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:



por lo que la relación Si/Al = 1 y SAR = 2. La regla de Lowenstein exige, en este caso, una rigurosa alternancia de tetraedros de AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> y SiO<sub>4</sub>.

Según la posición que ocupan los cationes en la estructura zeolítica, el diámetro efectivo del proceso puede variar dependiendo del tipo de catión de compensación. Si el catión es potasio, el diámetro efectivo de poro es de aproximadamente 3 Å y la zeolita se conoce como zeolita 3A; si es sodio, es de 4 Å y se llama zeolita 4A y si es calcio, es de 5 Å y se denomina zeolita 5A, determinando para cada una de ellas una aplicación industrial específica.

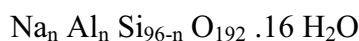


**Figura 2.5:** Estructura de algunas zeolitas. a) zeolita A, b) faujasita, c) ZSM-5, d) sistema de canales en ZSM-5, e) mordenita

### 2.3.2 Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 es el miembro más importante de una familia de zeolitas llamadas “pentasil”, que se caracterizan por un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al > 15). Su estructura surge de la combinación de ciclos de cinco tetraedros formando cadenas que se combinan generando láminas que se unen entre sí dando como resultado la estructura característica de este tipo de zeolitas (Figura 2.5c). La combinación de láminas se produce de forma tal que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional, de simetría ortorrómbica, y presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan: uno rectilíneo y otro sinusoidal (Figura 2.5d). A ambos canales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno, de un diámetro cercano a los 6 Å.

La celda unitaria de la zeolita ZSM-5 contiene 96 tetraedros y su fórmula empírica es:

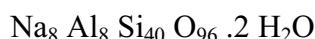


Tanto el tamaño de poro como su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su elevada acidez dan a las zeolitas pentasil, grandes posibilidades de aplicación en la industria petroquímica y de química fina [36].

### 2.3.3 Mordenita

La mordenita es una de las zeolitas naturales más ricas en silicio, presentando una relación Si/Al aproximadamente igual a 5 lo que la hace muy resistente a tratamientos térmicos y químicos.

Esta zeolita, de estructura ortorrómbica, cuando presenta una relación Si/Al igual a 5 y se muestra en forma sódica y completamente hidratada tiene la siguiente fórmula por celda unitaria:



La estructura de la mordenita (Figura 2.5e) puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. La unión de estas unidades básicas forman cadenas que al combinarse entre sí originan láminas. La combinación de estas láminas genera un sistema poroso con dos tipos de

canales elípticos: canales principales formados por anillos de 12 átomos de oxígeno, con una abertura de 7,0 x 6,5 Å, y canales secundarios, formados por anillos de 8 átomos de oxígeno, con una abertura de 5,7 x 2,6 Å, que conectan los canales principales.

El sistema poroso de la mordenita permite una difusión tridimensional sólo para moléculas pequeñas como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc, y una difusión únicamente monodimensional para moléculas de mayor tamaño, como las orgánicas. Desde el punto de vista catalítico, esta difusión unidimensional es sumamente desfavorable ya que la formación de coque, aún en cantidades reducidas, puede producir bloqueo de los poros con la consecuente disminución de la actividad catalítica [37].

Es importante señalar que a diferencia de otras zeolitas, las modernitas no presentan grandes cavidades [29c].

### 2.3.4 Zeolitas X e Y (Faujasitas)

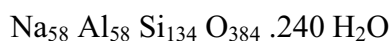
Las zeolitas X e Y son análogos estructurales de la faujasita (Figura 2.5b) y contienen grandes poros, formando canales tridimensionales. La estructura puede describirse como una combinación de anillos D6R (“double 6-member ring”) de seis miembros y unidades sodalita (caja β) dispuestas en forma tetraédrica.

Al igual que en la zeolita A, se forman dos sistemas de canales tridimensionales: uno consistente en cavidades α o supercavidades, que se unen por anillos de 12 miembros (poros con abertura de 7,4 Å), y otro consistente en cavidades β y α alternadas, separadas por anillos de 6 miembros (aberturas de unos 3 Å). El segundo sistema de canales, debido al tamaño pequeño de los poros, es inaccesible para moléculas de interés usual. En cambio, el primer sistema de canales es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos, lo que explica la gran utilización de estas zeolitas como catalizadores en procesos de refinación. La supercavidad, de unos 13 Å de diámetro interno, es la principal ruta de entrada de los reactivos y por ello está directamente relacionada con las propiedades catalíticas adsortivas de las zeolitas.

Las zeolitas se sintetizan generalmente en su forma sódica y poseen 192 tetraedros por celda unidad. La diferencia básica entre las zeolitas X e Y reside en la relación Si/Al. En una zeolita X esta relación está comprendida entre 1 y 1,5, mientras que una zeolita Y contiene una relación Si/Al mayor a 1,5 y hasta, teóricamente, una relación de un único átomo del aluminio por celda unitaria (desde el punto de vista práctico este valor no puede alcanzarse

debido a que la obtención directa de zeolitas con mayor relación Si/Al conduce a un significativo aumento del tiempo de cristalización, de modo casi exponencial [38]).

Una composición típica de una zeolita Y puede representarse por:



En este caso, la relación Si/Al es 2,31 (SAR = 4,56). La estabilidad térmica de las zeolitas Y aumenta con el aumento de SAR de la red.

Debido a su capacidad de intercambio iónico es posible intercambiar los cationes  $\text{Na}^+$  por otros cationes, aunque en su forma ácida estas zeolitas son más útiles desde el punto de vista catalítico.

En una zeolita Y sódica existen 4 átomos de oxígeno cristalográficamente no equivalentes, que pueden originar cuatro sitios diferentes. Estudios de difracción de neutrones [39] y cálculos teóricos [40] mostraron que los sitios ácidos con ángulos Si–O(H)–Al más próximos a  $120^\circ$  son más estables. El sitio OH ubicado sobre el prisma hexagonal es el principal responsable de la actividad catalítica de estos materiales.

En el proceso de desaluminización hidrotérmica, una zeolita pierde aluminio de la estructura (lo que aumenta la relación Si/Al de la red), que queda en el interior de los poros. Las especies de aluminio sólidas de la estructura zeolítica se llaman “aluminio fuera de red” (NFA, “Non-Frame-Work-Alumina). Como las zeolitas con mayor relación Si/Al tienen mayor estabilidad térmica que una zeolita que le dio origen, son llamadas zeolitas ultra-estables (USY).

Se ha sostenido que la presencia de las especies NFA aumenta la actividad catalítica de la zeolita [41], aunque no se dispone de un modelo convincente para explicar el papel de NFA en el aumento de la actividad catalítica de la zeolita Y.

## **2.4 Aplicaciones de las zeolitas**

Las zeolitas son utilizadas en tres áreas principales de la química industrial. Una de ellas, la más amplia, es la catálisis heterogénea. Más antiguas, aunque también importantes, son las aplicaciones de las zeolitas en intercambio de iones y separación de gases [33].

### **2.4.1 Catálisis**

Los diversos tipos de reacciones catalizadas por zeolitas involucran moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos, aunque hay una aplicación creciente en el campo de la química fina.

Las consideraciones básicas en catálisis zeolítica se refieren al mecanismo de reacciones y al modo en que los productos son controlados por la geometría y topología de la estructura cristalina microporosa.

En cuanto a los mecanismos de reacción, los mecanismos que involucran los sitios ácidos de Brønsted son los más importantes en catálisis sobre zeolitas. Los grupos oxhidrilos puente (Figura 2.4) son el tipo de sitio ácido más común y puede considerarse como un oxígeno unido a un protón que está presente como compensador de carga para la red cargada negativamente por la inclusión de aluminio. La interacción coulombica entre el tetraedro con aluminio y los protones hace suponer que los puentes Si-O(H)-Al constituyen el grupo dominante de especies ácidas aunque los sitios asociados con defectos también contribuyen al proceso catalítico. La variación de la acidez con el contenido de aluminio es uno de los aspectos más fascinantes en el estudio de las zeolitas y en los cuales las técnicas teóricas pueden realizar una importante contribución.

La catálisis por grupos ácidos de Brønsted en zeolitas es esencialmente convencional. Los grupos oxhidrilos ácidos protonan moléculas orgánicas no saturadas o grupos básicos como OH y NH<sub>2</sub>. La naturaleza del producto obtenido depende también de otras propiedades ácido-base de la zeolita, incluida la acidez y basicidad de Lewis de los exígenos de la red, además de la estructura porosa de la zeolita. Un ejemplo es la conversión catalítica de meta-xileno a para-xileno. Los isómeros pueden interconvertirse por catálisis ácida pero si la reacción se realiza sobre ZSM-5 el isómero para tiene más alto coeficiente de difusión y puede migrar a lo largo de los poros de esta zeolita, a diferencia del isómero meta. La rápida difusión del para-xileno por el catalizador favorece la isomerización con un alto rendimiento.

La acidez de Lewis es importante en zeolitas y se ha afirmado que juega un rol importante en las reacciones de craqueo de hidrocarburos. Una de las aplicaciones más importantes de las zeolitas es el craqueo catalítico sobre lecho fluido, que emplea zeolita Y, y en la cual los componentes pesados del petróleo se transforman en hidrocarburos para gasolina. Aunque la tecnología de este complejo proceso está bien desarrollado, la comprensión del camino de la reacción no es completa aún. El proceso de “coking”, por lo

cual los poros de la zeolita se bloquean con carbono, es también poco comprendido, lo que muestra la necesidad de mejorar el conocimiento a nivel atómico de los mecanismos involucrados en estas reacciones.

A pesar de la dominancia de la catálisis ácida, se ha sostenido [42] que las propiedades básicas pueden también ser importantes en las zeolitas. La idea de que reacciones básicas juegan un rol importante en la conversión de metanol a gasolina sobre ZSM-5 ha recibido soporte de cálculos mecanocuánticos [43]. Así, la posibilidad de añadir las reacciones básicas a las reacciones ácidas en zeolitas le confiere un alto grado de flexibilidad a la catálisis zeolítica.

El rango de aplicación de la catálisis sobre zeolitas también, se extiende por la posibilidad de incorporar átomos metálicos tanto en la red como en el sitio extra-red. Si bien en muchos casos es incierto el tipo de sitio ocupado por un sustituyente, puede decirse que generalmente los iones pequeños de valencia alta ( $\text{Ti}^{4+}$ , por ejemplo) ocupan los sitios T de la red, mientras que iones más grandes y de baja valencia ( $\text{Ca}^{2+}$ , por ejemplo) ocupan posiciones externas a la red.

Un nuevo tipo de reacciones catalíticas pueden ser inducidas por especies organometálicas creadas, por ejemplo, por carbonilación o por especies creadas por reducción de zeolitas que contienen iones metálicos de transición extra-red, tales como  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$ . Esto hace posible delimitar más las propiedades catalíticas de cationes metálicos y partículas en el interior de las zeolitas, conduciendo a un aumento del rango de aplicaciones para la síntesis de productos orgánicos de la química fina.

En suma, las zeolitas participan de un amplio rango de reacciones catalíticas que incluyen reacciones ácido-base, con átomos metálicos y con partículas incluidas por metales. La posibilidad de que estas reacciones ocurran en el interior de los poros de las zeolitas permite un incomparable grado de control de los productos a obtener.

#### **2.4.2 Intercambio de iones**

Los cationes hidratados que se encuentran en el interior de los poros de las zeolitas están débilmente enlazados por lo que pueden intercambiarse rápidamente con otros cationes en medio acuoso [44]. La naturaleza del intercambio iónico ha sido bien estudiada y la termodinámica del proceso es bien comprendida. A las aplicaciones tradicionales de las zeolitas en el proceso de ablandamiento de aguas se han sumado el creciente uso en la



industria de detergentes. Aplicaciones más recientes están dirigidas a la remoción de iones radiactivos de agua contaminada. Así, se han utilizado extensivamente las zeolitas después de los accidentes en los reactores nucleares de Three-Mile Island y Chernobyl [45].

### **2.4.3 Separación de gases**

Un fenómeno ampliamente explorado es la separación de gases utilizando zeolitas, que está basado en el hecho de que moléculas diferentes tienen distintas constantes de equilibrio para la sorción y distintos coeficientes de difusión en el interior de los poros. La comprensión de las características relativas a la termodinámica y a la cinética de las diferentes especies sorbidas es crucial para poder predecir este importante proceso tecnológico. Más específicamente, la estructura porosa de la zeolita puede ser utilizada para “tamizar” moléculas si posee las dimensiones requeridas en los poros. Este tamizado puede ser controlado cambiando el tamaño y el número de cationes presentes en los poros.

Aplicaciones más exóticas de las zeolitas surgen, por ejemplo, de la posibilidad de precipitar y polimerizar *in situ* dentro de los poros materiales semiconductores [46] y polímeros conductores con inusuales propiedades físicas [47], y moléculas tales como ftalocianinas (phthalocyanines), reacciones que son modificadas por las restricciones que impone la caja zeolítica [48]. Tal síntesis *in situ* ofrece la posibilidad de extender considerablemente el rango de la química de las zeolitas, haciendo que en un futuro próximo puedan ampliarse las aplicaciones de las zeolitas que se han descrito en estas tres áreas.

## **2.5 Modelado en el estudio de zeolitas**

Como se ha descrito anteriormente, las zeolitas son materiales inorgánicos muy complejos, con un amplio rango de aplicaciones. En el estudio de estos materiales y de las reacciones y procesos asociados a ellos, juegan un rol fundamental los métodos teóricos y computacionales. Un primer objetivo de los métodos teóricos está dirigido a reproducir las estructuras conocidas de zeolitas, es decir, modelar adecuadamente las estructuras, para luego investigar la estabilidad y propiedades estructurales de nuevas zeolitas. Estos cálculos pueden usarse para asistir al refinamiento de las estructuras en los estudios experimentales.

Diversos métodos teóricos pueden aplicarse satisfactoriamente al estudio de adsorción en zeolitas. Conociendo las fuerzas que actúan entre la molécula adsorbida y la red zeolítica, puede localizarse computacionalmente la posición del mínimo de energía de la molécula adsorbida en el interior del poro de la zeolita, con la única limitación de que sólo constituye una representación estática del sistema simulando cuando (excepto a muy bajas temperaturas) las moléculas sorbidas son móviles.

El uso de técnicas de Monte Carlo (MC) que son esencialmente métodos de mecánica estadística computacional [49, 50], permite investigar los efectos de la temperatura sobre la distribución de las moléculas sorbidas en los poros zeolíticos. Dado que las técnicas MC no incluyen explícitamente los efectos dinámicos y la simulación de la dinámica de las moléculas sorbidas y de la red requiere el uso de dinámica molecular, esta técnica se está aplicando crecientemente para el estudio de la sorción y difusión de moléculas dentro de los poros de las zeolitas.

No obstante, el mayor desafío teórico en la química de las zeolitas lo constituye el estudio de la reactividad, por lo que se han difundido ampliamente los métodos de la mecánica cuántica para investigar los caminos de reacción de las moléculas adsorbidas.

El procedimiento de modelar un catalizador mediante la utilización de un agregado con la estructura geométrica del sitio activo ha resultado ser una potente herramienta en la determinación de energías de adsorción, el desplazamiento de las frecuencias de vibración de adsorbatos o de los niveles electrónicos internos de los átomos del sólido, o en la interpretación cualitativa de diversas reacciones catalíticas. Sin embargo, la utilización de agregados presenta inconvenientes derivados de los efectos de borde como de la naturaleza infinita del sólido.

Trabajar con un agregado lo suficientemente grande como para minimizar los defectos inherentes al modelo discreto conduce al compromiso entre el costo computacional y la calidad de la función de onda requerida. El tratamiento teórico de estas situaciones posee dos soluciones posibles: tratar el catalizador como un sistema infinito con condiciones de periodicidad, lo que conduce a la resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock en un potencial periódico [51], o utilizar un método que permita incorporar en el conjunto agregado-adsorbato los efectos de entorno mediante técnicas de incrustación (embedding) [52, 53].

La descripción teórica de reacciones como, por ejemplo, el modelado preciso de estados de transición, requiere métodos computacionalmente más costosos que no son usualmente aplicables a grandes sistemas. La opción utilizada a menudo es describir el centro reactivo,

que generalmente está concentrado en una región de la molécula, utilizando dichos métodos [54, 55]. Otra opción es hacer uso de métodos semiempíricos o mecánica molecular que permiten describir sistemas con un mayor número de átomos [56]. No obstante, la validez y la aplicabilidad de éstos dependen fuertemente del proceso de parametrización y no puede ser generalizado [57, 58]. Una solución a este problema es particionar el sistema en dos o más partes o capas, donde la parte de interés del sistema se trata a un “alto” nivel de teoría y el resto del sistema se describe computacionalmente con métodos menos demandantes [59]. Esta idea no es nueva y se pueden encontrar diferentes aproximaciones en la literatura [60-64]. Estos métodos, que difieren en el modo de describir la región límite entre las diferentes partes de la molécula y la interacción entre la capa interior y la parte externa del sistema, constituyen una herramienta promisoría en el tratamiento de grandes sistemas moleculares [65, 66].

## **2.6 Activación de hidrocarburos sobre sólidos ácidos**

En su forma protonada, las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores en la industria petroquímica para procesos tales como el craqueo catalítico, la isocristalización y la alquilación de hidrocarburos.

La catálisis heterogénea involucra al menos las siguientes etapas:

- i- difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador
- ii- adsorción de los reactivos
- iii- reacción química (disociación y recombinación)
- iv- desorción de los productos
- v- difusión de los productos.

La elucidación de cada una de las etapas con que puede describirse un mecanismo de reacción es de gran importancia en el intento de comprender la reacción completa.

Un paso importante en las reacciones de catálisis heterogénea es la quimisorción de los reactivos al catalizador (etapa iii), proceso de fuerte adsorción (mayor a  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en el cual los enlaces que se producen son los enlaces químicos “ordinarios” (de carácter iónico o covalente).

Excepto iii, todas las etapas mencionadas pueden estudiarse desde el punto de vista teórico, utilizando técnicas de dinámica molecular, dado que se dispone de campos de fuerza

“confiables” para describir la estructura zeolítica y su interacción con sustratos orgánicos. Sin embargo, el paso iii sólo puede estudiarse por medio de métodos *ab initio* debido a que los campos de fuerza disponibles no son capaces aún de describir la ruptura y formación de enlaces químicos.

Los mecanismos para las reacciones de hidrocarburos sobre zeolitas involucran la transferencia de protones y la formación de carbocationes como intermediarios reactivos [67]. Los carbocationes, iones carbonio y carbenio, pueden producirse de acuerdo con diferentes mecanismos. La protonación de un alqueno (olefina) conduce a la formación de un ión alquilcarbenio. Si el protón reacciona con una molécula saturada como la de un alcano (parafina), la protonación conduce a la formación de un ion alquilcarbonio. Este ión puede también transformarse en un ión alquilcarbenio más pequeño por eliminación de una molécula de alcano o de hidrógeno molecular, involucrando reacciones de craqueo. La activación de un alcano es más difícil que la de un alqueno y ocurre bajo condiciones de alta temperatura.

### 2.6.1 Activación de alcanos sobre sólidos ácidos

Los mecanismos para la activación de alcanos y su conversión sobre sólidos ácidos y superácidos se han desarrollado a la luz de experimentos que involucran los patrones de distribución isotópica en alcanos marcados con  $^{13}\text{C}$  y el intercambio protio/deuterio entre alcanos y el catalizador deuterado, en combinación con espectroscopía de RMN, UV y GC-MS.

Todos los mecanismos estudiados para la conversión de alcanos han conducido a un acuerdo acerca de la naturaleza de ion carbenio de intermediarios de reacción. Sin embargo, y ante la ausencia de pruebas experimentales convincentes, la naturaleza del paso inicial está aún en discusión [68].

Sobre zeolitas ácidas, el primer paso en la formación de iones carbenio a partir de alcanos puede explicarse por la protólisis de un enlace C-H o C-C. Este paso de activación está fundado en el concepto de basicidad  $\sigma$  propuesto por Olah [18a] y en las de reacciones observadas entre alcanos y líquidos superácidos.

La capacidad de los sólidos para protonar enlaces C-H y C-C no activados fue sugerida por Haag y Dessau en 1984 sobre la base de la formación de metano e hidrógeno en los pasos iniciales de craqueo de 2-metilpentano a 500°C sobre una zeolita H-ZSM5 [69].

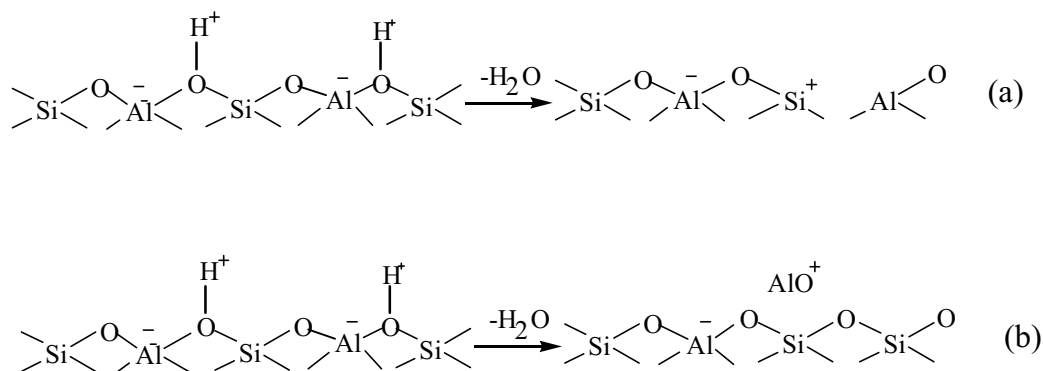
Posteriormente el mismo grupo de la Mobil presentó más datos que están de acuerdo con la idea de protólisis de alcanos [70].

A pesar de estas pruebas experimentales, no se ha demostrado la formación reversible de iones carbonio y la naturaleza iónica del paso inicial de reacción es aún motivo de discusión.

Aunque hasta ahora no se han reunido pruebas experimentales convincentes, la hipótesis de la sustracción de un ion hidruro por un sitio ácido de Lewis del sólido ha sido mencionada como paso inicial a la activación de alcanos [71].

En la preparación de zeolitas con alta relación Si/Al, el método más utilizado es el tratamiento hidrotérmico, que genera aluminio fuera de red (NFA, Non-Framework-Aluminium ó EFAL, Extra-Framework-Aluminium). Hasta el momento, no hay acuerdo en si la existencia de NAF es deseable dado que, paralelamente se produce el bloqueo de los sitios y la formación de coque. La acidez de Lewis ha sido ampliamente estudiada por espectroscopía IR, XPS y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  en estado sólido. Sin embargo, los resultados obtenidos no son concluyentes para evidenciar la existencia en la estructura de Al o Si tricoordinados [54].

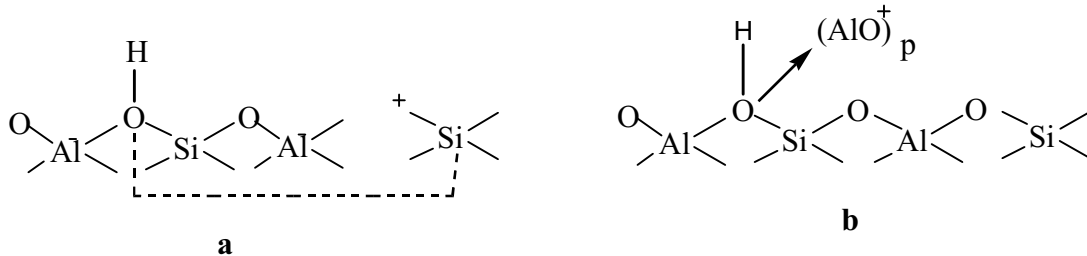
Los sitios ácidos de Lewis en la estructura de zeolitas protónicas pueden generarse como sigue [72]:



**Figura 2.6:** Generación de sitios ácidos de Lewis en la estructura de zeolitas protónicas.

Generalmente se admite que un sitio ácido de Lewis en el sólido juega un rol importante en el incremento de la acidez de los sitios de Brønsted próximos [73]. Así, la acidez de un sitio de Brønsted en la estructura de una zeolita puede aumentarse modificando el ambiente químico local a través de la presencia de un sitio ácido de Lewis estructural o extraestructural como se indica en las ecuaciones a y b de la Figura 2.6, respectivamente.

También se ha sugerido que el aumento de la acidez, o en otras palabras, la generación de un “sitio superácido”, puede deberse a la interacción sinérgica entre ambos tipos de sitios.



**Figura 2.7:** Sitios superácidos en zeolitas. Interacción entre un sitio de Brønsted estructural con un sitio de Lewis estructural (a) o un sitio de Lewis estructural (b).

Debido a las dificultades en detectar la presencia en la red cristalina de sitios equivalentes al  $\text{Si}^+$  (Figura 2.7a), la situación presentada en la Figura 2.7b es más acertada para explicar la superacidez de las zeolitas protónicas. La comparación de la actividad de zeolitas Y desaluminadas antes y después de la remoción de EFAL refuerza la hipótesis de la interacción sinérgica entre sitios de Bronsted y EFAL para dos sitios de elevada acidez [74].

Un último comentario se refiere al número de sitios activos, es decir, de aquellos que realmente participan de un determinado proceso de reacción catalítica, que son los que en definitiva determinan la actividad catalítica. Si bien el número total de sitios ácidos en las zeolitas puede definirse, teóricamente, como igual al número de átomos de aluminio (por g, por  $\text{cm}^2$  o cualquier otra unidad de referencia), en la práctica este número es normalmente menor ya sea porque son inaccesibles (grupos OH localizados en cavidades pequeñas) o porque no tienen la fuerza suficiente para participar en la reacción.

Otro factor que influye en el comportamiento catalítico es la variación en la distribución de los átomos de aluminio en la zeolita. La distribución de aluminio, en general, varía según la zeolita haya sido obtenida directamente por síntesis o por desaluminación aunque hay evidencia de que las zeolitas obtenidas por síntesis son más activas debido a la diferente distribución de aluminio [33].