

M. BAILE
A. CORTES
J. SORIA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
C.S.I.C.
C/Serrano n.º 119
Madrid (6)
ESPAÑA

PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS ZEOLITAS XNa E YNa PARCIALMENTE DESCATIONIZADAS

CATALYTIC PROPERTIES OF PARTIALLY DECATIONATED NaX AND NaY ZEOLITES

En este trabajo se describe la descomposición de isopropanol sobre las zeolitas XNa y YNa, parcialmente descationizadas por intercambio del sodio tanto por H_3O^+ como NH_4^+ , habiéndose encontrado una mayor actividad específica para las muestras preparadas vía ión amonio.

El análisis de los catalizadores por infrarrojo sugiere que las diferencias de actividad se deben a la distinta fuerza ácida de los centros activos generados durante ambos procesos de preparación.

1. INTRODUCCION

En un estudio realizado recientemente por nosotros sobre las zeolitas XNa y YNa intercambiadas con cobre (1), poníamos de manifiesto que durante el proceso de intercambio iónico con soluciones de Cl_2Cu débilmente ácidas se producía, junto al intercambio de Cu^{2+} , una sustitución parcial de sodio por iones H_3O^+ , que daban lugar a centros ácidos de tipo Brönsted.

Este fenómeno de descationización parcial se volvió a producir cuando el intercambio se realizó con soluciones amoniacales de Cl_2Cu , debido a un intercambio adicional de Na^+ por NH_4^+ , que también generan hidroxilos ácidos por pérdida de NH_3 .

Se vió, asimismo, que estos hidroxilos eran fundamentalmente los responsables de la actividad catalítica de las muestras con bajo contenido en cobre, y que las muestras preparadas en medio amoniacal presentaban mayor actividad que las obtenidas en medio ácido.

Con el fin de comprobar e intentar explicar estas diferencias de actividad, se han preparado cuatro muestras parcialmente descationizadas, dos por tratamiento con ClH diluído y dos con NH_4OH , a las cuales se les ha medido su actividad y se han analizado por infrarrojo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la tabla 1 se da el porcentaje de sodio sustituido por protones en los cuatro catalizadores preparados. La muestra XH se obtuvo tratando 20 g de zeolita XNa en polvo (Linde 13X, lot number 13945000061) con 300 ml de agua débilmente acidulada con ClH . La muestra YH se preparó de forma análoga, tratando 20 g de YNa en polvo (Linde SK-40, lot number 3607-411) con 250 ml de ClH de $pH = 4,9$.

Tabla 1

Catalizador	% de Na^+ sustituido por H^+
XH	7,9
YH	21,4
XNH	9,5
YNH	13,7

Las muestras XNH e YNH se prepararon por tratamiento de las mismas zeolitas con hidróxido amónico de $pH = 10,5$.

Una vez preparadas, las muestras se secaron a $110^\circ C$ durante 12 h y el polvo seco se pastilló a 4×10^3 kg/cm². Las pastillas se trituraron y tamizaron, cogiendo la fracción comprendida entre 0,4 y 0,7 mm. Como paso previo a la reacción, las muestras se activaron en el mismo reactor en corriente de N_2 seco, calentándolas desde la temperatura ambiente hasta $450^\circ C$ con un programa lineal de $68^\circ C/h$.

Las medidas de actividad se realizaron en un reactor tubular de cuarzo y los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa a $80^\circ C$, con una columna de ETHOFAT al 10 % en peso sobre FLUOROPORT (teflón 6), y He como gas portador.

Para los espectros infrarrojos el polvo seco de zeolita se comprimió a 10^4 kg/cm² en pastillas muy delgadas (≈ 20 mg/cm²) que se

colocan en el interior de una celda apropiada (2). Las pastillas, una vez tratadas y frías, se exponen a una débil presión de vapor de piridina; después de evacuar la piridina a la temperatura deseada, se toma el espectro en la región de 1700–1400 cm^{-1} .

3. RESULTADOS

En la tabla 2 se dan las actividades específicas, calculadas a partir de la actividad total de cada muestra dividida por el porcentaje de Na^+ sustituido por H^+ , ya que ésta es la principal variación en la composición de los catalizadores, y aceptamos la hipótesis de que los centros Brønsted son fundamentalmente los responsables de la actividad (3). Los experimentos fueron realizados con 50 mg de catalizador (base anhidra) y 0,2 ml/min de isopropanol líquido.

Tabla 2
Descomposición de isopropanol sobre zeolitas
descalcinadas

Muestra	Actividad (¹)	Actividad específica (²) ($\times 10^3$)	Temperatura reac. (°C)
XNa	0,016	—	300
XH	0,111	12,0	300
XNH	0,236	23,1	300
YNa	0,012	—	250
YH	0,438	19,9	250
YNH	0,725	52,0	250

(¹) Definida como $\{-x - 2 \ln(1-x)\}$, siendo x el tanto por uno de isopropanol convertido.

(²) Actividad por cada 1% de H^+ , una vez sustraída la correspondiente al material de partida.

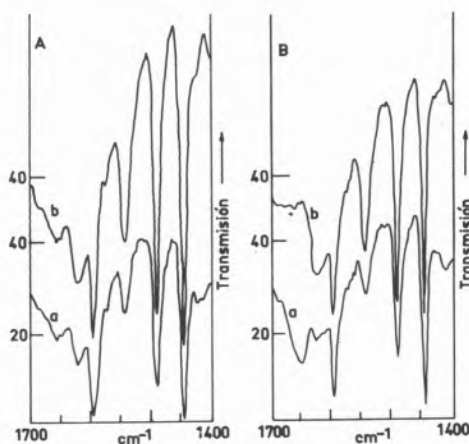


Fig. 1
Espectros IR de a) XH b) XNH
Tratamiento: 300 °C en vacío.
Evacuación piridina: A) 250 °C. B) 300 °C.

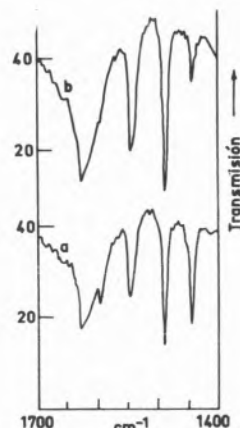


Fig. 2
Espectros IR de a) YH b) YNH
Tratamiento: 500 °C en vacío.
Evacuación piridina: 300 °C.

En las figuras 1 y 2 aparecen los espectros de la piridina adsorbida sobre los cuatro catalizadores. Este método de determinación de centros ácidos en sólidos está plenamente establecido (4, 5), utilizándose como elementos de diagnóstico las bandas que aparecen a las siguientes frecuencias: a) la banda hacia 1545 cm^{-1} , debida a la formación del ión piridinio, es indicativa de la existencia de centros ácidos Brønsted; b) en la zona de 1450 cm^{-1} aparecen las bandas de la piridina coordinada. Normalmente la banda debida a piridina coordinada con centros Lewis (aluminio tricoordinado) aparece ligeramente por encima de los 1450 cm^{-1} y aumenta con la temperatura de tratamiento de las muestras entre 300 y 500 °C; por el contrario, la piridina coordinada con los cationes aparece a frecuencias algo inferiores de 1450 cm^{-1} .

En los espectros de las figuras 1 y 2 se observan claramente las bandas correspondientes al ión piridinio (1545 cm^{-1}) y a la piridina coordinada con cationes sodio (1445 cm^{-1}) (6), no detectándose la presencia de centros ácidos Lewis en ninguna de las muestras.

4. DISCUSION

De los datos de la tabla 2 se puede concluir que, tanto para la zeolita tipo X como Y, los catalizadores que se obtienen por descomposición de la forma amoniacal son más activos que los obtenidos por hidrólisis en medio ácido, siendo la relación de actividades de 1,9 y 2,6 para la YNa.

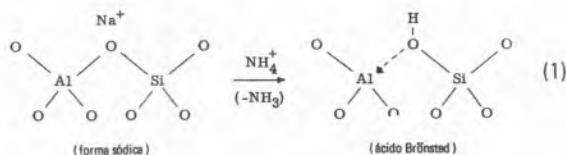
La banda de 1545 cm^{-1} , indicativa de centros Brønsted, tiene un comportamiento similar al de la actividad, siendo más intensa para las muestras preparadas en medio amoniacal. Midiendo el área de esta banda y teniendo en cuenta el contenido en protones de cada muestra, se pueden obtener «intensidades específicas» por unidad de porcentaje de H^+ . La relación de estas intensidades resulta ser de 2,0 para XNH/XH y 2,4 para YNH/YH, valores muy parecidos a los que resultan de los datos de actividad.

El comportamiento similar de ambas propiedades parece confirmar que los centros ácidos Brønsted son fundamentalmente los centros activos para la reacción, pero al mismo tiempo las relaciones citadas ponen de manifiesto que los centros activos no son idénticos en las muestras preparadas por ambos procedimientos.

Para tratar de explicar estas diferencias debemos considerar detenidamente los efectos que las soluciones de intercambio puedan tener sobre la red de la zeolita. El método de utilizar soluciones amoniacales es el clásico para obtener las zeolitas descationizadas o de «hidrógeno» que se caracterizan por su fuerte acidez Brönsted, por la presencia de centros ácidos Lewis cuando se tratan a temperatura elevada y por su gran actividad catalítica.

En nuestro caso las muestras XNH e YNH presentan un grado de descationización bajo debido a las condiciones particulares utilizadas en su preparación, lo cual quizás explique que no se observe la banda correspondiente a piridina coordinada a centros Lewis, pues dicha banda siempre aparece por encima de 1450 cm^{-1} cuando se alcanzan porcentajes de descationización elevados (7).

La preparación amoniacal, con la sustitución de Na^+ por NH_4^+ y posterior eliminación de NH_3 al calentar, lo único que hace es introducir protones que al unirse a oxígenos de la red forman grupos OH, los cuales a su vez adquieren un carácter fuertemente ácido al estar influídos por el aluminio contiguo que sustituye isomórficamente al silicio, de acuerdo con el esquema:

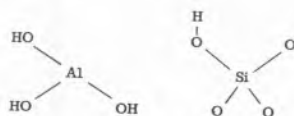


Sin embargo la red cristalina, y en particular los átomos de aluminio, creemos que no sufre ninguna alteración en este tipo de tratamiento, ya que las condiciones de síntesis de la zeolita incluyen un medio fuertemente básico.

Se podría plantear, no obstante, la cuestión de si durante el proceso de activación estas muestras amoniacales sufren o no el fenómeno de la ultraestabilización puesto de manifiesto por Mc Daniel y Maher (8), y que ello influyese de forma positiva en la actividad. Sin embargo parece muy improbable que en nuestro caso se dé esta posibilidad, puesto que la activación se hace cuidadosamente con un programa lento de calentamiento, se utilizan sólo 50 mg de catalizador («shallow-bed» en la terminología de Kerr (9)), y el tratamiento se hace en corriente de nitrógeno.

El tratamiento de las zeolitas en medio ácido produce, por el contrario, una desaluminización parcial que da lugar a una ultraestabilización si se realiza de forma controlada, o bien se destruye la red cristalina si la concentración del ácido es muy elevada (10).

En nuestro caso la preparación con CIH diluido no destruyó las muestras como pudimos comprobar por difracción de rayos X, pero puede producir la ruptura de algunos de los enlaces Al—O—Si por hidrólisis ácida, con lo cual los grupos SiOH tipo Brönsted originados por sustitución de Na^+ por H^+ no serían similares a los del esquema (1), sino por ejemplo del tipo:



con el aluminio total o parcialmente en forma de hidróxido, é incluso con algunos enlaces Al—Cl. En este tipo de situación los grupos silanoles no presentarán una acidez tan fuerte como en el caso anterior y serán, por tanto, catalíticamente menos activos.

Otras posibles interpretaciones de los resultados de actividad, basadas en una distinta localización de los OH ácidos en la red, no creemos que tengan justificación experimental, y si además consideramos la movilidad de los protones en las zeolitas (11), parece poco probable que en las condiciones de reacción no ocupen las mismas posiciones, independientemente del método de preparación.

BIBLIOGRAFIA

1. BAILE, M.; Tesis Doctoral. Fac.Ciencias. Universidad de Madrid, Junio (1975).
2. GONZALEZ DE PRADO, J. E., GONZALEZ TEJUCA, L., PAJARES, J. A. y SORIA, J.; Anal. Quím. 69, 1083 (1973).
3. BAILE, M., CORTES, A. y SORIA, J.; Anal. Quím. 70, 305 (1974).
4. PARRY, E. P.; J. of Catalysis 2, 371 (1962).
5. BASILA, M. R., KATNER, T. R. y RHEE, K. H.; J. Phys. Chem. 68, 319 (1964).
6. WARD, J. W.; J. of Catalysis 10, 34 (1968).
7. WARD, J. W.; J. of Catalysis 9, 225 (1967).
8. MC DANIEL, C. V. y MAHER, P. D.; Conf. on Molecular Sieves, Soc. of Chem. Industry, London (1967).
9. KERR, G. T.; J. of Catalysis 15, 100 (1969).
10. THAKUR, D. y WELLER, S. W.; J. of Catalysis 24, 543 (1972).
11. PFEIFER, H., SCHIRMER, W. y WINKLER, H.; Adv. Chem. Ser. N° 121, 430 (1973).

ABSTRACT

This paper deals with the decomposition of 2-propanol over NaX and NaY zeolites, partially decationated through the exchange of sodium ions by H_3O^+ and NH_4^+ .

Reaction data show higher specific activity for the samples prepared via ammonium ion and the infrared analysis of the catalysts indicates a different strength of the acid sites generated by both exchange procedures, which may be the reason for the differences in activity.

DISCUSION

A. LOPEZ AGUDO: Para explicar las diferencias en actividad entre las zeolitas preparadas en medio amoniacal y las preparadas en medio ácido, que razones hay para preferir una explicación basada en variaciones en el entorno de los centros ácidos en vez de una distinta localización de los grupos hidroxilos?

A. CORTES: Creemos que ya está ampliamente demostrado el medio de la movilidad de los protones en las zeolitas, particularmente a las temperaturas relativamente elevadas de que estamos hablando. Se me ocurre como referencia en apoyo de esta movilidad la de PFEIFER H. y col. en «Adv. Chem.» Ser. N° 121, p. 430 (1973) aunque hay más trabajos sobre este tema.

Sobré esta base no parece lógico achacar los cambios de actividad a una distinta localización de los hidroxilos ácidos.