

PROPIEDADES ÁCIDAS DE MORDENITAS MODIFICADAS POR DESALUMINIZACIÓN

L. ALMANZA* y Y. BEN TAARIT‡

‡ Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS. 2, Av. Albert Einstein - 69626 Villeurbanne Cedex - France
Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia

Se estudia la desaluminización de la mordenita tratada hidrotérmicamente. El aluminio extra-red ALER producido durante la desaluminización se encuentra bajo diferentes formas, una iónica en posición de intercambio, otra neutra y una fase amorfa invisible al RMN del ^{27}Al . Los sitios ácidos de Lewis observados son asociados con la presencia de especies ALER en los canales de la mordenita. No se distingue una dependencia directa entre la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted y el contenido en aluminio reticular ALR. Sin embargo, el número de sitios ácidos titulados por la piridina aumenta luego de la desaluminización. Los estudios de adsorción muestran la aparición de una red mesoporosa secundaria, la cual disminuye las restricciones difusionales al interior del grano.

Mordenite is dealuminated by hydrothermal treatment. Dealumination produces nonframework aluminium NFAL. Different types of NFAL were detected, one is a cationic type that is located in ion-exchange positions, other is a neutral type, and another an amorphous phase not "visible" to the ^{27}Al RMN technique. The Lewis acid sites are associated with the NFAL species located in the zeolite pores. It is not possible to find a relationship between the acid-strength of Brönsted acid sites and the structural aluminium content. However, the number of pyridine titrated acid sites increases after dealumination process. Adsorption studies also indicate presence of a mesoporous network in the materials that could decrease diffusional restrictions.

Palabras claves: mordenita; desaluminización; acidez.

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

La acidez de una zeolita y por supuesto su actividad catalítica ácida están ligadas directamente al contenido en aluminio reticular o estructural (ALR). La presencia de Al^{+3} en lugar de Si^{+4} en la red de una zeolita conduce a un exceso de carga negativa distribuida en la estructura. Esta carga se encuentra neutralizada por cationes de compensación. Las zeolitas pueden presentar dos tipos de sitios ácidos: sitios ácidos de Brönsted creados a partir del intercambio de estos cationes de compensación por protones, y sitios ácidos de Lewis de diferente naturaleza.

Las zeolitas, y muy particularmente la mordenita, presentan un comportamiento catalítico muy especial. La actividad de estos sólidos en función del contenido en ALR pasa siempre por un máximo. Por ejemplo, la conversión de aromáticos sobre mordenitas desaluminizadas es un caso suficientemente conocido (Seddon, 1983). Un máximo en la actividad en isomerización de xilenos ha sido observado para contenidos en aluminio estructural de 4 ALR/celda unitaria (Sawa *et al.*, 1990). Para los sólidos con contenidos en ALR inferiores a 4, la actividad crece con el contenido en aluminio, mientras que para valores superiores a 4, la actividad disminuye en función del contenido en ALR.

Weller and Bauer (1969) y Goovaerts *et al.* (1989a) han encontrado que la actividad en la conversión de n-hexano sobre mordenitas desaluminizadas pasa también por un máximo en ALR de aproximadamente 4,9 ALR/celda unitaria. Esta "exaltación de la actividad catalítica", a ciertos contenidos en aluminio, se ha atribuido a diversas variaciones de las propiedades ácidas durante el proceso de desaluminización.

Aunque la acidez depende del número de aluminios en la estructura, parece ser que la fuerza ácida no es la misma para todos los aluminios de la red. Beaumont y Barthomeuf (1972) han demostrado que el 30% del aluminio presente inicialmente en la zeolita Y puede ser eliminado más fácilmente de la estructura. Este comportamiento ha sido ligado a una diferencia en fuerza ácida, siendo los sitios más débiles los más fácilmente eliminados de la estructura.

La acidez ha sido ligada también al concepto de la eficiencia ácida del aluminio reticular α_0 . De acuerdo con Pine *et al.* (1984), el α_0 depende del arreglo geométrico que rodea al aluminio en cuestión. Así, los tetraedros AlO_4^- que no poseen ningún vecino Al en la segunda esfera de coordinación, la más cercana, tendrán una eficiencia igual a la unidad, mientras aquellos que

se encuentran rodeados por vecinos AlO_4^- tendrán una eficiencia $\alpha_0 = 0$.

Las diferentes interpretaciones no deben excluir que la velocidad de reacción puede estar controlada por efectos difusionales al interior del grano (Haas *et al.*, 1987). Diferentes trabajos en la literatura han puesto en evidencia la formación de una estructura mesoporosa luego de la desaluminización por tratamientos hidrotérmicos y ácidos (Gnep *et al.*, 1989). Parece ser que esta mesoporosidad facilita el acceso de moléculas orgánicas al interior de los canales de la zeolita.

Otra interpretación a este fenómeno ha sido propuesta por algunos autores (Lunsford, 1968; Mirodatos y Barthomeuf, 1981; Garralon *et al.*, 1989 y Goovaerts *et al.*, 1989a). El aumento de la acidez de Brönsted por desaluminización sería ocasionado por un efecto sinérgico entre la acidez de Lewis (especies ALER producidas durante la desaluminización) y los sitios ácidos de Brönsted, formación de "super-ácidos".

De lo anterior se puede concluir que la interpretación sobre el comportamiento catalítico de la mordenita no ha sido suficientemente aclarada en la literatura. El presente trabajo pretende contribuir con nuevos elementos que puedan ayudar a la mejor interpretación de las propiedades catalíticas y por supuesto ácidas de esta zeolita.

PARTE EXPERIMENTAL

Como material de partida se utiliza una Na-mordenita de poro pequeño Na-MPP (Société Chimique Grande Paroisse), la cual es transformada en una mordenita de poro grande H-MLP por tratamiento con una solución de HCl (0,5 N) a 373 K, durante cuatro horas (Raatz *et al.* 1985). A partir de la H-MLP se prepararon una serie de sólidos desaluminizados por tratamientos hidrotérmicos, seguidos por un tratamiento ácido (Chen y Smith, 1976; Hays *et al.*, 1984 y Kerr, 1969).

El tratamiento hidrotérmico se desarrolla en sistema dinámico. Una mezcla de nitrógeno y 5% de vapor de agua es pasada sobre la zeolita a 873 K; luego el sólido es puesto en suspensión con una solución de HCl 3N a 373 K durante una hora, serie MVX (X indica el número de ciclos hidrotérmicos-ácidos empleados). Una parte de estas muestras (serie MVX-0) fue tratada con $(NH_4)_2SiF_6$ con el fin de eliminar las especies de aluminio extra-red ALER que aún quedaban en los canales de la zeolita. El fluorosilicato de amonio fue adicionado en cantidad estequiométrica con respecto

al contenido en ALER, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura (Skeels y Breck, 1984).

Las muestras así preparadas fueron estudiadas por RMN-RAM del ^{27}Al con el fin de caracterizar las diferentes especies de aluminio presentes. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un equipo BRUKER MSL-300 operando a 78,1 MHz. Los desplazamientos químicos se midieron con referencia a una solución 0,1 M de sulfato de aluminio.

La estructura y la cristalinidad se estudiaron por espectrometría infrarroja IR. Las muestras se disolvieron en KBr. La observación de las bandas de vibración de la estructura de la zeolita se realizó entre 1.200 y 300 cm^{-1} . La fracción cristalina se midió a partir de los difractogramas de rayos X, y el equipo utilizado fue un difractor PW 1.710 provisto de un tubo a cátodo de cobre.

La acidez de la mordenita fue caracterizada por espectrometría IR en el dominio de vibración de los grupos OH y en el dominio de vibración de la piridina. Para este estudio los sólidos fueron comprimidos en una matriz con el fin de obtener una pastilla muy fina (4 mg/cm^2). La pastilla así preparada se colocó en un porta-muestra y se introdujo en una celda IR, la cual permitió realizar procesos de activación y adsorción *in situ*. La piridina se adsorbió a 423 K, bajo su presión de vapor (2,7 kPa) a temperatura ambiente. Esto fue posible, manteniendo el recipiente que contenía la piridina expuesto al medio ambiente en conexión directa con la celda I.R., la cual se encuentra a la temperatura de adsorción. La desorción se hace a 423 K, 623 K y 773 K durante dos horas a una presión de vacío inferior a 1 Pa. Todos los espectros IR fueron registrados a temperatura ambiente en un equipo BRUKER IFS-48 con transformada de fourier, permitiendo así la acumulación de datos y la sustracción de espectros.

Finalmente, se estudió la textura de las mordenitas desaluminizadas por intermedio del análisis de las isotermas de adsorción de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectrometría RMN-RAM del aluminio-27

La RMN-RAM del ^{27}Al proporciona información muy precisa tanto cualitativa como cuantitativa de los diferentes tipos de aluminio presentes en zeolitas desaluminizadas (Bodart *et al.*, 1986). En la Figura 1, se presentan los espectros de la muestra de partida y de las muestras modificadas por tratamientos hidro-térmicos-ácidos. También se presentan en esta figura

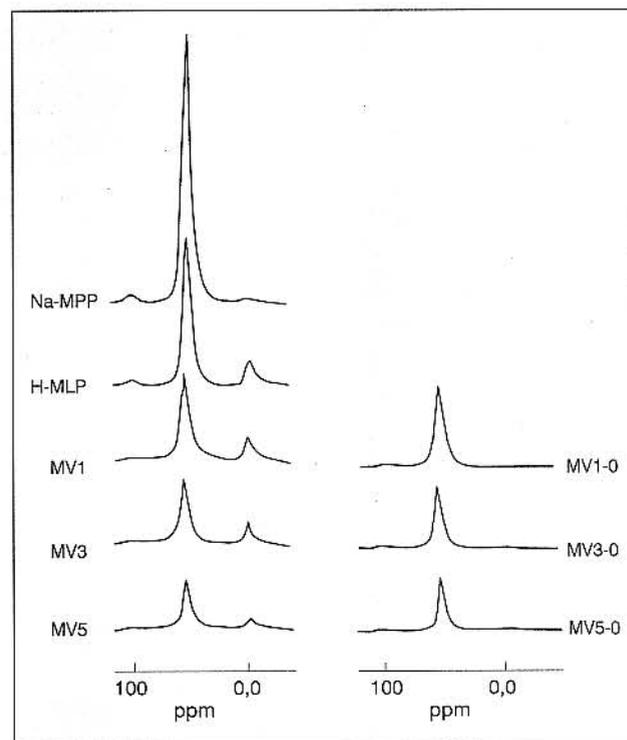


Figura 1. Espectros RMN-RAM del aluminio-27

los espectros de las muestras desaluminizadas luego de un tratamiento adicional con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

La mordenita que no ha sufrido ningún tratamiento Na-MPP presenta una sola señal simétrica, con un desplazamiento químico de 55 ppm con respecto al $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, característica del aluminio en coordinación tetraédrica o aluminio reticular ALR. Respecto a la mordenita de poro grande H-MLP y a las muestras desaluminizadas, se observa la aparición de una nueva señal alrededor de 0,0 ppm, característica del aluminio en coordinación octaédrica. Este aluminio, también denominado aluminio extra-red ALER, se encuentra fuera de la estructura, pero al interior de los canales de la zeolita (Engelhardt y Michel, 1987). Estas dos señales se encuentran bien separadas y definidas, por lo tanto una determinación cuantitativa puede llevarse a cabo.

El número de aluminios ALR y ALER por celda unitaria, calculados a partir de los espectros RMN, así como la fracción cristalina determinada por difracción de rayos X, se presentan en la Tabla 1. La mordenita de partida Na-MPP es tomada como referencia con el fin de patronar la determinación del ALR y ALER. También se presentan en dicha Tabla los contenidos totales de aluminio, determinados por análisis químico elemental (absorción atómica). Del análisis de estos resultados se puede resaltar cómo el aluminio total y el

Tabla 1. Resultados obtenidos a partir de la RMN-RAM del aluminio-27 y difracción de rayos X.

	Aluminios/celda unitaria			Fracción cristalina
	Al _{total} ^a	ALR ^b	ALER ^c	% FC ^d
H-MPP	6,6	6,6	0,0	100,0
H-MLP	6,3	4,8	0,5	97,7
MV1	5,7	3,1	1,2	90,1
MV3	4,8	2,3	0,9	-
MV5	4,1	1,8	0,6	-
MV9	3,3	1,0	0,9	93,0
MV1-0	4,6	2,8	0,0	-
MV3-0	3,6	2,3	0,0	-
MV5-0	2,6	1,8	0,0	-
MV9-0	2,8	1,0	0,0	-

^a obtenido a partir del análisis químico elemental (absorción atómica)

^{b,c} determinado a partir de la RMN-RAM del ²⁷Al

^d determinado por difracción de rayos X

ALR disminuyen en función del número de ciclos de desaluminización, conservando una buena parte de la cristalinidad de la zeolita original. Los sólidos H-MLP y los sólidos desaluminizados, serie MVX, presentan especies ALER, siendo máximas (1,2 ALER/c.u.) para el sólido que ha sufrido un ciclo hidrotérmico-ácido, muestra MV1.

En teoría la suma del número de aluminios ALR y ALER determinados por RMN-RAM del ²⁷Al debería ser igual al número de aluminios totales determinados por análisis químico elemental. Sin embargo, una parte del aluminio extra-red queda invisible al RMN y siempre se observa desfase entre estos dos valores. El aluminio invisible a la RMN del ²⁷Al parece ser un aluminio de muy baja simetría, el cual se encuentra bajo una forma condensada amorfa en los canales de la zeolita (Engelhardt y Michel, 1987).

De otra parte, es importante remarcar cómo para los sólidos desaluminizados por ciclos hidrotérmicos ácidos, y que han sufrido un tratamiento adicional por (NH₄)₂SiF₆, no se observa la presencia de especies ALER, serie MVX-0. Además, el contenido en ALR de estos sólidos no cambia considerablemente luego de este tratamiento adicional. De lo anterior se puede concluir que el tratamiento suplementario por (NH₄)₂SiF₆ de mordenitas desaluminizadas (tratamientos hidrotérmicos-ácidos) provoca la eliminación de las especies ALER (aluminio octaédrico, señal RMN del ²⁷Al alrededor de 0,0 ppm), sin una desaluminización considerable de la estructura zeolítica.

Espectrometría infrarroja (estudio estructural)

El estudio por espectrometría IR en el dominio de vibración de la red (1.200-300 cm⁻¹) permite obtener información sobre la estructura, la cristalinidad y la composición química de las zeolitas. La atribución de las bandas de absorción IR de la mordenita encontrada en la literatura es la siguiente:

Las bandas alrededor de 1.060 y 800 cm⁻¹ se deben a la vibración de elongación asimétrica y simétrica del tetraedro TO₄ (T puede ser Si o Al). Estas se encuentran directamente ligadas con la composición química de la zeolita.

Las bandas a 730, 630, 580, 560 y 450 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones externas, relacionadas con las vibraciones de los anillos, por consiguiente sensibles a la estructura.

La banda a 730 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones Al-O de los anillos de cuatro tetraedros (ver Figura 2). Esta decrece en intensidad en el transcurso de la desaluminización (Van Geem *et al.*, 1988). La banda a 630 cm⁻¹ se atribuye a los enlaces T-O en los anillos de cuatro tetraedros (Coudurier *et al.*, 1982). Las bandas a 580 y 560 cm⁻¹ se relacionan con las vibraciones T-O en los anillos de cinco tetraedros y la banda a 450 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de los enlaces entre los tetraedros en el conjunto estructural de la mordenita (Van Geem *et al.*, 1988 y Jansen *et al.*, 1984).

La Figura 3 muestra los espectros IR de la mordenita inicial bajo su forma protonada H-MPP (espectro a),

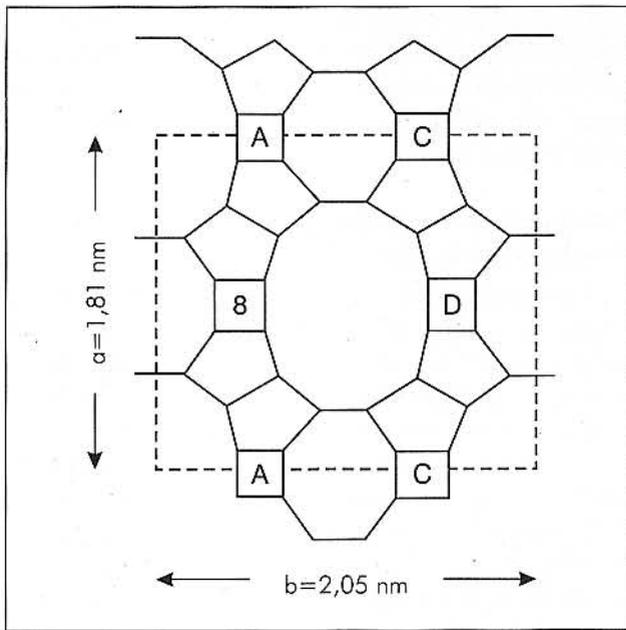


Figura 2. Distribución de los átomos de Al y Si en la mordenita.

la mordenita de poro grande H-MLP (espectro b) y las muestras desaluminizadas por 1, 5 y 9 ciclos (espectros c, d y e, respectivamente). De una forma general, se puede observar que la banda a 730 cm^{-1} sufre numerosos cambios en el transcurso de la desaluminización. Parece ser que esta banda está acompañada de otra componente como lo demuestra el hombro presente alrededor de 710 cm^{-1} en la zeolita inicial (espectro a). Estas dos bandas, sensibles al contenido en aluminio, son fuertemente disminuidas luego de la desaluminización y se desplazan hacia las altas frecuencias. Se observa también que la transformación de la mordenita de poro pequeño en una de poro grande se traduce en el espectro IR por una disminución y un ensanchamiento de la banda a 730 cm^{-1} (espectro b).

El concepto de "mordenita de poro pequeño" surgió de observar que la mordenita obtenida en la síntesis no adsorbe benceno a pesar de tener una estructura lo suficientemente amplia para ello. Sin embargo, luego de un tratamiento con HCl, es posible la adsorción del benceno sobre esta zeolita denominada mordenita de poro grande. Raatz *et al.* (1985) estiman que la imposibilidad de la mordenita de poro pequeño de adsorber el benceno se debe a un taponamiento de los poros por defectos estructurales formados durante la síntesis. Además, la transformación de una mordenita de poro pequeño en una de poro grande se acompaña de una eliminación del 20% del aluminio estructural.

Van Geem *et al.* (1988) han demostrado que el aluminio extraído durante esta transformación proviene de posiciones aisladas en el seno de los anillos de cuatro tetraedros (banda a 730 cm^{-1}). Este proceso no elimina los defectos estructurales, y se refleja en un ensanchamiento de los canales secundarios de ocho átomos de oxígeno (ver Figura 2). Diversas interconexiones se crearán entre los canales principales y se obtendrá una estructura más abierta y por consiguiente más accesible.

A partir de los resultados por espectrometría IR expuestos en este trabajo, se puede afirmar que hay una desaluminización preferencial en las unidades estructurales de cuatro tetraedros (Goovarerts *et al.*, 1989b). Esta desaluminización puede ir hasta porcentajes del 50%, como lo indica la disminución de la banda a 730 cm^{-1} para contenidos en ALR hasta de 3 ALR/c.u., mientras que las otras bandas son poco modificadas. Por consiguiente, el aluminio presente en los anillos de cuatro tetraedros es el aluminio más fácilmente eliminado de la estructura. Estudios realizados a partir de los resultados obtenidos con las téc-

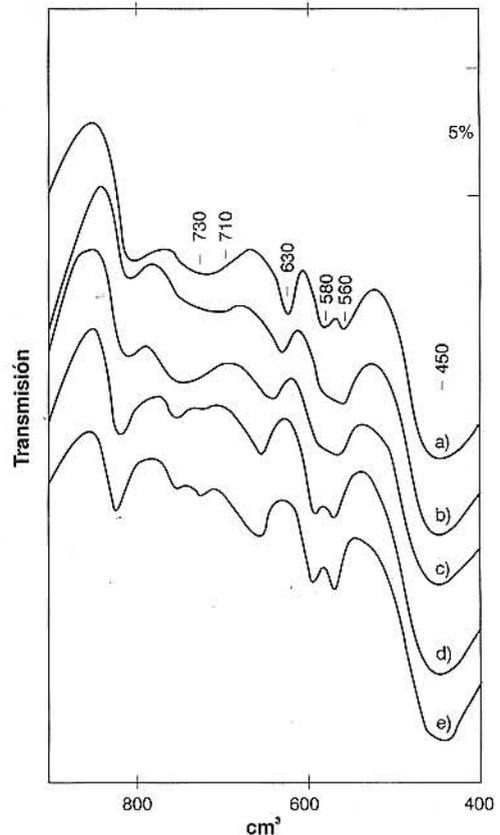


Figura 3. Espectros IR de mordenitas desaluminizadas en el dominio de vibración de la red.

nicas combinadas del RMN ^{27}Al y ^{29}Si han demostrado que el aluminio tetraédrico ocupa preferencialmente las posiciones en los anillos de cuatro miembros (Bodart *et al.*, 1986).

Más allá de un 50% de desaluminización (espectros d y e), las bandas ligadas a las vibraciones T-O en los anillos de cinco (bandas a 560 y 580 cm^{-1}) y cuatro tetraedros (banda a 630 cm^{-1}) se modifican considerablemente. Estas bandas son más intensas y tienen una mejor resolución. La distribución de los enlaces T-O de los tetraedros es más homogénea y más estrecha, e indica la eliminación de zonas mal cristalizadas o eventualmente la recristalización del material durante la desaluminización (Beyer *et al.*, 1984).

Adsorción de nitrógeno

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno. Se puede observar que el área superficial específica BET y la capacidad de adsorción (volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,95$) no cambian durante la desaluminización, mientras que la microporosidad disminuye ligeramente. La superficie-t (St), parámetro que involucra la superficie externa de grano y la superficie de poros de tamaño superior a los de la zeolita (mesoporos) (Marvin y Jhonson, 1978), aumenta progresivamente en función del número de ciclos de desaluminización.

De otra parte, las isothermas de adsorción pasan de ser del tipo I al tipo IV, y presentan una histéresis. Este fenómeno es también prueba de la formación de un sistema mesoporoso durante la desaluminización (Meyers *et al.*, 1988). Esta mesoporosidad tiene muy probablemente su origen en el ensanchamiento de los canales secundarios de 8 átomos de oxígeno, como lo demuestra el estudio estructural por espectrometría IR.

La utilización del método de Roberts (Gregg y Sing,

1982) con la hipótesis de poros cilíndricos permite el cálculo de la repartición de tamaño de poro. Para todas las mordenitas desaluminizadas, la mesoporosidad observada presenta una distribución de tamaño de poro entre 4 nm y 16 nm.

Naturaleza de los grupos hidróxilos (espectrometría IR)

Los espectros IR han sido registrados a temperatura ambiente después de un tratamiento en corriente de oxígeno a 773 K y luego en vacío a la misma temperatura. En la Figura 4 se presentan los espectros IR en el dominio de vibración de ν_{OH} de la muestra inicial y de los sólidos desaluminizados. El sólido inicial H-MPP presenta dos bandas ν_{OH} , una situada alrededor de 3.740 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidróxilos Si-OH terminales, y la otra mucho más intensa, situada alrededor de 3.610 cm^{-1} que corresponde a los OH en interacción con el aluminio estructural Si-OH...Al, denominados OH en puente.

Luego de la transformación de la mordenita de poro pequeño en una de poro grande, se observa que la banda ν_{OH} a 3.740 cm^{-1} está acompañada de una banda más ancha centrada a 3.710 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida a grupos Si-OH asociados (nidos hidroxílicos) (Jacobs y Uytterhoeven, 1971). Una tercera banda aparece alrededor de 3.650 cm^{-1} , la cual, muy probablemente, es ligada a especies ALER del tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ como ha sido sugerido en el caso de la zeolita Y (Kerr, 1969), o a hidróxidos de aluminio del tipo $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ como ha sido propuesto por Shannon *et al.* (1985).

En el transcurso de la desaluminización las intensidades de las bandas ν_{OH} a 3.740 y 3.710 cm^{-1} aumentan, mientras que la banda a 3.610 cm^{-1} disminuye. La desaluminización disminuye el número de aluminios en la estructura y por consiguiente los OH ligados a este aluminio (Si-OH...Al). De otra parte,

Tabla 2. Superficies y volúmenes porosos calculados a partir de las isothermas de adsorción de N_2

	Area BET m^2/g	$V_i(\text{ml}/\text{g})$ $P/P_0=0.95$	V_{micro} (ml/g)	V_{mesop} (ml/g)	St (m^2/g)
H-MPP	416	136	135	1	0
H-MLP	430	146	135	11	16
MV1	413	140	127	13	20
MV3	414	156	136	20	30
MV5	435	145	127	18	34
MV9	413	146	112	34	76

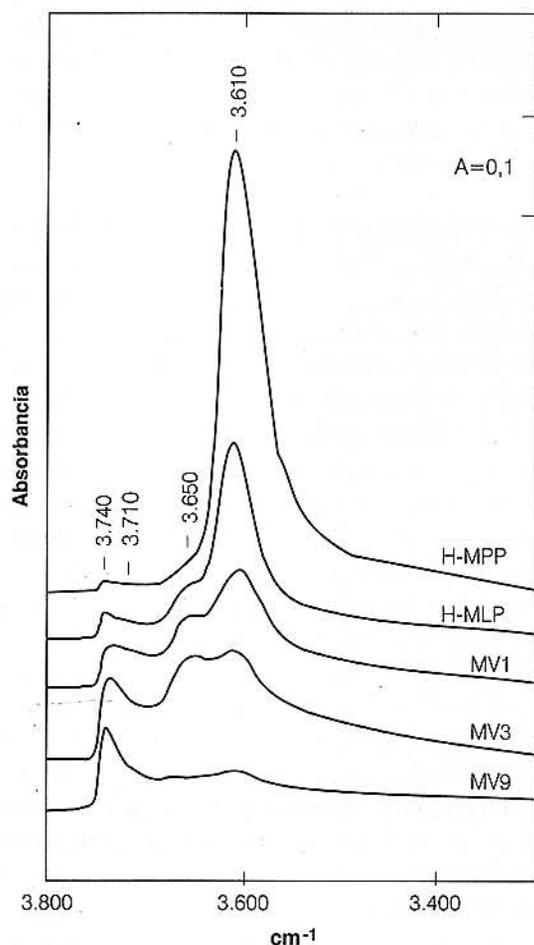


Figura 4. Espectros IR en el dominio de vibración de los grupos OH.

con la salida del aluminio de la estructura, se liberan cuatro átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4 , que asociados con el vapor de agua forman cuatro grupos Si-OH llamados "nidos hidroxílicos", lo cual da lugar a una mayor intensidad de la banda a 3.710 cm^{-1} . El aumento de la banda ν_{OH} a 3.740 cm^{-1} se provoca en gran parte por la hidrólisis del enlace Si-O-Si durante el tratamiento hidrotérmico. Con respecto a la banda a 3.650 cm^{-1} se observa que ella parece ser función del contenido total de ALER. Sin embargo, no es posible precisar si se trata del ALER en coordinación octaédrica o del ALER invisible a la RMN.

De otra parte, el tratamiento adicional con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ de los sólidos ya desaluminizados provoca transformaciones importantes de las bandas ν_{OH} (Figura 5). Se observa en esta Figura que después del tratamiento, la banda ν_{OH} a 3.610 cm^{-1} aumenta en casi dos veces su intensidad. Este aumento tan

considerable se explica por la eliminación de especies ALER catiónicas (Al^{+3} , AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+\dots$) formadas durante la desaluminización (Kerr, 1969 y Scherzer, 1984). Estas especies neutralizarán una parte de la carga negativa de la estructura, comportándose como catión de intercambio. El tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ provocará el intercambio de estos cationes complejos por los iones NH_4^+ , liberando en definitiva el número correspondiente de grupos Si-OH...Al estructurales, y conduciendo a un aumento de banda de vibración ν_{OH} a 3.610 cm^{-1} .

Naturaleza de los sitios ácidos (adsorción de la piridina)

La adsorción de la piridina es monitoreada por espectrometría IR. La adsorción se realiza a 423 K durante treinta minutos. Luego de la adsorción, las muestras son desgasificadas en vacío durante dos horas.

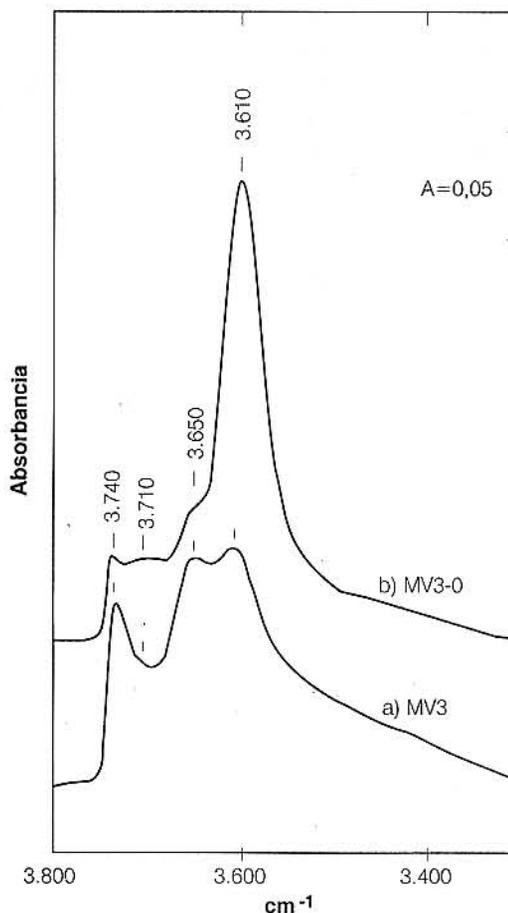


Figura 5. Efecto del tratamiento adicional con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, sobre el espectro IR en el dominio de vibración de los grupos OH.

El espectro infrarrojo se registra a temperatura ambiente.

En la Figura 6 se presentan los espectros IR en el dominio de vibración de la piridina (1.800 cm^{-1} - 1.400 cm^{-1}) de las muestras MV3 y MV3-0. Las bandas de absorción IR situadas a 1.540 y 1.630 cm^{-1} se deben a los modos vibracionales 19b y 8a de la piridina, respectivamente. Estas bandas confirman la existencia de sitios ácidos de Brönsted capaces de protonar la piridina. Las bandas de absorción IR situadas a 1.455 y 1.620 cm^{-1} corresponden respectivamente a los modos vibracionales 19b y 8a de piridina coordinada en los sitios ácidos de Lewis L1. También se observa en esta muestra desaluminizada la presencia de un segundo tipo de ácido de Lewis L2, como lo demuestra la existencia de las bandas de absorción IR a 1.600 y 1.445 cm^{-1} . Es importante resaltar que estas dos últimas bandas no corresponden a la piridina fisisorbida, ellas existen aun después de la desorción a 773 K .

Luego del tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ de la mordenita desaluminizada (espectro b), las bandas de vibración PyL1 y PyL2 se encuentran considerablemente disminuídas. Teniendo en cuenta que este tratamiento provoca la eliminación de especies ALER, se puede afirmar que las especies PyL1 y PyL2 están ligadas directamente a los sitios ácidos de Lewis, presentes en las especies de aluminio extra-red ALER. También se puede observar en la Figura 4 un aumento de la intensidad de la banda situada a 1.540 cm^{-1} (acidez de Brönsted) luego de la eliminación del ALER, confirmando así la presencia de especies extra-red

catiónicas antes del tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. En efecto, una parte del ALER se encuentra en forma catiónica y actúa como contra-cation, neutraliza una parte de la carga negativa de la red, y disminuye, por lo mismo, la acidez de Brönsted de la zeolita.

Acidez de Brönsted en función del contenido en ALR

En la Figura 7 se representa la intensidad normalizada de la banda a 1.540 cm^{-1} (acidez de Brönsted) en función del contenido en aluminio reticular ALR (series MVX y MVX-0). De acuerdo con esta Figura, la acidez de Brönsted presenta un máximo para los sólidos que tienen alrededor de 4 ALR/c.u. En el caso de las mordenitas más desaluminizadas, el número de iones piridinium crece en función del número de ALR. Sin embargo, para los sólidos poco o nada desaluminizados, el número de iones piridinium decrece en función del número de ALR. Estos resultados parecen indicar que la piridina no accede a todos los sitios ácidos de las mordenitas poco desaluminizadas (Musa *et al.*, 1987). En efecto, mientras que el número de grupos $\text{Si-OH}\cdots\text{Al}$ es mayor en la zeolita inicial como lo indica la intensidad de la banda a 3.610 cm^{-1} (Figura 4), la adsorción de la piridina no provoca sino un número limitado de iones piridinium, dejando prácticamente intacta la banda ν_{OH} correspondiente a los silanoles ácidos de Brönsted.

Este análisis permite suponer que en el caso de mordenitas, poco o nada desaluminizadas, la existencia de fuertes efectos estéricos dará lugar a una adsorción limitada de iones piridinium. Sin embargo, para los

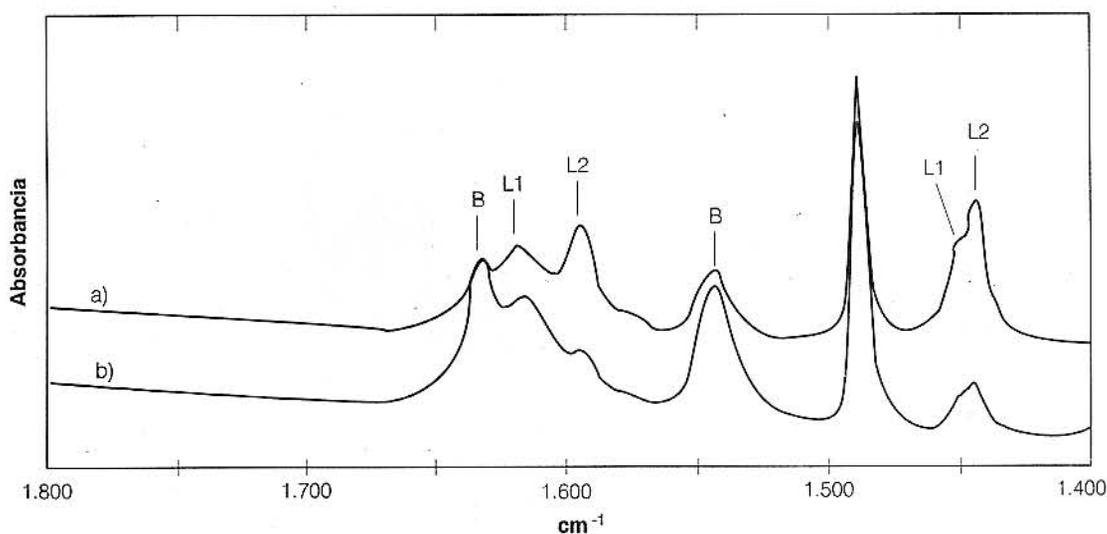


Figura 6. Espectros IR de especies piridina, adsorbida a 423 K .
a) muestra MV3 b) muestra MV3-0

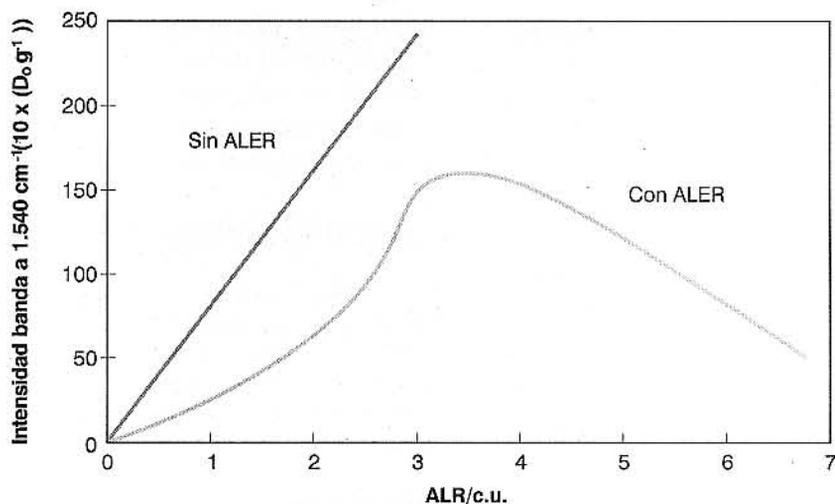


Figura 7. Intensidad normalizada de la banda a 1.540 cm^{-1} (acidez Brønsted) en función del contenido en ALR.

sólidos desaluminizados por tratamientos hidrotérmicos-ácidos, la creación de una red mesoporosa secundaria hará accesibles todos los sitios ácidos a la piridina.

Desorción de la piridina a diferentes temperaturas (fuerza ácida)

La piridina es una molécula sonda utilizada con frecuencia en los estudios de acidez por espectrometría IR debido a que su basicidad y estabilidad térmica permite dosificar los sitios de media y alta fuerza ácida. En la Figura 8 se muestra la evolución de la intensidad de la banda a 1.540 cm^{-1} característica de los sitios

ácidos de Brønsted en función de la temperatura de desorción para tres contenidos en aluminio estructural ALR. Para bajos contenidos en ALR, la disminución es casi lineal en función de la temperatura de desorción, indicando una repartición grande de la fuerza de los sitios ácidos. Por el contrario, para altos contenidos en ALR se observa en principio un leve decrecimiento de la intensidad y luego una drástica disminución, indicando una gran homogeneidad de la fuerza de los sitios. Sin embargo, las variaciones en función de la temperatura de desorción no permiten distinguir un aumento de la fuerza ácida por desaluminización.

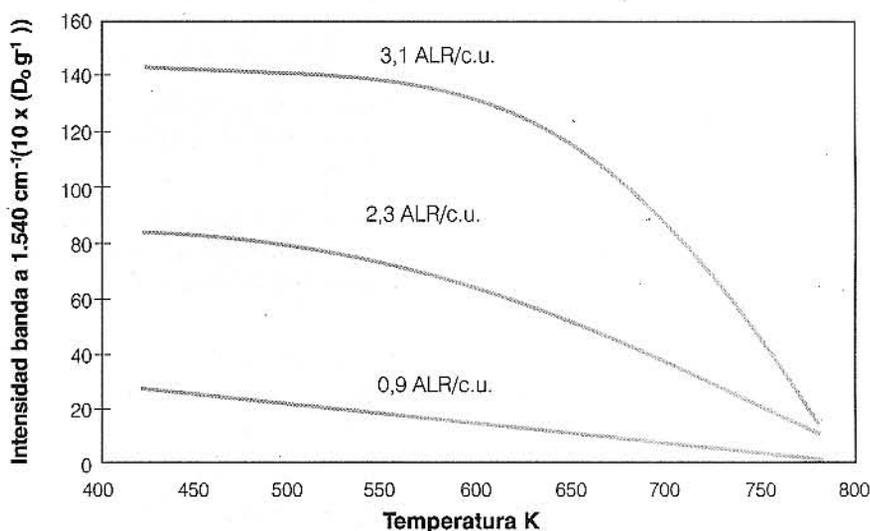


Figura 8. Evolución de la intensidad de la banda a 1.540 cm^{-1} (acidez de Brønsted) en función de la temperatura de desorción para diferentes contenidos en ALR.

CONCLUSIONES

- El tratamiento de la mordenita por ciclos hidrotérmicos-ácidos da lugar a una eliminación gradual del aluminio reticular ALR, conservando una buena parte de la cristalinidad de la zeolita inicial.
- Las muestras así desaluminadas presentan especies aluminicas extra-red ALER al interior de los canales de la mordenita. Estas especies se encuentran bajo dos formas: una en coordinación octaédrica (señal a 0,0 ppm, espectro RMN del aluminio-27), la cual puede ser neutra del tipo Al_2O_3 , o catiónica del tipo Al^{+3} , $Al(OH)_2^+$, y la otra bajo la forma de una fase condensada amorfa, la cual no puede ser detectada por RMN.
- Un tratamiento final con $(NH_4)_2SiF_6$ de estos sólidos provoca la eliminación total de las especies ALER en coordinación octaédrica.
- En las mordenitas desaluminizadas se observan dos tipos de ácidos de Lewis luego de la adsorción de la piridina (bandas IR a 1.455 y 1.445 cm^{-1} , respectivamente), los cuales se asocian a la presencia de especies ALER al interior de los canales de la zeolita.
- En el caso de las mordenitas desaluminizadas, la acidez de Brønsted es función del contenido en ALR. Sin embargo, para los sólidos poco o nada desaluminizados, la acidez disminuye considerablemente para los más altos contenidos en ALR. La presencia de sitios ácidos inaccesibles a la piridina en la mordenita inicial, y la formación durante la desaluminización de un sistema mesoporoso que disminuye los fenómenos difusionales parecen ser la causa de este comportamiento. De otra parte, en el caso de los sólidos desaluminizados, donde los sitios ácidos de Brønsted son completamente accesibles a la piridina, no se observan cambios en la fuerza de estos sitios en función del contenido en ALR.
- De todo lo anterior, se puede concluir que el comportamiento catalítico de la mordenita reportado en la literatura en función del grado de desaluminización, se podría explicar muy bien por el análisis de los cambios de textura ocurridos durante esta modificación. Así, para la mordenita inicial (6,6 ALR/c.u.) la baja actividad catalítica será debida a la inaccesibilidad de los reactivos a los sitios ácidos. Luego de la desaluminización la actividad catalítica será máxima. La creación de una

estructura mesoporosa secundaria hará máxima la accesibilidad de los reactivos a los sitios ácidos, y en estas condiciones la actividad sólo dependerá de las propiedades intrínsecas del sólido, es decir, de su contenido en aluminio estructural ALR.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen muy especialmente al Instituto Colombiano del Petróleo y al Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS de Francia, entidades dedicadas al desarrollo de la investigación en catálisis, que con su colaboración hicieron posible la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- Beaumont, R. y Barthomeuf, D., 1972. "X, Y, aluminium-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites. I. acidic and structural properties", *J. of Catal.*, 26: 218.
- Beyer, H. K., Belenykaja, I. M., Mishin, I. W. y Borbely, G., 1984. "Structure and reactivity of modified zeolites". Amsterdam, Jacobs, P. *et al.* (Editors), Elsevier Science Publishers, 133 - 140.
- Bodart, P., Nagy, J. B., Debras, G., Gabelica, Z., y Jacobs, P., 1986. "Aluminum siting in mordenite and dealumination mechanism", *J. Phys. Chem.*, 90 (21): 5183 - 5190.
- Chen, N.Y., Smith, F. A., 1976. "Preparation of dealuminized mordenite", *Inorganic Chemistry*, vol 15, No. 2, 295 - 297.
- Coudurier, G., Naccache, C. y Védrine, J. C., 1982. "Uses of IR spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (24): 1413 - 1414.
- Engelhardt, G. y Michel, D., 1987. *High Resolution Solid State NMR of silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons.
- Garralon, G., Corma, A., y Fornés, V., 1989. "Evidence for the presence of superacid nonframework hydroxyl groups in dealuminated HY zeolites", *Zeolites*, 9 (1): 84 - 86.
- Gnep, N. S., Roger, P., Cartraud, P., Guisnet, M., Juguin, B., y Hamon, C., 1989. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, Serie II, 1743 - 1747.
- Goovaerts, F., Vansant, E. F., Philippaerts, J., Hulsters, P.D. y Gelan, J., 1989. "Initial cracking properties and physicochemical characterization of acid-leached small-port (SP) and large-port (LP) mordenites by pulse hexane cracking, infrared and aluminum-27 magic angle

- spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 85 (11): 3675 - 3685.
- Goovaerts, F., Vansant, E. F., Hulsters, P. D. y Gelan, J., 1989. "Structural vibrations of acid-leached mordenites: determination of structural aluminum by wavenumber and intensity analysis", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 85 (11): 3687 - 3694.
- Gregg, S. J. y Sing, K. S. W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity*, Londres, Academic Press, 303 pp.
- Haas, J., Fetting, F., Plog, C., Kerfin, W., Gerhard, W. y Roth, G., 1987. "Influence of the hydrothermal treatment on the catalytic behavior of mordenite and on the aluminum distribution in the crystallite", *Applied Catal.*, 35 (2): 311 - 320.
- Hays, G. R., Van Erp, W. A., Alma, N. C. M., Couperus, P.A., Huis, R. y Wilson, A.E., 1984. "Solid-state silicon NMR studies of the zeolite mordenite and its dealumination", *Zeolites*, 4 (4): 377 - 383.
- Jacobs P. y Uytterhoeven, J. B., 1971. "Infrared study of deep-bed calcined ammonium-exchanged Y zeolites", *J. of Catal.*, 22 (2): 193 - 203.
- Jansen, J. C., Vvan der Gaug, E. J. y Van Bekkum, H., 1984. "Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by IR spectroscopy", *Zeolites*, 4 (4): 369 - 372.
- Kerr, G. T., 1969. "Chemistry of crystalline aluminosilicates-7", *J. of Catal.*, 15 (2): 200 - 204.
- Lunsford, J. H., 1968. "Surface interactions of NaY and decationated Y zeolites with nitric oxide as determined by electron paramagnetic resonance spectroscopy. (Electron paramagnetic resonance study of interaction between adsorbed nitric oxide and NaY and decationized Y zeolites surfaces, considering catalytic activity)", *J. Phys. Chem.*, 72 (Nov.): 4163 - 4168.
- Marvin, F. y Johnson, L., 1978. *J. of Catal.*, 52, 425.
- Meyers, B. L., Fleisch, T. H., Ray, G. J., Miller, J. T., y Hall, J. B., 1988. "A multitechnique characterization of dealuminated mordenites", *J. of Catal.*, 110 (1): 82 - 95.
- Mirodatos, C., y Barthomeuf, D., 1981. "Superacid sites in zeolites", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2: 39 - 40.
- Musa, M., Tarina, V., Stoica, A. D., Ivanov, E., Plostinaru, D., Pop, E., Poo, G. R., Ganea, R., Birjega, R., Musca, G. y Paukshtis, E. A., 1987. "Some structural characteristics of dealuminated synthetic mordenites", *Zeolites*, 7 (5): 427 - 432.
- Pine, L. A., Maher, P. J., y Wachter, W. A., 1984. "Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model", *J. of Catal.*, 85 (2): 466 - 476.
- Raatz, F., Marcilly, C., y Freund, E., 1985. "Comparison between small port and large port mordenites", *Zeolites*, 5 (5): 329 - 333.
- Sawa, M., Niwa, M., y Murakami, Y., 1990. "Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite", *Zeolites*, 10 (6): 532 - 538.
- Seddon, D., 1983. "The conversion of aromatics over dealuminated mordenites", *Applied Catal.*, 7 (3): 327 - 336.
- Scherzer, J., 1984. "The Preparation and Characterization of Aluminium Deficient Zeolites", in *Catalytic Materials*, American Chemical Society, 157.
- Shannon, R. D., Gardner, K. H. y Staley, R. H., 1985. "The nature of the nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y", *J. Phys. Chem.*, 89(22): 4778 - 4788.
- Skeels, G. W., y Breck D. W., 1984. *Proceedings of the sixth international zeolite conference*, Ed. Olson, D., y Bisio, A., Butterworths, 87.
- Van Geem, P. C., Scholle, K. F. M. G. J. y Van der Velden, G. P. M., 1988. "Study of the transformation of small-port into large-port mordenite by magic-angle spinning NMR and infrared spectroscopy", *J. Phys. Chem.*, 92 (6): 1585 - 1589.
- Weller, S. W., y Bauer, J. M., 1969, *Studies of the catalytic and Chemical Properties of acid-extracted mordenites*, Washington D.C., Preprint 62, Annual Meeting A.I.Ch.E.