

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFEECTO DE LA ACIDEZ EN EL COMPORTAMIENTO DE TAMICES MOLECULARES PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES

Presentado Ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de Ingeniero Químico
Por los Brs.:
Castillo A., Eduardo A.
Joubert S., Johan F.

Caracas, Junio de 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EFEECTO DE LA ACIDEZ EN EL COMPORTAMIENTO DE TAMICES MOLECULARES PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES

TUTORES ACADÉMICOS: Dra. Mireya de Goldwasser
Dr. Luis García

Presentado Ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de Ingeniero Químico
Por los Brs.:
Castillo A., Eduardo A.
Joubert S., Johan F.

Caracas, Junio de 2002

DEDICATORIA

A mis padres, a mi novia, a mis hermanas y todos mis familiares como por toda confianza que depositaron en mi, no es mucho pero es un presente para ustedes.

A todas aquellas personas que hoy en día no están presentes entre nosotros, le dedico a mi abuela, a Nene, a mi abuelo, a mi tío Arle, A yuri y a mi Arle, A Yuri y a mí pana Franck (Segueta).

Johan F. Joubert S.

Con todo mi amor y cariño, le dedico este trabajo a mi madre, Matilde Acuña Santaella, a mi hermana Eliana, a mis sobrinos, Bruna Valentina y Leonardo Jesús y a mi abuelo Tomas Castillo, que en paz descanse.

Eduardo A. Castillo A.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a mis padres por apoyarme, ayudarme de una u otra forma, por sus consejos, por su confianza, por su cariño y por toda la enseñanza que me han dado.

Agradezco a mi novia por el cariño y el amor que me ha dado, por estar siempre pendiente de mí, por consolarme en los momentos difíciles y por toda su ayuda.

Agradezco a mis hermanas, por su cariño, su colaboración y por estar siempre pendiente de mí.

A mí tía Meri, por su alegría y por todo su apoyo.

A mis tíos Ramón, Fredy, Tito y Elisur, por su buen humor y sus amistad.

A mí tía Aura y Omaira, por su cariño.

A Yelkar, Lenin, Crisanto y a Cuchi, por su apoyo, colaboración, sus consejos y confianza y por la gran amistad que tenemos.

A Mari, Santa, Willy, Pollo, TABín, Chichi, Onix, Eloy, Carlos, Cheo y Wylfre, por ser tan buenos primos, pana y por todo lo bueno que me han brindado.

A mis amigos Antonio, Eduardo, Diego, Dieguito, Carlos, Elio, Corro, Robert, Ricardo, Bolivar, Gustavo Silva, Gessler, Jose Alejandro, Marcelo, Franklin, Jorge Buche, Leonardo Santana, Alexander y Alexis, por su amistad y apoyo durante la carrera.

A mis amigos El Gordo, Rodolfo, Roberto, Nene y Jose Anibal, por la gran amistad que tenemos.

A mis amigas Maru, Elide, Indira, Nadeska, Sorsire y Melani, por su apoyo y amistad.

A Meche, por su colaboración.

A mis panas Gonzalo, Americo, Alvaro, Gerald, Fernando y Campana, por su amistad y por todo el apoyo que me han brindado.

A gradesco atodas aquellas personas que directa o indirectamente me han ayudado.

A las señoras Tereza y Miguelina, por toda su ayuda y colaboración.

Johan F. Joubert S.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, mis hermanas, mi cuñado y a mi padre, les agradezco todo el apoyo que me brindaron durante mi carrera, sin el cual hubiese sido imposible lograrlo.

Al Dr. Luis García por su paciencia y dedicación para culminar este trabajo, con él estaremos siempre en deuda y eternamente agradecidos.

A la Dra. Mireya de Goldwasser, por toda la ayuda que nos presto para realizar el presente trabajo.

A las Profesoras Josefina de Scout, María Luisa Cubeiros, Carmen Milena López de García, por su contribución en este trabajo.

Al Lic. Juan Álvarez, por ayudarnos en todo aquello que necesitamos.

A Lilibeth, Gabriela, Hasblady, Orlando, Iván, Karina y Adriana a todas aquellas que su contribución y asistencia en la realización de este trabajo.

A Marco Colmenares del Lab. de Petroquímica y Refinación de la Escuela de Ingeniería Química, por toda la ayuda que nos prestó.

A la Lic. Aura Marina Cruz de Agüero, por haberme ayudado mientras fui su pasante.

A la Lic. Morella Mikaty de Castillo, por todo el apoyo, el cariño y las sorpresas brindadas todo este tiempo que trabajamos juntos.

A la Prof. Alba Castillo, a Carmen Yegres por su aprecio y todas las sorpresas que me ofrecieron.

A los compañeros de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica, por sopórtame todo este tiempo.

Al Dr. Virgil D. Winkler, a la Fundación Geos y a la Prof. Mónica Martiz, por apoyarme en los momentos difíciles.

A los compañeros y profesores de Núcleo de Cagua.

A mis amigos Teobaldo H., Manuel G., Juan A., Johan, Diego G., Daniel, Diego, Robert, Carlos, Franklin T. y a Jorge Terán Segovia, por apoyarme en todo momento.

A la Lic. Leudith Figuera O. y a su cuerpo de pasantes, por toda su ayuda y colaboración.

Al C.D.C.H., por el financiamiento del proyecto 03-12-4657-2000.

Eduardo A. Castillo A.

Castillo A., Eduardo A.

Joubert S., Johan F.

EFFECTO DE LA ACIDEZ EN EL COMPORTAMIENTO DE TAMICES MOLECULARES PARA LA OBTENSIÓN DE ÉSTERES

Tutores académicos: Dra. Mireya de Goldwasser, Dr. Luis García. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2002, 70 p.

Palabras claves: Esterificación, Catálisis heterogénea, Química fina, Desaluminación de zeolitas.

Resumen. Los catalizadores homogéneos que intervienen en la síntesis orgánica son en su mayoría corrosivos, tóxicos y a una vez usados son desechados al ambiente ocasionando problemas de contaminación, estas son algunas de las desventajas que incentivaron a los investigadores a producir nuevos catalizadores con otras propiedades que minimicen estos problemas, para tal fin se incluyeron en las reacciones de síntesis orgánica catalizadores sólidos, los cuales forman una fase heterogénea con los reactivos, son reutilizados y fácilmente recuperables.

El presente trabajo de investigación se analizó el efecto de la acidez en el comportamiento de los catalizadores zeolíticos Y y β a través de la reacción de esterificación de los ácidos carboxílicos aromáticos con metanol para la obtención de ésteres. La metodología experimental se inició con la preparación de las zeolitas protónicas por el método indirecto el cual consiste en un intercambio con iones amonio seguido de una descomposición térmica, también se prepararon dos muestras de la zeolita Y desaluminada a través de un tratamiento hidrotérmico (**DHY600** y **DHY800**) y dos muestras β desaluminadas las cuales se sometieron a un tratamiento

químico con una solución de ácido clorhídrico (HCL) a diferentes concentraciones obteniéndose los sólidos **DH β 1.5** y **DH β 3**, por último se impregnaron con ácido sulfúrico (H₂SO₄) las zeolitas **HY**, **DH β 3** y una muestra de sílice-alúmina a través del método de humedad incipiente.

Los sólidos preparados se caracterizaron a través de las técnicas de difracción de rayos-X, adsorción física de nitrógeno y absorción atómica, posteriormente se evaluó la actividad catalítica de cada una de estas zeolitas a partir de la reacción de esterificación del ácido benzoico (AcBz) con metanol (MeOH) [reacción modelo] bajo las siguientes condiciones: presión atmosférica, temperatura de 60 °C, tiempo de reacción de 24 horas, relación molar AcBz/MeOH de 1/10 y una relación másica catalizador/AcBz de 1/4. Las zeolitas **HY**, **DHY600**, **DHY800** y **H β** no presentaron actividad catalítica. A diferencia de estas zeolitas, las desaluminadas **β** si reportaron actividad catalítica con una conversión molar de 6.8 % para la **DH β 1.5** y de 14 % para el caso de la **DH β 3**. La actividad de los sólidos impregnados fue superior, pero se presume que la misma es producto de una catálisis homogénea debido a la pérdida de ácido proveniente de estos sólidos. En la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico (AcphBZ) con MeOH se obtuvo una conversión molar de 10 % utilizando la **DH β 3** con una relación másica catalizador/AcphBz de 1/4, una relación molar AcphBZ/MeOH de 1/10, a una temperatura de 60 °C y a presión atmosférica. En todas las reacciones la selectividad fue de 100 % con respecto a los ésteres sintetizados e del independiente catalizador utilizado y de la conversión.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
1. ZEOLITAS.....	4
1.1. Definición.....	6
1.2. Estructura y Clasificación.....	7
1.3. Características Generales.....	11
1.4. Aplicaciones Industriales.....	11
1.5. Selectividad Geométrica o de Forma.....	13
1.6. Obtención de Zeolita en su Forma Ácida.....	16
1.7. Efecto de la Relación Si/Al en Catálisis.....	18
2. ZEOLITA Y.....	20
3. ZEOLITA BETA (β).....	23
4. DESALUMINACIÓN.....	25
4.1. Desaluminación con EDTA.....	26
4.2. Desaluminación con SiCl_4	26
4.3. Desaluminación con $[\text{NH}_4]_2\text{SiF}_6$	26
4.4. Desaluminación Hidrotérmica.....	26
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	29
5.1. Absorción Atómica.....	30
5.2. Adsorción Física de Gases.....	31
5.3. Difracción de Rayos X.....	33
6. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.....	34
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
7.1. Catalizadores.....	37
7.2. Reactivos.....	37

7.3. Preparación de los catalizadores.....	38
7.3.1. Obtención de los catalizadores en forma protónica.....	38
7.3.1.1. Calcinación inicial de las zeolitas.....	38
7.3.1.2. Intercambio iónico.....	41
7.3.1.3. Calcinación final de las zeolitas.....	41
7.3.2. Desaluminación de los catalizadores.....	42
7.3.3. Sólidos impregnados con soluciones de H ₂ SO ₄	45
7.4. Análisis Cuantitativos de los Productos.....	45
7.5. Reacción de Esterificación.....	47
8. Resultados experimentales y discusión.....	50
8.1. Caracterización de las zeolitas.....	50
8.1.1. Difracción de rayos X.....	50
8.1.2. Adsorción física de nitrógeno.....	52
8.1.3. Análisis químico.....	54
8.2. Preparación de los catalizadores.....	55
8.3. Selección del catalizador.....	55
8.4. Selección de las condiciones óptimas de reacción.....	57
9. CONCLUSIONES.....	61
10. RECOMENDACIONES.....	62
11. BIBLIOGRAFÍA.....	63
APÉNDICES.....	65
Apéndice 1. Factor de respuesta.....	66
Apéndice 2. Cálculo de la conversión molar.....	67
ANEXOS.....	68
Anexo 1. Difractogramas de las Zeolitas Y.....	69
Anexo 2. Difractogramas de las Zeolitas β.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1. Zeolita Tipo Analcima.....	5
Figura 2. Unidad estructural básica de la zeolita.....	7
Figura 3. Unidades secundarias de construcción (SBU).....	8
Figura 4. Algunos poliedros presentes en las estructuras zeolíticas.....	9
Figura 5. Posibles vías para la formación de las zeolitas tipo A y faujasita.....	10
Figura 6. Selectividad hacia los reactivos.....	14
Figura 7. Selectividad hacia los productos.....	15
Figura 8. Selectividad hacia los estados de transición.....	16
Figura 9. Actividad catalítica de la H-mordenita en la isomerización de orto- diclorobenceno.....	19
Figura 10. Posición de los sitios catiónicos y de los átomos de oxígeno.....	22
Figura 11. Estructura del polimorfo A.....	24
Figura 12. Estructura del polimorfo B.....	24
Figura 13. Trayectorias ópticas en un espectrofotómetro de absorción atómica...	30
Figura 14. Clasificación de las isotermas de absorción según BET.....	32
Figura 15. Isotermas de adsorción de zeolitas Y.....	33
Figura 16. Horno de calcinación.....	39
Figura 17. Plan de calcinación de la zeolita Beta.....	40
Figura 18. Plan de calcinación de la zeolita Y.....	40

Figura 19. Sistema de intercambio iónico.....	41
Figura 20. Mufla.....	44
Figura 21. Cromatógrafo marca Perkin Elmer modelo AutoSystem XL.....	47
Figura 22. Sistema de reacción.....	48
Figura 23. Reactor por carga.....	49
Figura 24. Difractograma de la Zeolita NaY.....	51
Figura 25. Difractograma de la Zeolita H β	51
Figura 26. FLOWSORB II 2300 marca micromeretics.....	53
Figura 27. Transformación del ácido benzoico sobre la zeolita HY impregnada.	57
Figura 28. Transformación del ácido benzoico sobre la zeolita DH β 3.....	59
Figura 29. Cromatograma de la mezcla de reacción del AcphBz.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

	<u>Pág.</u>
Tabla 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	11
Tabla 2. Diámetro cinético de algunas moléculas orgánicas.....	15
Tabla 3. Catalizadores patrones.....	37
Tabla 4. Propiedades de los compuestos.....	37
Tabla 5. Cristalinidad de las zeolitas.....	52
Tabla 6. Área superficial específica de los catalizadores.....	53
Tabla 7. Relación Si/Al global.....	54
Tabla 8. Métodos empleados para modificar los catalizadores.....	55
Tabla 9. Transformación del ácido benzoico sobre zeolitas β con diferentes relación Si/Al global.....	56
Tabla 10. Transformación del ácido benzoico sobre los sólidos impregnados....	56
Tabla 11. Efecto de la relación másica Zeolita/AcBz sobre la conversión del ácido benzoico.....	58
Tabla 12. Efecto de la relación molar AcBz/Met sobre la conversión del ácido benzoico.....	58

INTRODUCCIÓN

En los procesos de síntesis orgánica se han utilizados catalizadores homogéneos durante años, los cuales forman una fase homogénea con la mezcla de reacción. Sin embargo, la mayoría de estos catalizadores son tóxicos y corrosivos, pueden producir reacciones colaterales, son separados por costosos procedimientos una vez usados y son desechados al ambiente ocasionando graves problemas de contaminación. Todas estas desventajas, han conducido a la investigación de nuevos catalizadores. Los catalizadores sólidos empleados en las reacciones de síntesis orgánica tienen la ventaja de ser fácilmente recuperados, pueden ser reutilizados y lo más importante es que no presentan características perjudiciales para el ambiente.

A partir de la reacción de esterificación de los ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, se pueden obtener los ésteres. Esta reacción normalmente es realizada con catalizadores como el ácido sulfúrico y clorhídrico concentrado.

Recientemente, se ha reportado el uso del $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \times \text{H}_2\text{O}$ [1] como un conveniente y eficiente catalizador en la obtención de ésteres derivados de ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes, adicionalmente, óxidos de metales, como el ZrO_2 [2] y el SiO_2 [3], impregnados con ácido sulfúrico han sido empleado para sintetizar el benzoato de metilo, a partir de ácido benzoico y metanol, lográndose conversiones superiores al 80% en peso.

Este trabajo especial de grado, se modificaran las zeolitas \mathbf{Y} y $\mathbf{\beta}$ para luego evaluar su actividad catalítica en la obtención de ésteres a partir de la reacción de esterificación de los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el ácido benzoico y el ácido p-hidroxibenzoico, con metanol en fase líquida. Los ésteres que se obtendrán son muy importantes en la industria farmacéutica debido a su amplia utilización en

formulaciones como soluciones orales y suspensiones, preparaciones oftalmológicas, tópicas y vaginales; en la industria de cosméticos como preservativos antimicrobiales y en la industria de los alimentos los ésteres del ácido p-hidroxibenzoico y sus derivados sódicos son útiles contra mohos, levaduras y bacterias. Su principal ventaja es que son activos en medios neutros, al contrario de otros conservantes, que solo son útiles en medio ácido.

A través de la variación de la acidez de los catalizadores sólidos y de las condiciones de la reacción de esterificación tales como: la temperatura de reacción, la relación de los reactivos, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador, se tratará de obtener un proceso eficiente que permita sintetizar los ésteres derivados del ácido benzoico.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudio de la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los catalizadores basados en tamices moleculares (zeolitas Y y β), para la obtención de ésteres a partir de los ácidos benzoico y p-hidroxibenzoico.

Objetivos Específicos

- ❖ Modificación de las zeolitas Y y β sódicas a la forma protónica (HY y H β).
- ❖ Incrementar el grado de acidez de las zeolitas Y y β a partir del proceso de desaluminación hidrotérmica y con ácido clorhídrico respectivamente.
- ❖ Impregnar los sólidos protonados y/o desaluminados con ácido sulfúrico.
- ❖ Evaluar la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores zeolíticos Y y β protonados, desaluminados e impregnados a través de la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol (reacción modelo).
- ❖ Seleccionar las condiciones eficientes y el catalizador más activo en la reacción modelo.
- ❖ Sintetizar el éster p-hidroxibenzoato de metilo a través de la reacción de esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con metanol bajo las condiciones óptimas seleccionadas en la reacción modelo.

1. ZEOLITAS^[4,5]

La familia más vieja y conocida de tamices moleculares son las zeolitas. Su conocimiento y denominación se remonta al año de 1756 con el descubrimiento de la estilbita por el mineralogista sueco Cronsted, quién observa que esta presenta el fenómeno de intumescencia (parecía ebulir y fundirse a la vez), por lo cual llama a este material zeolita (de las palabras griegas Zein: ebulir y Lithos: piedra).[1]

Weigel y Steinhoff en 1925 fueron los primeros en determinar que la chabazita adsorbía selectivamente las moléculas orgánicas más pequeñas y rechazaba las grandes. Los sólidos porosos que exhibían la propiedad de separar compuestos químicos de acuerdo a la forma y tamaño molecular fueron definidos como tamices moleculares, esta definición fue introducida por McBain en 1932. El tamaño de los poros de estos sólidos oscila entre 3 y 20 Å de diámetro los cuales contribuyen con casi el 100 % al área superficial específica total. Pero, no fue sino hasta los años de 1940 y 1950 que se incrementaron drásticamente las investigaciones sobre las propiedades de las zeolitas, especialmente en los laboratorios de Barrer en el Colegio Imperial en Londres. Los trabajos de Barrer incluyen el reconocimiento de varios tipos de tamices moleculares, estudios cuantitativos de tamizado molecular y el uso de intercambio iónico para modificar las propiedades de los tamices moleculares.[2]

La síntesis de zeolitas fue inicialmente reportada en 1862, aunque Breck [3] notó que este trabajo no fue comprobado por la difracción rayos-X y algunas de estas experiencias no fueron reproducibles. Barrer se acreditó la primera síntesis de zeolita tipo analcima comprobada por difracción de rayos-X en 1951.[4]

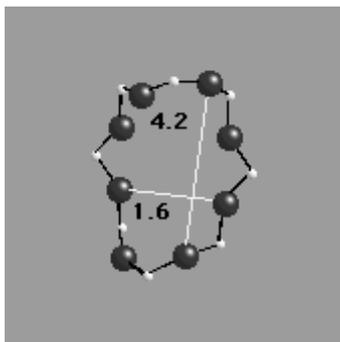


Figura 1. Zeolita Tipo Analcima [4]

Inicialmente, se sintetizaron zeolitas a las temperaturas y presiones que se pensaban eran las responsables de la cristalización de las zeolitas en rocas basálticas. Breck reportó que en 1959, Milton y sus colaboradores de la Unión Carbide Corp. desarrollaron una nueva técnica que permitió la síntesis de zeolitas a baja temperatura. Su técnica usó componentes sumamente reactivos en un sistema cerrado y temperaturas de cristalización típicas de los compuestos orgánicos. Este procedimiento era adaptable para la producción de zeolitas sintéticas a gran escala.[2]

Las zeolitas A y X, descubiertas por Milton, se aplicaron principalmente como intercambiadores iónicos y adsorbentes selectivos. Los requerimientos de una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica en los principales procesos de aplicación de las zeolitas, hicieron que la síntesis evolucionara hacia materiales con mayores relaciones Si/Al. Así, fueron sintetizadas zeolitas importantes tales como las zeolita tipo Y sintetizada por Breck, mordenita por Sand, zeolita beta descubierta por Bladinger, Kerr y Roosinski, y ZSM-5 (pentasil) por los laboratorios de investigación y desarrollo de la Mobil, de gran aplicación como catalizadores para procesos de transformación de hidrocarburos tales como craqueo, alquilación e isomerización entre otros.[1]

1.1. Definición

Las zeolitas fueron definidas por Smith, como aluminosilicatos con una estructura que contiene cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, las cuales tienen gran libertad de movimiento, de tal modo que posibilitan el intercambio iónico y la deshidratación reversibles. Autores como Guth, han utilizado el término zeolita para designar a todas estas especies que corresponden a un concepto estructural común.[7]

Actualmente, el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Ellos constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros T04 (T= Si, Al B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. En el presente trabajo será empleado el concepto de zeolita dado por Smith.

Las zeolitas pueden ser representadas por la siguiente fórmula química por celda unitaria:



Donde:

M: es un catión de compensación de valencia n ($x > 0$).

m: número de moléculas de agua.

x, y: número de tetraedros de aluminios y silicios respectivamente.[6]

La relación silicio aluminio (Si/AL) puede variar desde 1 hasta infinito y esta ejerce una gran influencia en las propiedades físicas y físico-química del sólido.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, los cuales son materiales que pueden adsorber selectivamente moléculas basándose en su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas. El carbón

activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo y el gel de sílice, son ejemplos de tamices moleculares que no son zeolitas.[8]

1.2. Estructura y Clasificación

Las zeolitas son estructuras cristalinas de oxígeno, aluminio y silicio que se extienden en una estructura tridimensional. Figuras 2A y 2B ilustran la estructura básica de los bloques de construcción. En ambos casos, un átomo de silicio o de aluminio está en el centro de un tetraedro formado por los átomos de los oxígenos. Si un átomo de aluminio está presente en lugar de un átomo de silicio, un ión de metal positivo es requerido para mantener un balance de cargas (fig. 2B-2C).

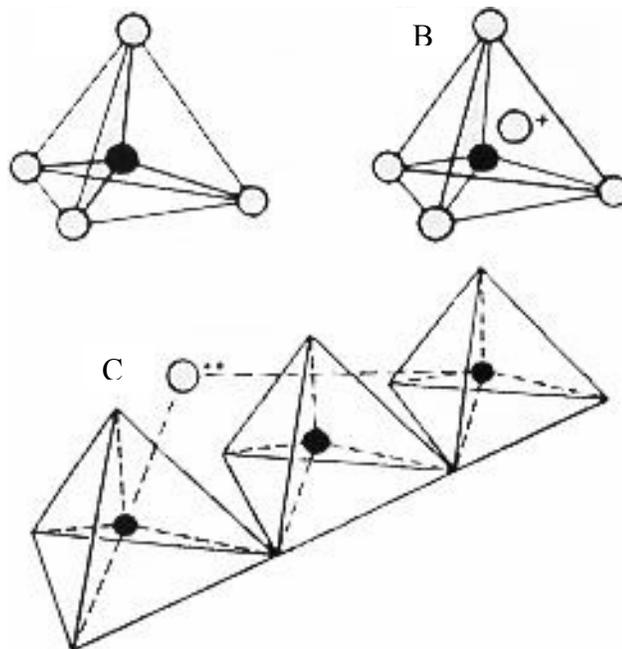


Figura 2. Unidad estructural básica de la zeolita.[5]

Estos tetraedros se agrupan para formar unidades de construcción secundarias (SBU), tales como: un anillo de cuatro miembros (4), un anillo de seis miembros (6), un anillo de ocho miembros (8), doble anillo de cuatro miembros (4-4), doble anillo de seis miembros (6-6), la unidad de la natrolita (4-1), la unidad de la mordenita (5-1), la unidad de la estilbita (4-4=1) entre otras. La figura 3 presenta las diferentes SBU que conforman a las zeolitas.

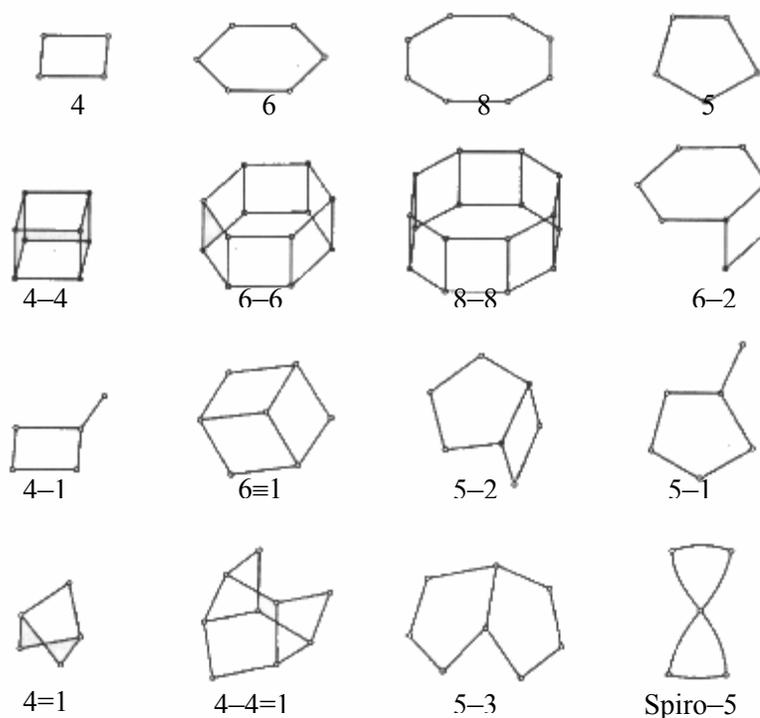


Figura 3. Unidades Secundarias de Construcción, SBU.[7]

La estructura de una zeolita puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, tales como: α o cubo-octaedro truncado, β u octaedro truncado, D8R o doble anillo de 8 miembros, D6R o doble anillo de seis miembros (prisma hexagonal), γ (18 - edro), ϵ (11- edro) y D4R o doble anillo de 4 miembros, las cuales se muestran a continuación en la figura 4.

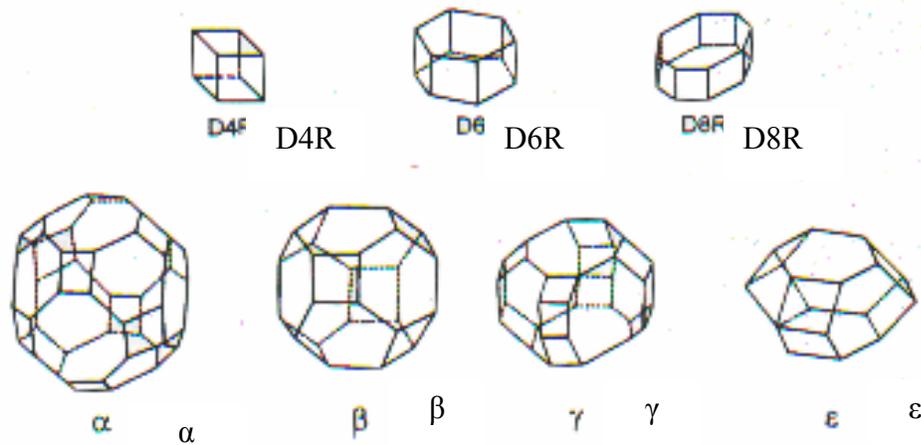


Figura 4. Algunos poliedros presentes en las estructuras zeolíticas.[7]

La caja alfa (α), mostrado en la figura 4, es componente de más de una zeolita. La Zeolita A está compuesta de cajas alfa unidas por anillos D4R (fig. 5). Si estas cajas fueran unidas por anillos D6R, se formaría la zeolita Y, con topología completamente diferente en cuanto al tamaño de la cavidad, tamaño y número de canales y las propiedades de tamizado molecular.

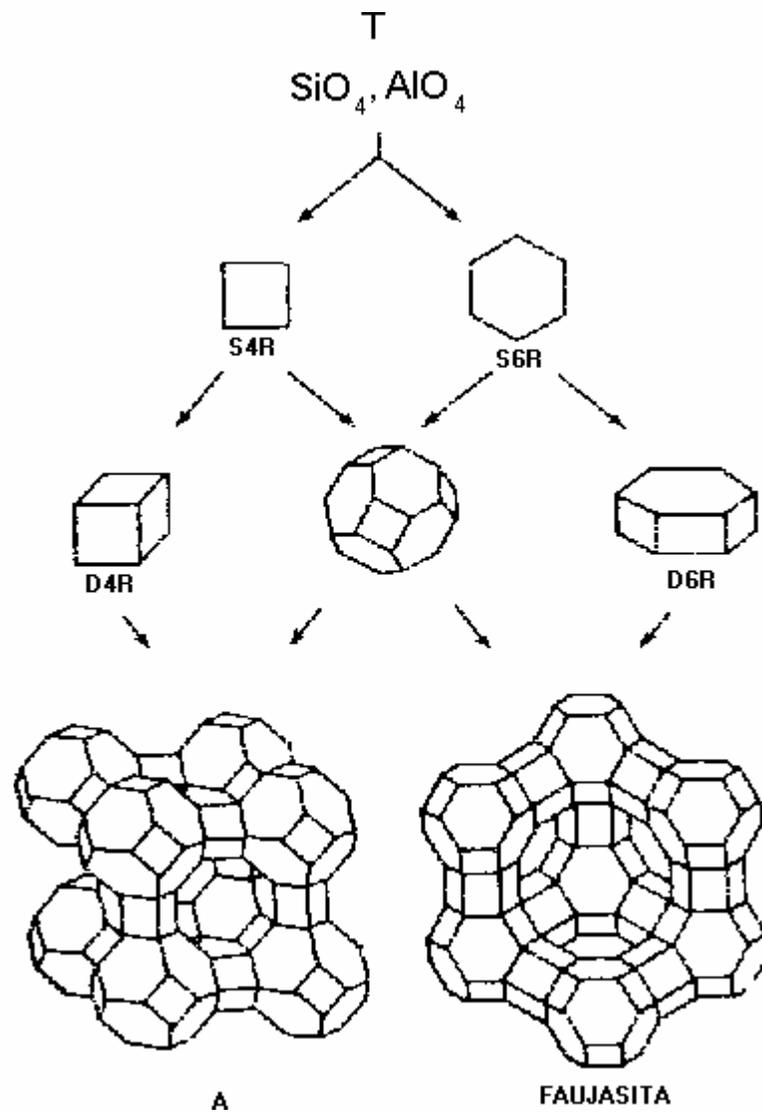


Figura 5. Posibles vías para la formación de las zeolitas tipo A y faujasita.[5]

Según el tamaño del poro: La cantidad de átomos de oxígeno que conforman los anillos proporcionan el diámetro o tamaño del poro a través del cual se puede penetrar al espacio intracristalino, lo cual permite clasificar a las zeolitas como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.[7]

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

1.3. Características Generales. ^[9,10]

Las características de las zeolitas dependen de la composición química y de la estructura de cada sólido. A continuación se resumen las principales características:

Diámetro de poro: 2 a 12 Å

Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å

Superficie interna: varios cientos de m²/g

Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100g

Capacidad de adsorción: < 0.35 cm³/g

Estabilidad térmica: desde 200 °C hasta más de 1000 °C

1.4. Aplicaciones Industriales. ^[7,11]

Las zeolitas se conocen desde 1756, pero su aplicación industrial sólo comienza en 1950 al ser utilizadas como intercambiadores iónicos. A partir de ese momento, la síntesis de zeolitas tomó un auge tan inusitado, hasta el punto de que hoy en día se conocen una gran variedad de zeolitas que han encontrado múltiples aplicaciones en la industria gracias a sus propiedades.

Las zeolitas son utilizadas:

- **Como adsorbentes:** Puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

Los métodos de purificación de gases son muy variados y usan tanto zeolitas naturales como sintéticas. Las zeolitas naturales más frecuentemente usadas son la chabazita, clinoptilolita y mordenita. Comúnmente en la purificación se utiliza la zeolita 4A para remover CO_2 del gas natural así como en el endulzamiento del gas, mediante la remoción del H_2S y productos de nitrógeno. El mejor método conocido para la separación de gases es el uso de la zeolita 5A para separar n-parafinas de iso-parafinas por la exclusión de esta última de la zeolita por tamizado molecular.

- **Como intercambiadores iónicos:** Se comportan de esta manera debido a la existencia de iones intercambiables dentro de la red cristalina, los aluminosilicatos muy ricos en aluminio tales como las zeolitas A y X son usados como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Esta propiedad ha hecho que incremente el uso de las zeolitas en los detergentes con el fin de aumentar la eficiencia en el lavado. A pesar que las zeolitas presentan una alta selectividad hacia los iones de Ca^{+2} , esta es menor para el Mg^{+2} , lo cual ha hecho posible reemplazar solo parcialmente el tripolifosfato de sodio de la fórmula de los detergentes, reduciendo así la liberación de fosfato al ambiente.

La capacidad de intercambio iónico en los últimos tiempos se ha aprovechado para utilizar ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radioactivos.

- **Como catalizadores o soporte de catalizadores:** Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y a estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición.

1.5. Selectividad Geométrica o de Forma.^[7,12]

La selectividad geométrica viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intercrystalino. Es decir, debido a que el diámetro de los poros y canales es de un diámetro cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas, ello permite a las zeolitas comportarse como tamices moleculares, ya que en algunos casos impiden el acceso y en otros dificultan la difusión dentro del espacio intercrystalino de moléculas muy voluminosas.

Se pueden distinguir los siguientes tipos de selectividades:

- a. Selectividad hacia los reactivos:** se produce cuando las moléculas de los reactivos son suficientemente pequeñas, las cuales pueden difundir dentro de los poros alcanzando los sitios activos de los catalizadores y así reaccionar transformándose en productos. Un ejemplo es el craqueo

selectivo de parafinas lineales con respecto a las parafinas ramificadas en la zeolita A, como se muestra en la figura 6.

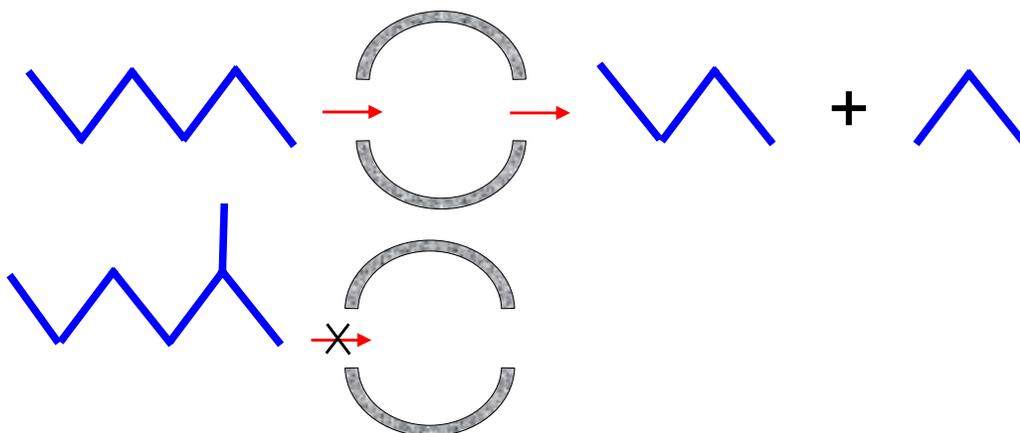
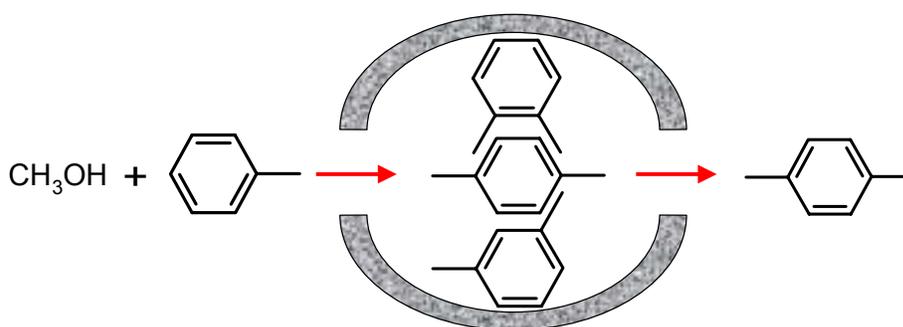


Figura 6. Selectividad hacia los reactivos.

- b. Selectividad hacia los productos:** Esta selectividad ocurre cuando las moléculas de los productos pueden difundir hacia el exterior de los poros de la zeolita. Un ejemplo es la obtención selectiva de p-xileno tanto por la alquilación de tolueno con metanol como por la isomerización de xilenos. En ambos procesos se utiliza la zeolita ZSM-5. Todos los isómeros existen en el interior de dicha zeolita; sin embargo, debido al tamaño de los poros de la misma, el p-xileno por su diámetro cinético (Tabla 2) difundirá mucho más rápidamente al exterior de la zeolita (Fig. 7). Esto hace que el equilibrio interno existente entre los isómeros se desplace cada vez más hacia la formación del isómero para. En definitiva, ello conducirá a la obtención casi exclusiva de p-xileno, el isómero más importante industrialmente.

Tabla 2. Diámetro cinético de algunas moléculas orgánicas^[7]

Compuesto	Diámetro cinético [Å]
Benceno	5.7
p-xileno	5.7
o-xileno	6.3
m-xileno	6.3

**Figura 7.** Selectividad hacia los productos.

c. **Selectividad hacia los estados de transición:** Esta relacionada con el impedimento de algunos compuestos intermedios debido a que el tamaño de los mismos es mayor que el espacio disponible en la cercanía de los centros activos (impedimento estérico). Un ejemplo es la reacción de transalquilación bimolecular de dimetilbenceno, en la cual la formación de 1,3,5-trimetilbenceno está impedida, debido a que el tamaño del intermedio de reacción supera al diámetro del poro.

Desde este punto de vista las reacciones de alquilación son muy interesantes, sin embargo la naturaleza de los productos formados indica cuales de los productos intermedios están favorecidos, permitiendo así caracterizar el catalizador. Otro ejemplo es la alquilación de tolueno con metanol sobre las

zeolitas NaX y CsX (fig. 8). Los pequeños cationes de sodio guían al equilibrio a la mezcla de orto, meta y p-xileno, mientras la presencia de los iones abultados de Cs^+ favorece la alquilación de cadenas laterales, partiendo usualmente de una mezcla de etilbenceno y estireno.

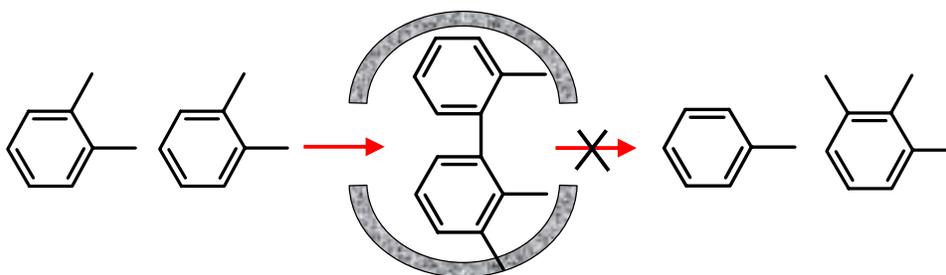


Figura 8. Selectividad hacia los estados de transición.

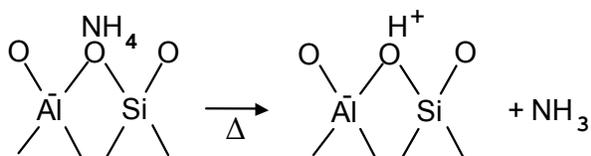
1.6. Obtención de Zeolita en su Forma Ácida

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ , por otros cationes. Este intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. Mientras las zeolitas sódicas y potásicas son activas en reacciones de catálisis básica e inactivas en reacciones de catálisis ácida, las zeolitas protónicas presentan una gran actividad catalítica en reacciones de catálisis ácida.[7]

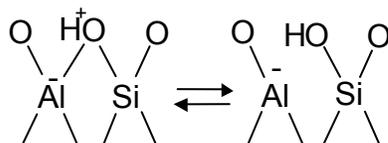
Para generar los sitios ácidos Brønsted generalmente se usa el método indirecto el cual implica el intercambio de los cationes de compensación por iones de amonio (NH_4^+), el cual por calentamiento se descompone originando la zeolita ácida.

La descomposición de la zeolita amoniacal (NH_4Z) se efectúa a través de varias etapas.

- Desorción de agua entre 150 y 250°C: las zeolitas son sustancias altamente hidrocólicas; por ello el primer proceso que se observa durante la calcinación es la pérdida de agua fisisorbida.
- Evolución de amoníaco entre 300 y 400°C con formación simultánea de la H-zeolita:



Estudios por infrarrojo en la región de vibración de los $-\text{OH}$ sobre zeolitas desamoniacada indican que la H-zeolita puede existir en las formas:



Bajo condiciones de activación adecuadas, se encuentra que la población de grupos hidróxilos permanece relativamente constante entre 400 y 550°C (13). Cuando la H-zeolita es calcinada por encima de los 550°C pierde agua y los sitios ácidos Brönsted se transforman en sitios ácidos y básicos Lewis. Este proceso es aparentemente reversible ya que los sitios Brönsted pueden regenerarse (si no ha colapsado la estructura) tratando la zeolita con vapor de agua.[7]

1.7. Efecto de la Relación Si/Al en Catálisis.

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

En la medida en que la estructura zeolítica se hace más rica en silicio, la fuerza de los sitios ácidos se incrementa hasta alcanzar un límite, mientras que su población, que depende directamente del número de Al estructurales, decrece. Como consecuencia, la velocidad de reacción aumenta linealmente hasta lograr el valor de máxima fuerza ácida, a partir del cual disminuye de la misma forma debido a la reducción de la densidad de los sitios ácidos, este comportamiento se observa en muchas de las reacciones orgánicas catalizadas por ácido. La velocidad de reacción expresada en moléculas transformadas por sitio ácido (turn over number, T.O.N) permanece constante luego de alcanzar el punto de máxima fuerza ácida. Para relaciones Si/Al > 9 disminuye la actividad catalítica debido a la disminución de la densidad de los sitios ácidos, tal como se muestra en la figura 9.

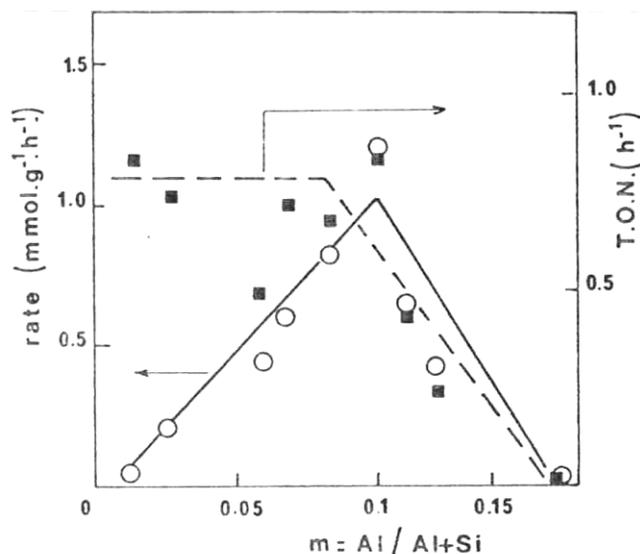


Figura 9. Actividad catalítica de la H-mordenita en la isomerización de ortodichlorobenceno.[15]

En 1972 los investigadores franceses Beaumont y Barthomeuf notaron que la fuerza ácida o acidez efectiva (α) de una zeolita tipo faujasita, sometida a tratamientos de desaluminación, se incrementaba desde cero para $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ hasta uno para $\text{Si}/\text{Al} \approx 7$. Adicionalmente, se percataron que los primeros átomos de Al (entre 30 y 35 % del total) eran fácilmente removibles de la estructura, mientras que el resto estaba fuertemente atado a la red cristalina y era, en consecuencia, difícil de desaluminar. A partir de la ecuación N° 1, estos investigadores destacaron que α adquiere el valor de la unidad, que representa la máxima fuerza ácida, cuando el número de Al por celda unitaria alcanza el valor de 30.[15]

$$\alpha = -1.45 \times 10^{-2} \left[\frac{\text{Al}}{\text{C.U.}} \right] + 1.4 \quad (1)$$

Un enfoque diferente, basado en el concepto de electronegatividad de Sanderson fue propuesto por Mortier en 1978, el cual concluye que al sustituir los átomos de Al

por átomos de Si se incrementara la fuerza ácida ya que la electronegatividad de estos últimos es mayor.

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

2. ZEOLITA Y

La zeolita Y presenta una estructura tipo faujasita (FAU), pertenece al sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica presentan parámetros de celda que varían entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación silicio aluminio de la estructura cristalina, la cual es superior a 1.5. Esto hace que presente 192 tetraedros por celda unitaria. Esta estructura cristalina se forma por la unión entre las cajas β o cubo octaedro truncado y los primas hexagonales (USB 6-6) formando un poliedro el cual encierra una gran cavidad (supercaja α), con un diámetro interno 12.4 Å, a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de abertura libre con 7.4 Å de diámetro.[7]

En esta estructura se pueden distinguir los siguientes sistemas de canales tridimensionalmente interconectados entre sí:

- Uno formado por la unión de las supercajas α a la cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno con diámetro igual a 7.4 Å.

- Otro formado por un sistema de canales producto de conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se ingresa por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2.2 Å.

Este último sistema, debido a su pequeño tamaño de poro, es inaccesible a las moléculas inorgánicas y orgánicas, las cuales presentan diámetros cinéticos superiores a 2.5 Å, en cambio el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. Esto último explica la gran utilización de esta zeolita como catalizador en procesos de refinación.

Con respecto a los cationes de compensación, se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones diferentes (fig. 10)[7]:

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

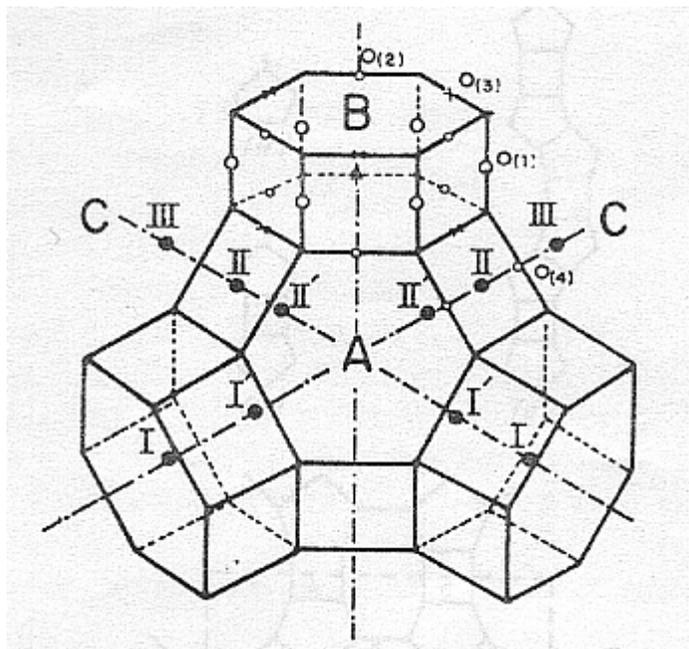


Figura N° 10. Posición de los sitios cationicos y de los átomos de oxígeno.

La formula química por celda unitaria puede expresarse como:



En la forma deshidratada de la zeolita Y, el desbalance de carga es compensado por protones ocupando ciertas posiciones en la zeolita, formando dos tipos de grupos hidroxilicos ácidos: los hidroxilos de las cajas α , son muy ácidos y directamente accesibles a los adsorbatos; y los hidroxilos de las cajas β , que son menos ácidos pero suficientemente movibles para interactuar con adsorbatos que no pueden entrar a las cajas α . De igual forma, los iones y las moléculas de agua tienen gran libertad de movimiento, lo cual permite el intercambio iónico, así como la deshidratación reversible y la adsorción.[16]

3. ZEOLITA BETA (β)¹⁷¹

La zeolita beta, descrita inicialmente en 1967, fue el primer aluminosilicato con alto contenido de silicio preparado con aditivos orgánicos. Presenta un sistema de poros tridimensional con aperturas de anillos de doce miembros, lo cual la ubica dentro del sistema de clasificación de las zeolitas de poro grande. Los patrones de difracción de rayos-X comprenden rasgos tanto agudos como anchos, indicativos de una estructura altamente defectuosa, lo cual complica la interpretación de los datos de difracción. La estructura fue determinada a través de microscopía electrónica, difracción de electrones y modelaje asistido por computadoras.

El armazón de la zeolita es un intercrecimiento híbrido de dos estructuras distintas, el polimorfo **A** y **B**, pero estrechamente relacionadas. El polimorfo **A** presenta centros quirales y un arreglo de su sistema de poros en forma de zig-zag, con grupos especiales de simetría $P4_122$ y $P4_322$, con: $a = 1.25\text{nm}$, $c = 2.66\text{ nm}$ (fig.11). El polimorfo **B** es aquiral y sus poros están distribuidos diagonalmente, con grupo espacial de simetría $C2/c$ con: $a = 1.76\text{nm}$, $b = 1.78\text{ nm}$, $c = 1.44\text{ nm}$, $\beta = 114.5^\circ$ (fig.12). Ambas estructuras son construidas partiendo de la misma unidad de construcción terciaria centro simétrica (TBU), dispuesta en capas sucesivas y que se interconectan a la izquierda (L) y a la derecha (R).

El sistema de poros en ambos polimorfos es tridimensional, con canales rectos, formados por anillos de 12 miembros, paralelos a las direcciones **a** y **b**, y con algunos más tortuosos a lo largo de la dirección **c**. En el polimorfo **A** los canales en las direcciones **a** y **b** tienen una sección transversal de $0.73 \times 0.60\text{ nm}$ y $0.56 \times 0.56\text{ nm}$ la dirección **c**. En el caso del polimorfo **B**, los poros tienen dimensiones de $0.73 \times 0.68\text{ nm}$ a lo largo de **a** y **b**, y de $0.55 \times 0.55\text{ nm}$ en la dirección **c**.

Los defectos no influyen significativamente en el volumen del poro accesible, pero influyen en la tortuosidad de las conexiones de los poros a lo largo de la dirección *c*.

Se ha demostrado la utilidad de la zeolita beta en diversos procesos de conversión de hidrocarburos, que incluyen el craqueo, hidrocrqueo, desparafinado y desalquilación y como adsorbente en separaciones de alquilbenceno de C_8 y C_{10} .

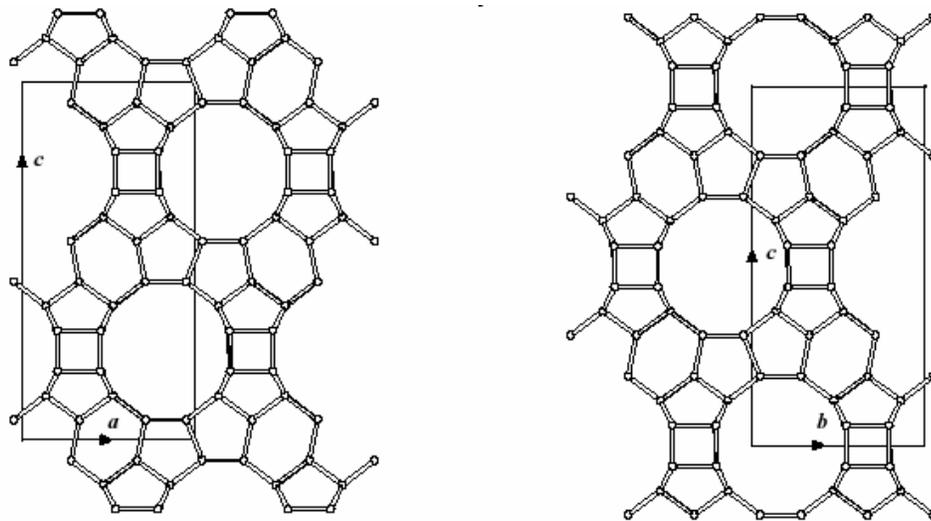


Figura 11. Estructura del polimorfo A.[6]

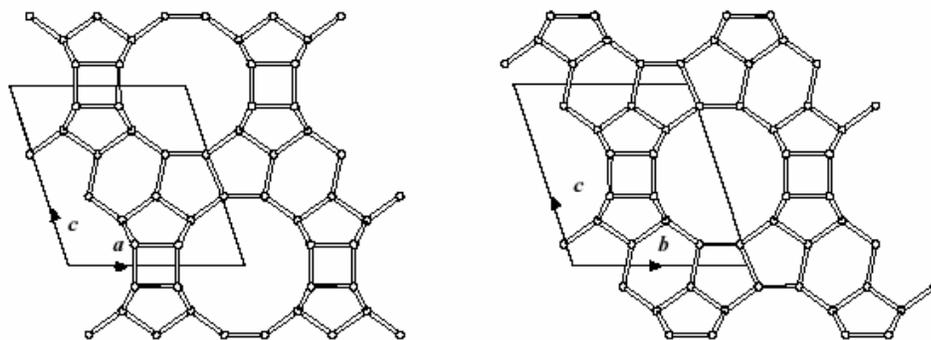


Figura 12. Estructura del polimorfo B.[6]

4. DESALUMINACIÓN

Una de las técnicas de modificación de zeolitas más utilizadas y por ende la más estudiada es la desaluminación. La misma consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio del esqueleto cristalino sin afectar apreciablemente el grado de cristalinidad del sólido.[7]

Los métodos de desaluminación pueden dividirse en dos categorías:

- Desaluminación por intercambio: el aluminio extraído es reemplazado de su posición dentro de la estructura cristalina por un átomo de silicio proveniente de un agente externo (SiCl_4 , $[\text{NH}_4]_2\text{SiF}_6$). Este método debe conducirnos, en principio a la obtención de zeolitas sin modificaciones de porosidad ni cristalinidad.

- Desaluminación por remoción: el aluminio extraído no es reemplazado en la estructura cristalina por átomos de silicio extrazeolíticos. Las vacancias creadas por la remoción de aluminios son llenadas por átomos de silicio cuyo origen no es del todo claro, pero los cuales pueden provenir ya sea de un proceso de recristalización simultáneo a la desaluminación, de sílice ocluida o sílice superficial. Dentro de esta categoría se ubican las desaluminaciones con vapor de agua (ultraestabilización), con ácidos, con reactivos volátiles (COCl_2 , CCL_2 , SOCl_2) y con agentes acomplejantes (EDTA). Estos procesos de desaluminación producen generalmente modificaciones en la porosidad y en la cristalinidad, lo cual se manifiesta por la formación de meso y macroporos. El aluminio extraído si no es removido en forma gaseosa, se deposita en el interior de los poros de la zeolita bajo forma de clusters de alúmina, bloqueando en parte los canales de la zeolita.

4.1. Desaluminación con EDTA

En 1968, Kerr desarrolló un método para desaluminar zeolitas Y a baja temperatura (alrededor de 100 °C) mediante la utilización de un agente hidrolizante y acomplejante del aluminio como el etilendiaminatetracetato (EDTA). Con este método, no obstante no se puede desaluminar por encima de un 70 % sin que ocurran pérdidas drásticas de la cristalinidad.[14,18]

4.2. Desaluminación con SiCl_4

Mediante el uso de SiCl_4 a altas temperaturas se logra desaluminar zeolitas tipo Y en un solo paso, de manera rápida y con porcentajes de remoción de Al que podían alcanzar valores superiores al 90 %, con alta retención de la cristalinidad y sin formación de mesoporos. Sin embargo, la alta corrosividad y toxicidad del SiCl_4 , lo descartan desde el punto de vista comercial.[14]

4.3. Desaluminación con $[\text{NH}_4]_2\text{SiF}_6$

Skeels y Breck reportaron un procedimiento en el que se utiliza hexafluorosilicato de amonio como agente desaluminante, bajo condiciones suaves a bajas temperaturas. Es un método rápido y sencillo pero el nivel superior de desaluminación, al igual que con EDTA, está limitado a un 70 % para evitar el colapso cristalino.[14,19]

4.4. Desaluminación Hidrotérmica

La calcinación de una zeolita Y intercambiada con amonio en presencia de vapor de agua resulta en la expulsión de aluminio tetraédrico hacia posiciones fuera de la estructura. Este proceso, el cual consiste esencialmente en una hidrólisis de los

enlaces Si–O–Al a temperatura elevada, provoca la formación de especies de aluminio extraestructurales, de este modo se incrementa la relación silicio-aluminio de la estructura y decrece el tamaño de la celda unitaria.[16]

Experimentalmente dicho proceso se realiza:

- Utilizando una fuente externa de vapor de agua. Este proceso se conoce como ultraestabilización por vapor.
- Utilizando el agua de hidratación de la zeolita. En este proceso, conocido como ultraestabilización por “Self steaming”, es determinante la utilización de una cantidad de catalizador que genere una altura de lecho catalítico superior a un centímetro y condiciones de calcinación tales que permitan una máxima interacción entre el agua de hidratación de la zeolita y los aluminios de la misma, a fin de que pueda producirse su hidrólisis.

El mecanismo puede representarse de la siguiente forma:

- Formación de la zeolita protónica por desamoniación de la zeolita amoniacal.
- Deshidroxilación.
- Hidrólisis de los aluminios tetraédricos por tres moléculas de agua.
- Migración de sílice extraestructural para llenar las vacancias de aluminio.

Este mecanismo sin embargo no cubre todas las expectativas, puesto que deja un gran número de interrogantes, siendo la más importante el origen del silicio requerido para ocupar las vacancias de aluminio. Ciertos autores coinciden en señalar que al ácido ortosilícico, Si(OH)_4 , como la especie que interviene en el llenado de

dichas vacancias. En efecto el Si(OH)_4 es una especie altamente volátil siempre presente en ambientes húmedos, característicos de la ultraestabilización. Este ácido ortosilícico se formaría a partir de sílice ocluida o superficial. Otros autores, entre ellos Maxwell y Gallezot sugieren que la ultraestabilización se produce a través de un proceso de desaluminación–recristalización; la sílice, proveniente de zonas cristalinas colapsadas, intervendrían en el proceso de recristalización mediante el llenado de las vacancias de aluminio.[7]

Estas especies extraestructurales permanecen en el sólido, bien como especies neutras, en cuyo caso causan un bloqueo parcial de los poros de la zeolita, o como especies catiónicas, en cuyo caso actuarían como centros ácidos Lewis atractores de electrones. Estos centros Lewis operarían, entonces sinérgicamente con los sitios Brønsted estructurales para generar sitios de actividad mejorada o sitios superácidos.[14]

El proceso de desaluminación hidrotérmica empleado en la formación de la zeolita ultraestable (USY), fue reportado inicialmente por McDaniel y Maher en 1968. Estos autores prepararon dos tipos de zeolitas, la USY–A preparada por tratamiento hidrotérmico de una zeolita NaY parcialmente intercambiada con amonio, y la otra (USY–B) involucra un intercambio adicional con amonio y un segundo tratamiento a alta temperatura. McDaniel y Maher usaron en sus preparaciones el vapor generado por la torta de la zeolita húmeda (calcinación de lecho profundo o “deep bed”), Ward y Eberly et.al., prepararon zeolitas USY por calcinación de zeolitas NH_4Y en una corriente de vapor. Este último método permite un mejor control del proceso de vaporización y el grado de desaluminación.[16]

La extensión de la desaluminación es, en consecuencia, un factor determinante para obtener una proporción adecuada de aluminio estructural (ALE) y aluminio extraestructural (ALER), que proporcione un efecto positivo en catálisis. Una desalu-

minación excesiva, traerá como consecuencia una alta relación ALER/ALE, lo que conllevaría a la producción masiva de especies neutras de aluminio que taponarían los poros y desactivarían el catalizador.[14]

El incremento de la estabilidad térmica de la zeolita se produce debido a la remoción de aluminio y a su reemplazo por silicio en las posiciones tetraédricas, lo cual es puesto en evidencia por [7]:

- Una fuerte disminución del parámetro de red (de 24.80 hasta 24.18 Å).
- Una disminución de la distancia promedio T-O hasta valores cercanos a 1.60 Å, característicos de la sílice pura.
- Un afinamiento de las bandas de vibración estructural (IR) y de los picos de difracción de RX, lo cual traduce una distribución más regular de las distancias T-O.
- Un valor casi constante y cercano a la unidad del factor de ocupación de sitios tetraédricos.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las zeolitas son caracterizadas por las siguientes técnicas de análisis convencionales:

- ❖ Absorción atómica.
- ❖ Adsorción física de gases.
- ❖ Difracción de rayos X.

La utilización de una sola técnica de análisis puede conducir a conclusiones erradas, esto se debe a las limitaciones inherentes a cada uno de los métodos, por lo tanto es necesario el uso de las tres técnicas en conjunto para obtener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de la muestra. A través de estas técnicas pueden obtenerse informaciones tan importantes como el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de las celdas unitarias.

5.1. Absorción Atómica

La Espectroscopia de Absorción Atómica comprende el estudio de la absorción de la energía radiante (visible, ultravioleta), por átomos neutros en estado gaseoso. La determinación espectroscópica de especies atómicas sólo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso. Consecuentemente, el paso más importante en todos los procedimientos espectroscópicos es la **atomización**, proceso en el cual la muestra es volatilizada y descompuesta para producir un gas atómico. La eficiencia y reproducibilidad de este paso determina en gran parte la sensibilidad, precisión y exactitud del método. A través de este método puede ser determinada la composición porcentual de las zeolitas, la relación silicio/aluminio, para luego obtener la formula de la celda unitaria.

El espectrofotómetro es el equipo usado en la absorción atómica (fig. 13), el cual consta de las siguientes partes:

- Fuente de radiación: Generalmente se usa una lámpara de cátodo hueco.
- Sistema de atomización.
- Dispersor de radiación (monocromador): Como elemento dispersor se utiliza un prisma.
- Detector: se utiliza un fotomultiplicador.
- Registrador: Lectura directa: absorbancia, transmitancia o concentración.

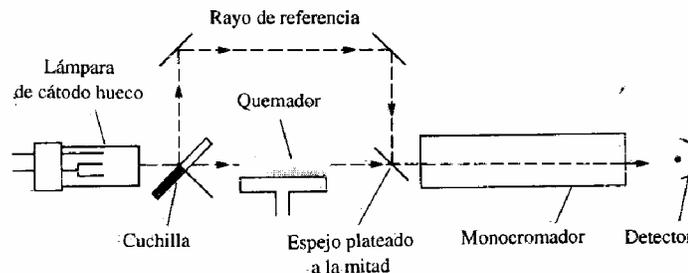


Figura 13. Trayectorias ópticas en un espectrofotómetro de absorción atómica.[20]

Con esta técnica se puede obtener la composición porcentual de las zeolitas, la relación silicio/ aluminio y adicionalmente, obtener la fórmula de la celda unitaria.

5.2. Adsorción Física de Gases.

El grado de cristalinidad de una zeolita puede estimarse a través de la adsorción física de gases. La capacidad de adsorción de gases en las superficies sólidas se obtiene a partir de los siguientes métodos:

- Método volumétrico, en donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente.
- Método gravimétrico, en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza.

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

El adsorbato más utilizado en esta técnica es el nitrógeno, el cual se aplica a la temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C). El uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción lo cual facilita las medidas experimentales.

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo 1 en la clasificación de Brunauer) lo cual indica un llenado casi completo de los poros a presiones relativas bastante bajas (Fig. 14). En estas isotermas, la adsorción incrementa rápidamente y luego alcanza un valor constante para presiones relativas bajas ($P/P_o \leq 0.15$). Inicialmente este tipo

de isoterma fue asignada a una adsorción en monocapa, hoy en día se sabe que la misma es característica de una adsorción en multicapa en sólidos microporosos. El valor límite de adsorción refleja el completo llenado de los microporos.

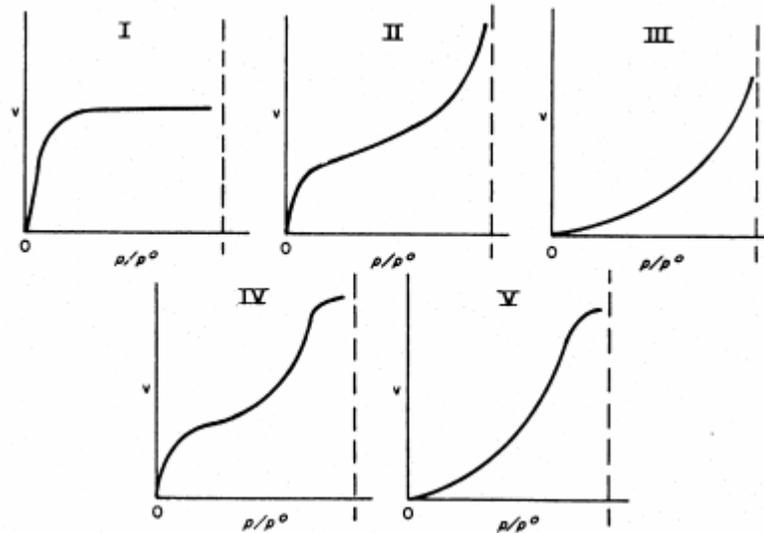


Figura 14. Clasificación de las isothermas de absorción según Brunauer-Emmett-Teller.[7]

La isoterma puede sufrir alteraciones debido a modificaciones en la microporosidad del sólido, tal como se observa en el caso de las zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero (Fig. 15). Esto valida la escogencia de valores bajos de presiones relativas para estimar el grado de cristalinidad de una zeolita.

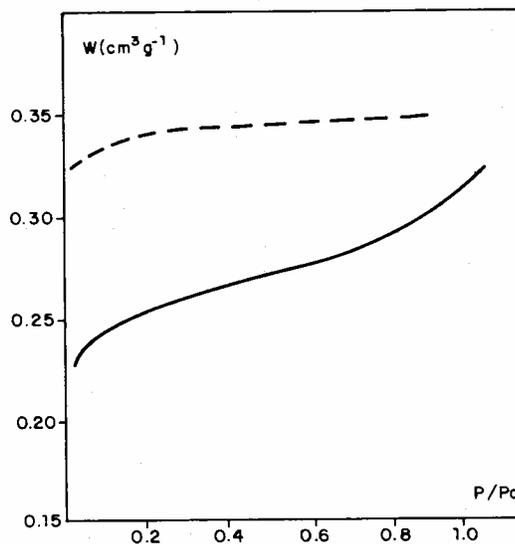


Figura 15. Isothermas de adsorción de zeolitas Y: muestra patrón (----); muestra desaluminada con vapor de agua (—) .[7]

5.3. Difracción de Rayos X (DRX)[20]

Mediante este análisis se pueden conocer básicamente los componentes presentes en una muestra dada, así como la información semicuantitativa expresada en porcentaje de dichos componentes.

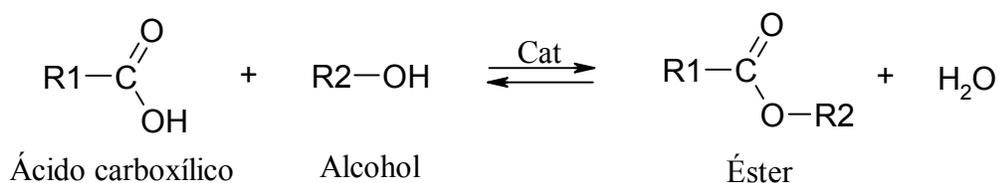
Cuando un haz de rayos-X incide sobre los átomos que conforman la muestra, los dispersan en todas direcciones y aquellos que se encuentren en fase se reforzaran mutuamente para formar el haz difractado. Cada especie difracta los rayos-X de manera diferente de acuerdo a su estructura y a través del registro gráfico se pueden conocer los componentes presentes en la muestra por procedimientos de comparación. En el registro gráfico, la distancia relativa entre las diferentes crestas es una medida única de las estructuras cristalinas y la dispersión general es una medida de la distancia comprendida entre los átomos. Además las alturas de las diferentes crestas se determinan por el número atómico de los átomos situados en los diferentes puntos de la estructura cristalina. Como el patrón de difracción es único para cada

compuesto cristalino dado, su identificación se hace por referencia a conjuntos estándar de datos.

El difractómetro de rayos-X utiliza radiación monocromática, la muestra es finamente pulverizada y la información se registra en una hoja de cálculo tipo *EXCEL*.

6. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN^[21-23]

Un éster es el producto de la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol con la pérdida de una molécula de agua, en este tipo de reacción el grupo alcoxi (-OR) sustituye al grupo hidroxilo (-OH). Ya se ha visto que los ésteres se pueden formar por la esterificación de Fischer, de un ácido con un alcohol mediante catálisis ácida.



La reacción es reversible, la directa es conocida como la esterificación y la inversa como la hidrólisis. Por lo general la reacción es lenta, pero aumenta su velocidad al añadir ácidos inorgánicos como catalizadores, por ejemplo el ácido sulfúrico concentrado en cantidades del 5 -10 % o alternativamente se añade ácido clorhídrico hasta incrementar en un 3 % en peso la porción de catalizador.

La esterificación sin el uso de catalizadores y partiendo de un mol de ácido y un mol de alcohol se obtiene aproximadamente 2/3 mol de éster. La producción del éster se puede incrementar si se adiciona un exceso de alcohol o ácido, usualmente el más barato. También es posible aumentar la conversión utilizando agentes deshidratantes,

como el ácido sulfúrico concentrado, sulfato de magnesio o con cristales de zeolita deshidratada.

El mecanismo de esterificación de Fischer, como se muestra en el siguiente esquema de reacción, es una sustitución nucleofílica de acilo catalizada por ácido, el grupo carbonilo no es lo suficientemente electrofílico para ser atacado por un alcohol. El catalizador ácido protona al grupo carbonilo y lo activa hacia el ataque nucleofílico. La pérdida de un protón forma el hidrato de un éster. La protonación de uno de los grupos hidroxilo permite que se elimine como agua, formando un catión estabilizado por resonancia. Finalmente la pérdida de un protón del otro grupo hidroxilo forma el éster.

7. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se describe la metodología aplicada para la elaboración de las pruebas experimentales, haciendo referencia a los catalizadores, reactivos y equipos utilizados en los diferentes procedimientos.

7.1. Catalizadores

Los catalizadores de partida que se emplearon en este trabajo se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Catalizadores Patrones.

Zeolita	Procedencia	Relación Si/Al	Área superficial m²/gr
LZY-52	Union Carbide	2.49	745
Beta	Intevp	11	491

7.2. Reactivos

Las propiedades de los compuestos utilizados en el procedimiento experimental se muestran en la tabla N° 4.

Tabla 4. Propiedades de los Compuestos.

Compuesto	Formula	PM	Densidad especifica	Pureza [%]	T_F [°C]	T_{Eb} [°C]
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122.12	1.265915	99.5	122.4	249.2
Metanol	CH ₃ OH	32.04	0.79142	99.8	-97.6	64.6
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.86692	99.5	-94.9	110.6
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98.08	1.834 ^{18/4}	98	10.49	d.340
Ácido clorhídrico	HCl	36.47	1.2	37	-15.35	-
Acetato de amonio	CH ₃ CO ₂ NH ₄	77.08	1.17	98	114	-

7.3. Preparación de los catalizadores.

Se prepararon muestras de las zeolitas **Y** y **β** en forma protónica, también se pretendió obtener muestras de estas zeolitas (**Y** y **β**) con una relación Si/Al diferente a las zeolitas protonadas a través de los procesos de desaluminación correspondientes. Adicionalmente las zeolitas **HY** y una muestra de la **β** desaluminada fueron impregnadas con soluciones de ácido sulfúrico por el método de humedad incipiente.

7.3.1. Obtención de los catalizadores en forma protónica.

Con el objeto de llevar los sólidos a su forma protónica, se procedió con una calcinación inicial de las zeolitas en su forma sódica, posteriormente los sólidos se intercambiaron con una solución de acetato de amonio y por último se calcinaron siguiendo el plan inicial. La protonación de los catalizadores se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería U.C.V.

7.3.1.1. Calcinación inicial de las zeolitas

Para realizar la calcinación de las zeolitas **Y** y **β** se dispone de un equipo como se muestra en la figura 16, el cual está formado principalmente por un controlador de temperatura PID, un horno cilíndrico y una línea de gas que puede alimentarse con nitrógeno o aire según los requerimientos, a un reactor de vidrio instalado en el interior del horno.



Figura 16. Horno de calcinación.

- **Zeolita Beta(β)**

La calcinación se lleva a cabo bajo un flujo de nitrógeno, incrementando la temperatura a razón de 3 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 120 °C, se mantiene a esta temperatura durante 1 hr, luego se incrementa hasta 250 °C y se deja a esta temperatura durante una hora, posteriormente se calcina hasta 520 °C, temperatura a la cual se cambia el flujo de N₂ por un flujo de aire seco y se mantiene durante un tiempo de 14 horas a ésta temperatura. Después de este tratamiento, la muestra se deja enfriar hasta la temperatura ambiente (fig. 17).

- **Zeolita Y**

Se inicia el proceso de calcinación bajo un flujo de nitrógeno, incrementando la temperatura a razón de 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 120 °C, la

cual se mantiene durante 2 horas, luego se incrementa la temperatura hasta alcanzar 370 °C y se deja a esta temperatura durante 5 horas, para posteriormente calentar hasta 520 °C, temperatura a la cual se cambia el flujo de N₂ por un flujo de aire seco y se mantiene durante un tiempo de 7 horas a esta temperatura.

Finalmente, se deja enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente (fig. 18).

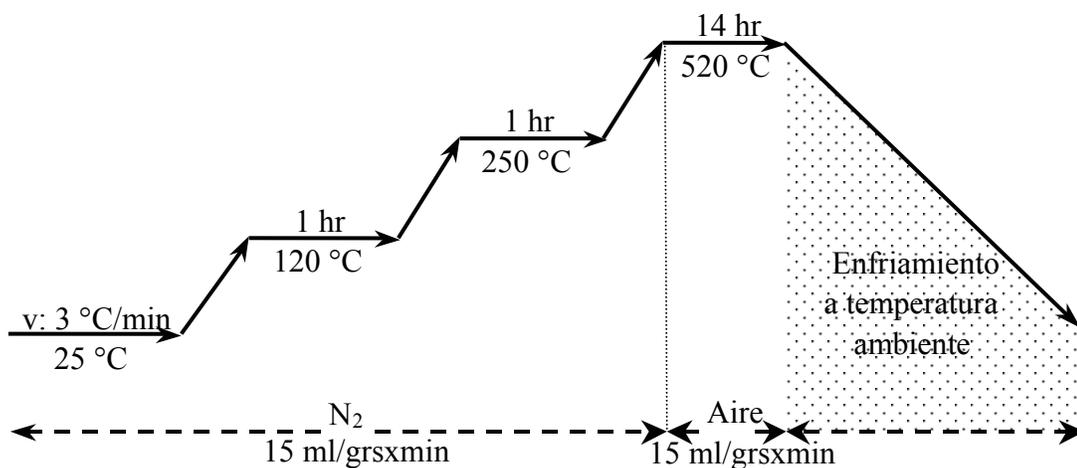


Figura 17. Plan de calcinación de la zeolita β .

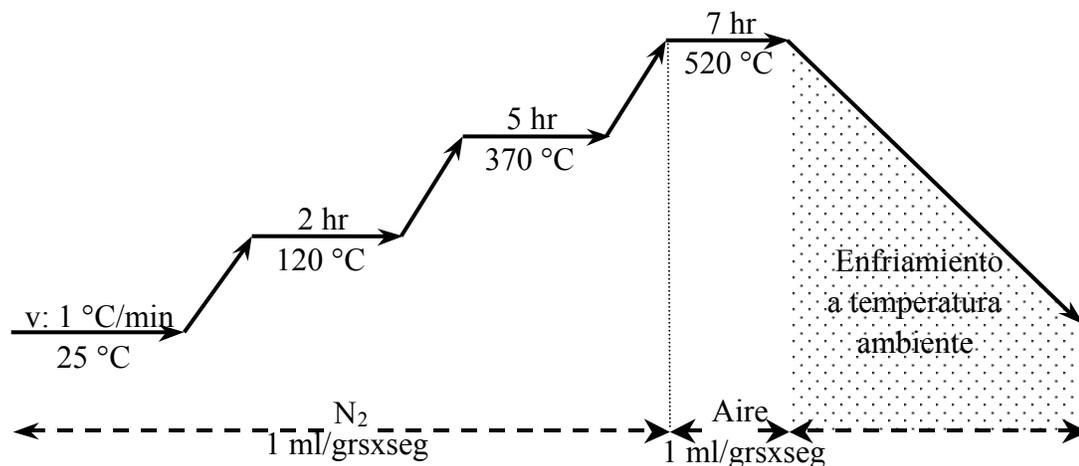


Figura 18. Plan de calcinación de la zeolita γ .

7.3.1.2. Intercambio iónico

Los sólidos calcinados se intercambian con una solución de acetato de amonio (NH_4Ac , 2M) a la temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un sistema de reflujo, usando una relación solución/ zeolita de 50 ml/gr y agitación continua por 24 horas, con el objetivo de llevar los sólidos a la forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-Y}$, $\text{NH}_4\text{-Beta}$), a continuación la solución se deja enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación. La figura 19 muestra el sistema utilizado para llevar a cabo el intercambio iónico.



Figura 19. Sistema de intercambio iónico.

7.3.1.3. Calcinación final de las zeolitas

Las zeolitas obtenidas del intercambio iónico se filtraron al vacío, posteriormente fueron secadas en la estufa a la temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas y finalmente se calcinaron bajo un flujo de aire siguiendo las etapas descritas en el

procedimiento inicial correspondiente, de esta forma se obtienen las zeolitas en forma protónica (catalizadores ácidos **HY** y **H β**).

7.3.2. Desaluminación de los catalizadores

La desaluminación de los catalizadores zeolíticos Y y β se realizó a través de un tratamiento hidrotérmico y químico respectivamente, para lo cual se dispuso de equipos y compuestos de acuerdo a los requerimientos de cada proceso.

- **Zeolita Beta**

Se prepararon dos muestras de la zeolita β desaluminada las cuales se definieron como:

DH β 1.5: zeolita β desaluminada con una solución HCL a 1.5 N.

DH β 3: zeolita β desaluminada con una solución HCL a 3 N.

La zeolita Beta desaluminada se obtuvo a partir de un tratamiento químico de la zeolita protónica con una solución ácida. La zeolita **H β** obtenida según el procedimiento de protonación, es sometida a un tratamiento con una solución de HCL 1.5 o 3N a una temperatura de 95 °C con agitación constante durante tres horas y empleando una relación ácido/zeolita de 10 ml/gr. Para llevar a cabo este procedimiento se utilizó el sistema exhibido en la figura N°19. Una vez cumplidas las tres horas, la solución se mantiene en agitación y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Finalizado el tratamiento con ácido, la muestra se filtra al vacío y se lava con agua destilada caliente hasta lograr la eliminación total de cloruros. La eliminación de los cloruros se comprueba agregando unas gotas de AgNO₃ a la solución resultante del filtrado, si se observa un precipitado color blanco

(cloruro) entonces se procede a continuar con el lavado para terminar de extraer el cloro retenido en el sólido. Posteriormente, el sólido resultante se seca en la estufa a 120 °C durante 8 horas aproximadamente y finalmente se calcina bajo flujo de aire siguiendo las etapas de temperatura indicado en la figura 17.

La preparación de las muestras desaluminadas se llevo a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería U.C.V.

- **Zeolita Y**

La zeolita Y fue desaluminada a través de un tratamiento hidrotérmico de la zeolita en su forma amoniacal, este proceso consta principalmente de un intercambio iónico con acetato de amonio y una calcinación bajo condiciones estáticas a una temperatura igual o superior a 600 °C, de acuerdo con el grado de desaluminación requerido.

La zeolita en su forma sódica se intercambia con una solución de acetato de amonio (NH₄Ac, 2M), usando una relación solución/zeolita de 10 ml/gr, el intercambio se llevó a cabo a la temperatura de 60°C con agitación continua durante 3 horas bajo un sistema de reflujo (fig.19), posteriormente la solución se deja enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación, luego se filtra con vacío utilizando un embudo Bushner. El sólido filtrado se le aplica de nuevo el intercambio con la solución de NH₄Ac tal como se describió anteriormente, se filtra y se lava con agua destilada para eliminar los acetatos. La zeolita se debe dejar con un 40% de humedad y finalmente se calcina, para obtener la zeolita desaluminada.

La calcinación se llevó a cabo en una mufla sin aplicar flujo de aire (fig 20), la temperatura de la mufla se programó para que incrementara a razón de 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 600°C, la cual se mantiene durante 4 horas, con este procedimiento obtiene una muestra desaluminada denominada DHY600, igualmente se obtuvo la zeolita desaluminada DHY800 con la diferencia que el tratamiento térmico se llevo a cabo a 800 °C. El procedimiento de calcinación se puede repetir hasta obtener el grado de desaluminación deseado.



Figura 20. Mufla.

Las zeolitas sometidas al proceso de desaluminación son tratadas con una solución de ácido clorhídrico diluido (Sol. HCL 0.2N), empleando una relación solución/zeolita de 10 ml/gr, a una relación temperatura de 95 °C y

manteniendo la mezcla en constante agitación por un tiempo de 4 horas, como se puede observar en el sistema de la figura 19, cumplido este tiempo la mezcla se deja enfriar y se lava con agua destilada simultáneamente durante el filtrado, este tratamiento se aplicó con la finalidad de remover el aluminio extraestructural producto de la calcinación.

El proceso de desaluminación de estos sólido se realizó en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V.

7.3.3. Sólidos impregnados con soluciones de H₂SO₄.

Los catalizadores impregnados con H₂SO₄ fueron preparados por el método de humedad incipiente, el cual consiste en poner en contacto el sólido con una solución de H₂SO₄, la cual se le agrega lentamente al sólido hasta cubrir su volumen, seguidamente la mezcla a temperatura ambiente se mantiene bajo agitación continua durante 8 horas. Finalmente el sólido se activa en la mufla a 200 °C de temperatura por un tiempo de 8 horas. La zeolita **HY** será impregnada con soluciones 1M y 2M de H₂SO₄, y la zeolita **DHβ3** y una Silica-alumina con una solución de H₂SO₄ 2M.

7.4. Análisis cuantitativo de los productos

Los resultados arrojados por los cromatogramas fueron analizados utilizando el método del Standard interno, el cual se emplea para calcular de una forma más precisa la composición de las mezclas. En este trabajo fue utilizado el tolueno como patrón interno y en el apéndice se resume como fue estimada la relación (factor de respuesta) entre las áreas del benzoato y el tolueno con respecto a la composición relativa de las mezclas preparadas entre ambos compuestos.

El análisis de los productos de la reacción fue realizado a través de la técnica de cromatografía de gases, la cual consiste en separar los compuestos de las mezclas, los cuales a su vez son arrastrados por un gas, normalmente nitrógeno, para quemarse luego al llegar al detector aumentando la conductividad del gas debido a la formación de iones y radicales orgánicos, este cambio se detecta y finalmente se visualiza de forma gráfica. Los componentes se pueden analizar de forma cualitativa de acuerdo al tiempo que requieren para separarse de la muestra (tiempo de retención), ya que este depende del compuesto y el análisis cuantitativo de las muestras se realiza a partir de la relación entre las áreas integradas de los gráficos y la composición de mezclas conocidas.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo AutoSystem XL que se observa en la figura 21, emplea una columna capilar de sílice fundida marca Chrompack modelo CP-Sil-5 CB (long. 50 m, DI 0.32, película 1.2 μm). El horno del cromatógrafo fue programado con una temperatura inicial de 100 $^{\circ}\text{C}$ y se incremento a una velocidad de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se incrementó hasta alcanzar una temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$ en la cual se mantuvo por 2 minutos, la temperatura del Inyector se fijó en 299 $^{\circ}\text{C}$ y la del detector FID en 300 $^{\circ}\text{C}$. La presión en el flujo de arrastre fue de 15 psi.



Figura 21. Cromatógrafo marca Perkin Elmer modelo AutoSystem XL

7.5. Reacción de Esterificación.

Se utilizará como reacción modelo la esterificación del ácido benzoico con metanol para evaluar la actividad de los catalizadores preparados.



Los catalizadores preparados se activaron a través de un tratamiento térmico en una mufla bajo un flujo de aire de 50 ml/gr.min de acuerdo a los planes de calcinación correspondientes (fig 17 y 18).

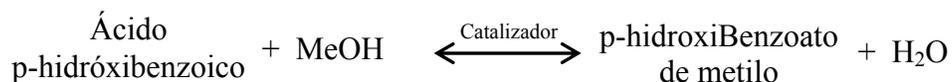
La reacción se efectuó en fase líquida y a presión atmosférica bajo agitación continua en un reactor por carga conectado a un sistema de reflujo como se presenta

en las figuras 22 y 23. A partir de la reacción modelo se seleccionó el catalizador más activo, para lo cual se fijo una relación molar 1/10 de ácido benzoico/metanol, una relación másica de catalizador/ácido benzoico de 1/4, una temperatura de 60 °C y durante un tiempo de 24 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción es separada del catalizador por centrifugación y analizada mediante cromatografía de gases. Una vez seleccionado el catalizador más activo se procedió a variar la relación ácido benzoico/alcohol, la relación ácido benzoico/catalizador y el tiempo para obtener las condiciones óptimas de la reacción de esterificación.



Figura 22. Sistema de reacción.

Finalmente se llevó a cabo la reacción de esterificación del ácido p-hidróxi-benzoico con metanol bajo las condiciones óptimas, en presencia del catalizador más activo obtenido en la reacción modelo y con una relación molar de AcphBz/MeOH de 1/10.



La reacción se realizó en fase líquida en un reactor por carga (fig.22 y 23) y se vario el tiempo para obtener la cinética de reacción. El análisis de los productos de la reacción se realizó por cromatografía de gases.



Figura 23. Reactor por carga.

8. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización de las zeolitas estudiadas serán reportados y analizados a continuación, también se presentarán los resultados obtenidos en las reacciones de esterificación descritas en la parte experimental, así como su discusión y análisis.

8.1. Caracterización de las Zeolitas

La caracterización de las zeolitas protónicas y desaluminadas se realizó mediante el análisis químico por Absorción Atómica, con el propósito de determinar la composición porcentual de cada zeolita, la relación Si/Al. Otra técnica de caracterización usada fue la difracción de Rayos X (DRX), con el objetivo de determinar la cristalinidad de los sólidos, lo cual se realizó por comparación de los difractogramas de estas muestras con las zeolitas de partida. Posteriormente, a través de la Adsorción Física de Nitrógeno se determina el área superficial específica de cada muestra.

8.1.1. Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores estudiados se realizaron en la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V. El difractómetro utilizado para tal fin presenta las siguientes características:

Marca: Philips

Modelo: PW 1830 Generator; N° DY 1082 Date 9228.

Fuente: Tubo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

Voltaje: 30 Kv.

Intensidad de corriente: 20 mA.

Barrido desde: 5-70 (zeolitas Y); 5-100 (zeolitas β).

Rango: $2 \cdot 10^3$.

Velocidad del Goniómetro: 0.1 2θ /min

La cristalinidad de las zeolitas fueron obtenidas tomando en cuenta la sumatoria de las intensidades de los picos de la muestra estudiada en relación con los picos de una muestra patrón, la cual se considera 100% cristalina (NaY,H β). En el caso de las zeolitas **Y**, se tomaron en cuenta para su análisis los 8 picos que se señalan en el difractograma mostrado en la figura 24 y para el caso de las zeolitas **β** , se utilizó el pico de mayor intensidad ubicado en 2θ igual a 22.7° (fig. 25).

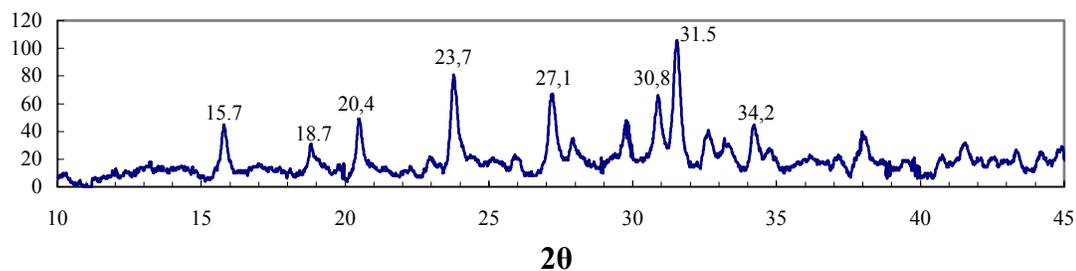


Figura 24. Difractograma de la zeolita NaY

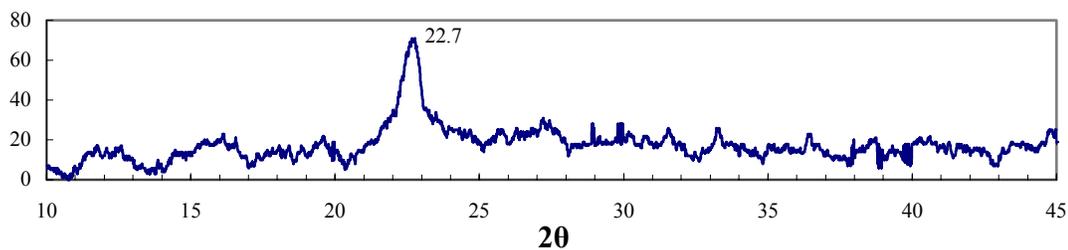


Figura 25. Difractograma de la zeolita H β

Tabla 5. Cristalinidad de las zeolitas

Zeolita	Cristalinidad [%]
H β	100
DH β 1.5	95
DH β 3	76
NaY	100
HY	24

El porcentaje de cristalinidad de los sólidos estudiados se presenta en la tabla 5, los cuales se realizaron mediante la siguiente ecuación:

$$\%CRISTALINIDAD = \frac{\sum Intensidades \cdot muestra}{\sum Intensidades \cdot patrón} \times 100$$

Las muestras tomadas como patrón **NaY** y **H β** son la base para el análisis del porcentaje de cristalinidad del resto de las muestras estudiadas, ya que estas son consideradas perfectamente puras y cristalinas. Como se aprecia en la tabla 5, las zeolitas **β** desaluminadas presentan pérdida de cristalinidad con respecto a la zeolita **H β** , sin embargo conservan un porcentaje alto (% Cristalinidad > 70 %), la pérdida de cristalinidad de estos sólidos se puede atribuir al efecto del ácido clorhídrico durante el tratamiento de desaluminación al que fueron sometidos. Al comparar las zeolitas **β** desaluminadas, los resultados demuestran que la zeolita **DH β 3** tiene menor porcentaje de cristalinidad lo que indica que a medida que se aumenta la concentración de HCL en el proceso de desaluminación mayor es la pérdida de cristalinidad en los sólidos.

8.1.2 Adsorción Física de Nitrógeno

Las áreas superficiales específicas (A.S.E.) de los catalizadores que se presenta en la tabla 6, fueron determinadas en el Laboratorio de Servicios de la Escuela de Química con la ayuda del equipo FLOWSORB II 2300 de marca Micromeritics, presentado en la figura 26.



Figura N° 26. FLOWSORB II 2300 de marca Micromeritics.

Los sólidos se activaron inicialmente a 150 °C y luego a 250 °C durante una hora en cada etapa empleando una relación volumétrica de flujos He/N₂ igual a 2.3.

Tabla 6. Área superficial específica de los catalizadores

Zeolita	A.S.E. m ² /gr
Hβ	491
DHβ1.5	531
DHβ3	551
NaY	745
HY	184

En la tabla 6, se puede apreciar como el A.S.E. de las zeolitas tipo β desaluminadas incrementa con respecto al patrón, probablemente la solución de ácido clorhídrico remueve parte del material atrapado dentro de los canales de zeolita,

amentando de esta forma el área superficial del sólido, que incrementa al emplear soluciones de ácido más concentradas. La zeolita **HY** presenta una reducción del 75 % en el A.S.E. con respecto a la zeolita **NaY** como resultado de la destrucción de la estructura durante el proceso de protonación, tal como se puede observarse en la tabla 5, en la cual se indica una reducción del 76 % de la cristalinidad de la zeolita **Y** protónica en comparación con la zeolita **Y** sódica.

8.1.3. Análisis químico

Los análisis químicos fueron realizados por el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V., a través de un espectrómetro de absorción atómica, marca GBC, modelo Avanta, a fin de determinar el contenido de sodio (Na), silicio (Si) y aluminio (Al) en la muestra, para determinar la relación Si/Al global, los resultados se presentan en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7. Relación Si/Al global

Zeolita	Relación Si/Al
H β	11
DH β 1.5	42
DH β 3	56
NaY	2.6
HY	2.3
DHY600	2.5
DHY800	2.9

A partir de la zeolitas β se obtuvieron dos zeolitas desaluminadas (**DH β 1.5**, **DH β 3**) con un 75 % y 80 % de desaluminación y una pérdida de 5% y 24 % de cristalinidad respectivamente, en cambio los sólidos sometidos al proceso de desaluminación hidrotérmica presentaron elevadas pérdidas de cristalinidad, debido probablemente, a un exceso en la humedad retenida en el sólido previo al proceso de calcinación.

8.2. Preparación de los Catalizadores

Los catalizadores empleados para llevar a cabo las reacciones de esterificación fueron modificados de acuerdo a los procedimientos descritos en el capítulo de metodología experimental, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Métodos empleados para modificar los catalizadores.

Catalizador	Procedimiento de preparación
Zeolita HY	Protonación indirecta
Zeolita DHY600	Desaluminación hidrotérmica a 600 °C
Zeolita DHY800	Desaluminación hidrotérmica a 800 °C
Zeolita H β	Protonación indirecta
Zeolita DH β 1.5	Desaluminación con ácido clorhídrico 1.5 N
Zeolita DH β 3	Desaluminación con ácido clorhídrico 3 N

Adicionalmente se impregnaron con soluciones de ácido sulfúrico (H₂SO₄) por el método de humedad incipiente las zeolitas **HY**, **DH β 3** y una silica-alumina.

8.3. Selección del Catalizador

Al efectuar la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol sobre las zeolitas de partida, bajo su forma protónica, se observó que estos sólidos no presentaron actividad catalítica. En el caso de la HY este resultado podría ser atribuido a la elevada pérdida de cristalinidad, y por lo tanto colapso de la estructura ocasiona la pérdida de los sitios ácidos que catalizarían la reacción. Mientras que, en el caso de la zeolita Beta la falta de actividad catalítica podría ser explicada por la presencia de aluminio extra-estructural, que posiblemente impediría el acceso del ácido benzoico a los sitios ácidos.

Por otra parte, las zeolitas β desaluminadas presentaron actividad catalítica producto del incremento en la accesibilidad de los reactivos a los sitios ácidos, con respecto a la zeolita $H\beta$. Con las zeolitas $DH\beta 1.5$ y $DH\beta 3$ se obtuvieron conversiones molares de 6.8 % y 14% respectivamente, como se puede observar en la tabla 9. El hecho que se duplique la conversión obtenida entre estas zeolitas es producto, como se señaló anteriormente, de una mejora en la accesibilidad a la estructura y por lo tanto a los sitios ácidos que catalizan la reacción. Este hecho podría ser corroborado por el incremento en el área superficial específica de las zeolitas Beta.

Tabla 9. Transformación del ácido benzoico sobre zeolitas con diferentes relación Si/Al global.

Zeolita	Conversión Molar [%]	Relación Si/Al
HY	0	2.3
DHY600	0	2.5
DHY800	0	2.9
$H\beta$	0	11
$DH\beta 1.5$	6.8	42
$DH\beta 3$	14	56

Los sólidos impregnados con una solución 2M en H_2SO_4 presentaron una elevada actividad catalítica, como se observa en tabla 10. Esta actividad podría corresponder en realidad a una catálisis homogénea debido a la pérdida del ácido sulfúrico proveniente de estos catalizadores. Por lo tanto, el aumento en la conversión de la silica-alumina y zeolita HY con respecto a la zeolita $DH\beta 3$ es producto del incremento en la cantidad H_2SO_4 de desprendido.

Tabla 10. Transformación del ácido benzoico sobre los sólidos impregnados.

Catalizador	Conversión Molar [%]
Zeolita HY	54
Zeolita $DH\beta 3$	44
Silica-Alumina	65

A partir de las zeolitas **HY** impregnadas, como se puede observar en la figura 27, que al duplicar la concentración de la solución de ácido sulfúrico la conversión molar de AcBz se incrementa en igual proporción al aumentar de 28 % a 54 %.

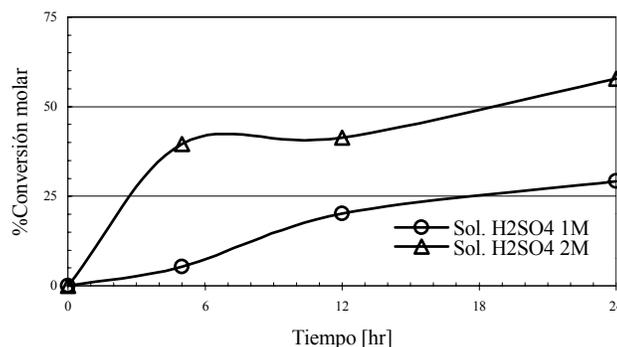


Figura 27. Transformación del ácido benzoico sobre la zeolita **HY** impregnada.

Aunque la conversión obtenida utilizando zeolitas impregnadas es hasta cuatro veces mayor que la obtenida con la zeolita **DHβ3**, como se puede observar en la tabla 10, la selección del catalizador más activo fue realizada tomando en cuenta a los sólidos sin impregnar, por lo tanto las siguientes reacciones se llevaron a cabo con la zeolita **DHβ3**. En todas las reacciones la selectividad fue de 100% hacia el producto deseado e independiente de la conversión obtenida.

8.4. Selección de las Condiciones Óptimas de Reacción

Se tomaron como variables la relación molar entre los reactivos y la relación entre la masa de catalizador y la del AcBz. Las reacciones fueron se realizaron a 60 °C de temperatura y durante un tiempo 24 horas. Los resultados como se muestran en la tabla 11 lógicamente indican que al reducir la relación entre la masa de catalizador y la del AcBz en un 50 % y 75 % la conversión disminuye hasta en 90 % aproximadamente.

Tabla 11. Efecto de la relación másica Zeolita/AcBz sobre la conversión del ácido benzoico

Relación Másica Zeolita/AcBz	Relación Molar AcBz/MeOH	Concentración Molar AcBz	Conversión Molar [%]
1/4	1/10	2.2	14.1
1/8	1/10	2.2	2.1
1/16	1/10	2.2	1.5

Con respecto a la relación molar entre los reactivos, como se puede observar en la tabla 12, las conversión más alta se logra empleando concentraciones elevadas de AcBz y MeOH con una relación molar de 1/5. Por lo tanto, para esta reacción se debe favorecer la formación del producto incrementando las concentraciones de los reactivos y manteniendo una relación molar AcBz/MeOH de 1/5, lo cual se puede hacer disminuyendo la cantidad del estándar.

Tabla 12. Efecto de la relación molar AcBz/Met sobre la conversión del ácido benzoico

Relación Molar AcBz/MeOH	Relación Másica Zeolita/AcBz	Concentración Molar AcBz	Conversión Molar [%]
1/5	1/4	2.2	11.4
1/10	1/4	1.6	7.3
1/20	1/4	1.1	2.8

Sobre la base de los resultados anteriores se establecen como condiciones óptimas una relación molar AcBz/MeOH de 1/5 y una relación de másica Zeolita/AcBz de 1/4.

En las condiciones óptimas obtenidas anteriormente y a una temperatura de 60 °C se llevo a cabo la reacción de esterificación del AcBz con MeOH durante 12, 24 y 48 horas empleando la zeolita **DHβ3** como catalizador.

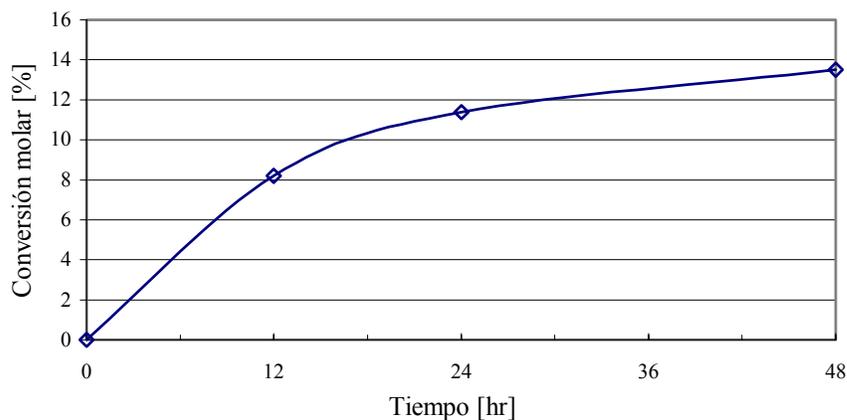


Figura 28. Transformación del ácido benzoico sobre la zeolita **DHβ3**

El análisis de los resultados a partir de los métodos diferencial e integral, para el caso de la zeolita DHB3, no se ajusta a una cinética de 1er orden, observándose que la velocidad de la reacción depende fuertemente de la concentración del AcBz. Por lo tanto, se deben ensayar modelos cinéticos más complejos del tipo Langmuir-Hinshelwood. Para el caso de los sólidos impregnados, el hecho de que se duplique la la conversión al incrementar concentración de la solución ácido sulfúrico al doble, indica que el orden de la reacción tiende a uno.

Tal como se puede apreciar en la copia del cromatograma que se muestra en la figura 29, la zeolita DHβ3 presentó actividad catalítica en la síntesis del p-hidroxibenzoato de metilo (phBzMe) a partir del ácido p-hidroxibenzoico (AcphBz) con MeOH. En un tiempo de 24 horas y una temperatura de 60 °C se obtuvo una conversión molar de 10 %, empleando una relación molar AcphBz/MeOH de 1/10 y una relación másica zeolita/AcphBz de 1/4.

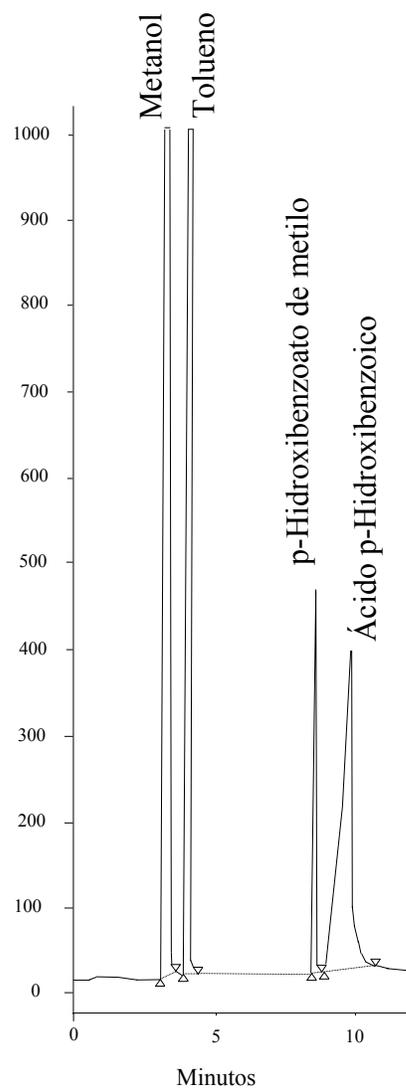


Figura 29. Cromatograma de mezcla de reacción de esterificación del AcphBz (reproducción del original)

9. CONCLUSIONES

- ❖ Los estudios realizados demuestran la factibilidad de la reacción de esterificación, obteniéndose los ésteres deseados con un 100% de selectividad.
- ❖ La selectividad es independiente del grado de conversión obtenido y de la estructura del catalizador utilizado.
- ❖ Las zeolitas tipo Y desaluminadas y en su forma protónica no presentan actividad catalítica debido a la pérdida de cristalinidad durante los procesos de modificación.
- ❖ La falta de actividad catalítica de la zeolita H β podrá atribuirse a la presencia de aluminio extra estructural, el cual impide el acceso del ácido benzoico a los sitios ácidos por bloqueo de los poros.
- ❖ Las zeolitas β desaluminadas presentaron actividad catalítica en las reacciones de esterificación.
- ❖ El catalizador DH β 3 con una relación Si/Al global de 56 fue el que presentó mayor actividad catalítica.

9. RECOMENDACIONES

- ❖ Aumentar la concentración del ácido benzoico empleando cantidades menores del Standard interno y aumentando la relación molar AcBz/MeOH.
- ❖ Incrementar la relación másica entre zeolita/AcBz con el fin de lograr conversiones mayores.
- ❖ Profundizar en el estudio de los sólidos impregnados con ácido con el propósito de establecer si la catálisis es homogénea.
- ❖ Uso de sólidos con mayor acidez como la zeolita ZSM-5 y heteropoliácidos. Realizar un estudio cinético utilizando modelos mas complejos del tipo Langmuir-Hinshelwood.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUI-SHEG ZHAN, Synthetic Communications,(1999),**29**(4),607.
2. S. Ardizzone, C. L. Bianchi, V. Ragaini y C. L. Bianchi, Catálisis Letters,(1999),**62**,59.
3. N. C. MARZIANO, C. TORTATO, L. RONCHIN y C. L. BIANCHI, Catálisis Letters,(2000),**64**,15.
4. LÓPEZ, CARMEN M. (1991) Síntesis, caracterización y modificación de tamices moleculares. Tesis de Doctorado en Química no publicado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
5. CLIFTON, ROBERT A. (1987) Natural and Synthetic Zeolites, Information Circular, 9140, 1-21 p.
6. <http://www.iza-structure.org/>
7. GIANNETTO, G. P.(2000) Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, 2da ed.—Caracas : Innovación Tecnológica. 351 p.
8. SERVIN R. LEONEL J., Metalurgia de Minerales No Metálicos. llservin@rtn.uson.mx.
9. CHEN, N.Y. Y WE. GARWOOD (1986). Catal. Rev. Sci. Eng. 28 (2 y 3) 185.
10. ACS, Zeolite Chemistry and Catalysis, Monografía **171**,(J. Rabo Ed.), Washington D.C. (1976).
11. VAUGHAN, D. J. AND R. A. D. PATTRICK (1995). Mineral Surfaces, Ed. CHAPMAN & HALL, Londres, 5^{ta} ed., 370 p.
12. FORNI, LUCIO (1998), Catalysis Today, 41, 221-228.
13. WARD, J. W. (1976). Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171 (J. Rabo Ed.) Washington D.C. 118.
14. MACHADO S. F. (1995). Revista de la Sociedad Venezolana de Química, 18(1), 3-11.

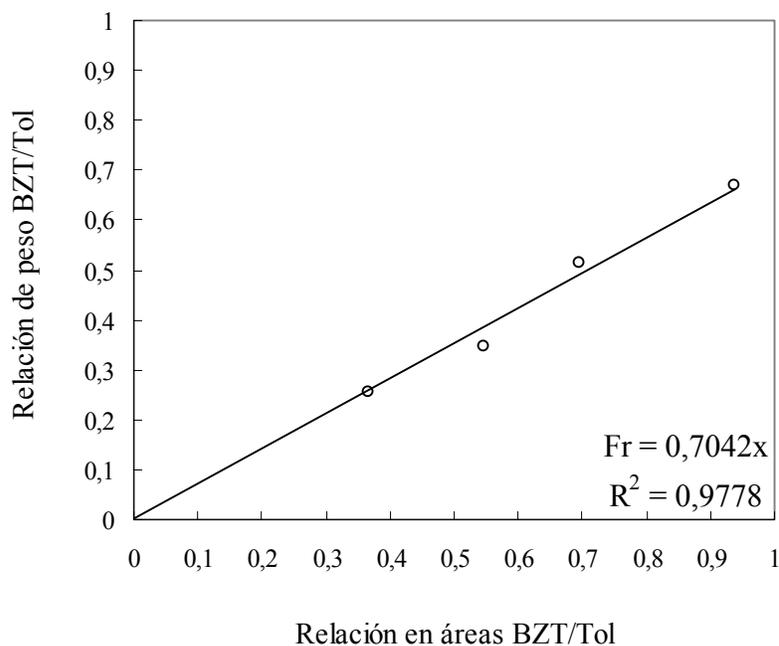
15. COQ, B., DURAND, F., FAJULA, F., MOREAU, C., FINIELS, A., CHICHE, B., FIGUERAS, F. y GENESTE, P. (1988), *Heterogeneous Catalysis and Chemical Fine*, Elsevier Science Pub. B.V., Amsterdam, 241p.
16. SCHERZER, J. (1989). *Catálisis Reviews*, 31, 215-354 p.
17. NEWSAM J. M., TREACY J. M M., KOETSIER W. T. AND GRUYTER C. B. (1988). *Proc. R. Soc. Lond. A*, 420, 375-405 p.
18. KERR, G. T. (1968). *J. Phys. Chem.*, 72, 2594.
19. SKEELS, G. W., Y BRECK, D. W. (1983). *Proc. 6° Inter. Zeol. Conf. Reno, Nevada*.
20. GARCÍA V., MANUEL (1999). *Recuperación de oro fino por concentrador K-Nelson a partir de la cola del proceso de beneficio de la mena aurífera de la empresa CVG-Minerven, C.A. Trabajo Especial de Grado no publicado. Universidad Central de Venezuela, Caracas*.
21. WADE, L. G. Jr. (1993). *Química Orgánica*, 2da. ed., México, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1312 p.
22. FINAR, J. L. (1973), *Organic chemistry*, 6ta. ed., Ciudad, Longman Scientific & Technical, 965 p.
23. MORRISON, R. T. (1990). *Química Orgánica*, 5ta. ed., Wilmington-U.S.A., Addison - Wesley Iberoamericana, 1474 p.

APÉNDICES

FACTOR DE RESPUESTA

El cálculo del factor de respuesta (Fr) del BzMe fue realizado a partir de cuatro mezclas preparadas a diferentes composiciones entre el BzMe y el tolueno (Tol), y a través de los cromatogramas de cada una de ellas se relacionan los porcentajes de las áreas integradas entre ambos compuestos con las correspondientes relaciones entre los porcentaje en peso de las mezclas. Al graficar relaciones se obtiene una línea recta que pasa por el origen cuya pendiente es el valor buscado de Fr, que nos permitirá determinar de forma precisa la cantidad de éster formado durante la reacción. A continuación se presenta una tabla y gráfico con los datos de las mezclas que se emplearon en este trabajo.

Relación BzMe/Tol [gr/gr]	Relación de áreas BzMe/Tol
0,4028/0,6034	148225488/158282064
0,2047/0,8018	78042520/212431488
0,3389/0,6601	84044432/120615904
0,2557/0,7402	60532448/110472656



CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN MOLAR

El cálculo de la conversión utilizando las siguientes ecuaciones:

Primero se calcula la cantidad de producto obtenido:

$$n_{BzMe} = \frac{\dot{Área}_{BzMe} \times Fr \times m_{Tol}}{\dot{Área}_{Tol} \times PM_{BzMe}}$$

Donde:

$\dot{Área}_{BzMe}$: área del benzoato de metilo reportada por el integrador del cromatógrafo.

$\dot{Área}_{Tol}$: área Tolueno reportada por el integrador del cromatógrafo.

Fr : factor de respuesta del benzoato de metilo.

m_{Tol} : masa de tolueno añadido a la mezcla de reacción en gr.

n_{BzMe} : moles de formados de benzoato de metilo en mol.

PM_{BzMe} : peso molecular del benzoato de metilo en gr/ mol.

y finalmente se determina la conversión molar a través de la siguiente ecuación:

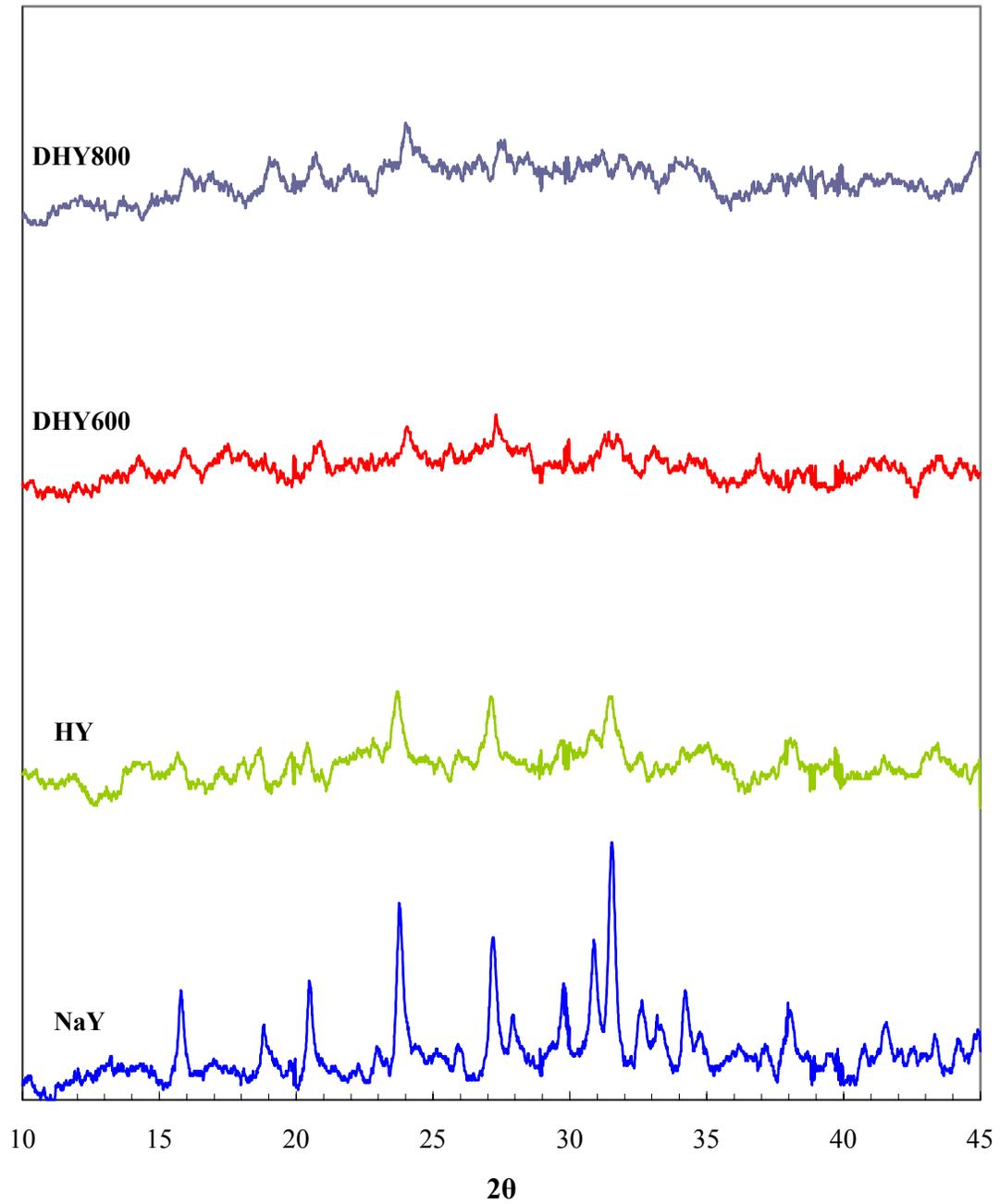
$$\%Conversion \cdot molar = \frac{n_{BzMe}}{m_{AcBz} / PM_{AcBz}} \times 100$$

Donde:

m_{AcBz} : masa de ácido benzoico a convertir en gr.

PM_{AcBz} : peso molecular del compuesto x en gr/mol.

ANEXOS

DIFRACTOGRAMAS DE LAS ZEOLITAS Y

DIFRAGTOGRAMAS DE LAS ZEOLITAS TIPO β

