

## **5.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En esta sección se presentan las caracterizaciones fisicoquímicas de los catalizadores sólidos ácidos empleados en esta investigación. También se presentan los resultados y el respectivo estudio de la transformación del ácido benzoico a benzoato de metilo sobre catalizadores ácidos del tipo zeolita HY, zeolita  $\beta$  y heteropoliácidos soportados sobre  $\gamma$ -alúmina.

El laboratorio de tamices moleculares de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias suministró la zeolita HY con relación Si/Al= 3 y la zeolita H $\beta$  con relación Si/Al= 9. Adicionalmente, el laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Química de la Facultad de Ingeniería proporcionó la zeolita H $\beta$  con relación Si/Al= 13 y la zeolita HY con relación Si/Al= 12. La zeolita HY con relación Si/Al= 20 es una muestra comercial suplida por ZEOCAT. Los heteropoliácidos fueron suministrados por el laboratorio de catálisis homogénea de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias.

### **5.1.- CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES**

Se realizó la difracción de rayos X, para identificar al sólido y determinar su pureza. Así como también determinar la estabilidad de la estructura después de someterla a tratamientos térmicos y de desaluminación. Adicionalmente, se trabajó con la técnica de adsorción física de nitrógeno, para la determinación del área superficial específica.

#### **5.1.1.- Difracción de Rayos X**

El análisis de las muestras se realizó en la Facultad de Ciencias, Escuela de

Química, en el laboratorio de DRX, el equipo utilizado fue un difractómetro marca Philips, tipo PW 1830 generator, operando bajo las siguientes condiciones:

- Radiación de un tubo de Cobre ( $\lambda= 1,542 \text{ \AA}$ )
- Voltaje: 30 Kv
- Intensidad de corriente: 20 mA
- Velocidad del goniómetro: 0,1 2 $\theta$ /min.

### 5.1.1.1.- Zeolita $\beta$

En la figura 36 se muestra el difractograma obtenido de la zeolita H $\beta$  desaluminada con HCl 3N y sin desaluminar, adicionalmente el patrón de difracción de rayos X reportado en la bibliografía<sup>(39)</sup>.

Las zeolitas H $\beta$  desaluminadas con HCl 3N y sin desaluminar fueron analizadas por esta técnica, obteniendo los difractogramas reportados en las figuras 36 (a), (b) y (c). Al compararlos con el difractograma patrón teórico<sup>(39)</sup>, se observa la ausencia del pico de difracción ángulos bajos. Adicionalmente, los picos son más anchos indicando una menor cristalinidad que la mostrada por el difractograma patrón teórico.

La zeolita H $\beta$  con relación Si/Al= 13 fue sometida a un tratamiento de desaluminación obteniendo una zeolita H $\beta$  desaluminada con relación Si/Al= 64. Al compararlas se observó una pequeña pérdida en la cristalinidad ocasionada por el tratamiento de desaluminación.

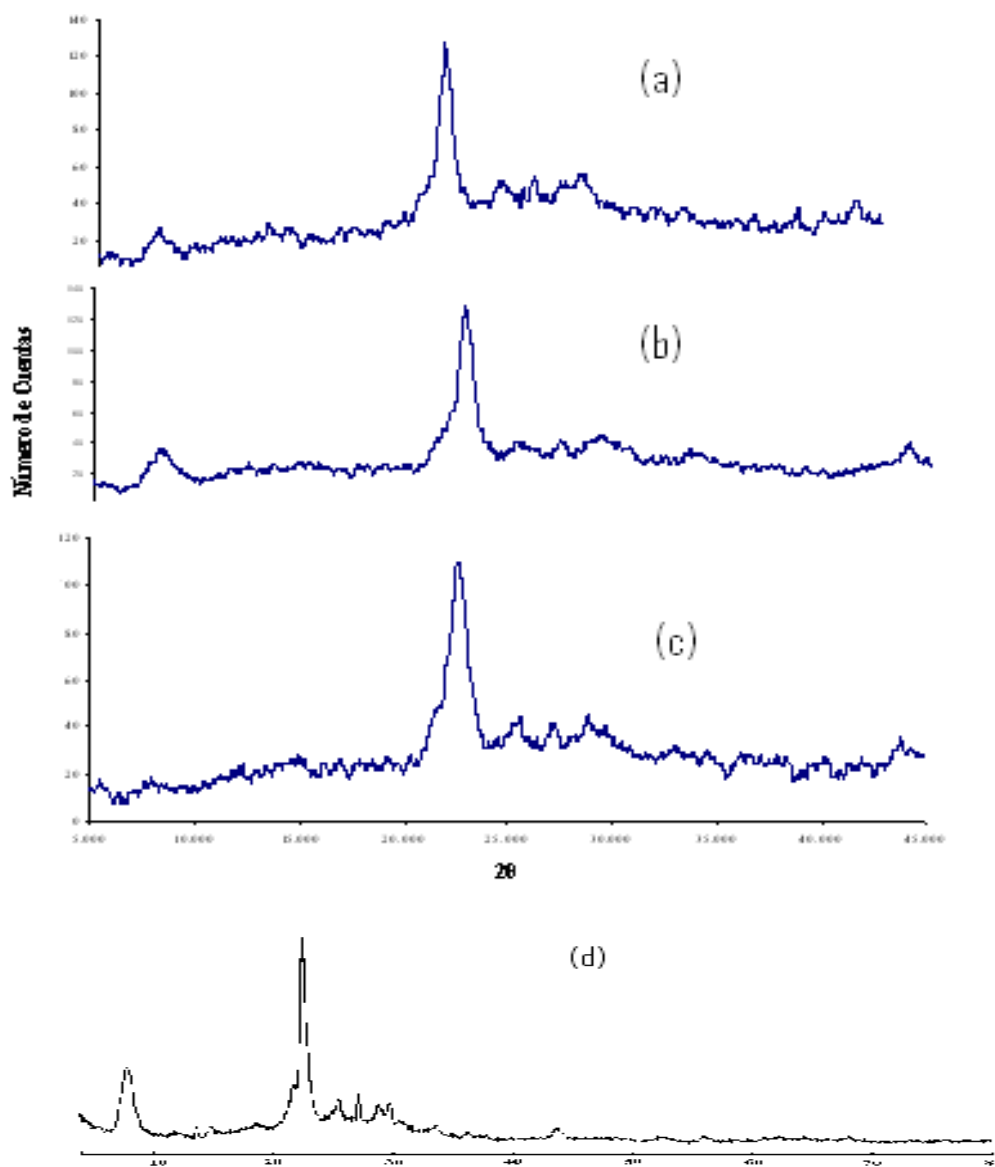


FIGURA 36. Difractogramas de las zeolitas H $\beta$ : (a) con relación Si/Al= 9, (b) con relación Si/Al= 13, (c) desaluminada con relación Si/Al=64 y, (d) patrón teórico<sup>(39)</sup>.

Se determinó la cristalinidad relativa de las zeolitas tomando como referencia aquella que presentó el mayor valor de la sumatoria de las intensidades de las líneas de difracción, a la cual se le asignó el 100 % de cristalinidad, utilizando la siguiente ecuación:

$$\%Cristalinidad = \frac{\sum \text{intensidades}_{\text{muestra}}}{\sum \text{intensidades}_{\text{muestra}_{\text{referencia}}}} * 100 \quad (2)$$

Los resultados se presentan en la tabla 12.

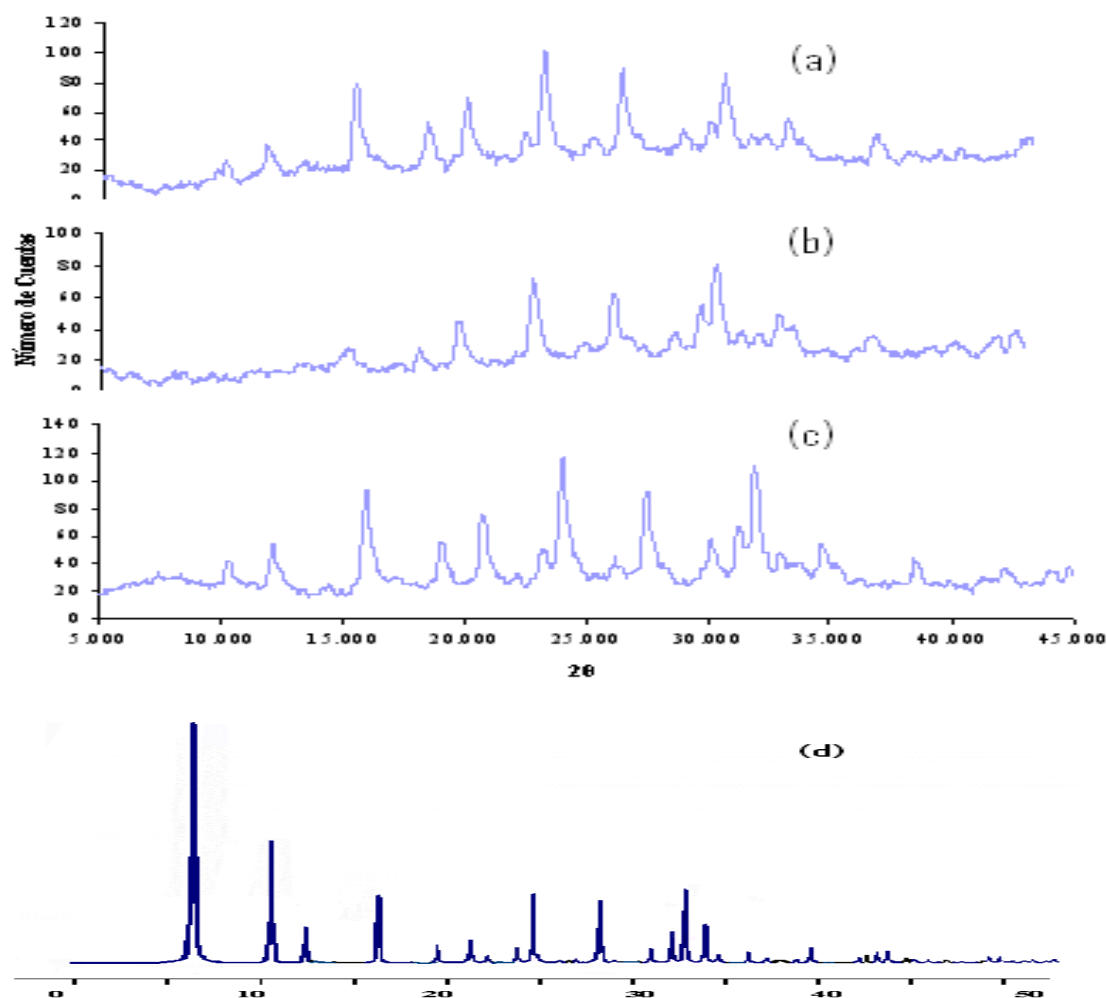
**TABLA 12.** Cristalinidad de las zeolitas H $\beta$  y desaluminadas

<b>ZEOLITA H<math>\beta</math></b>	<b>CRISTALINIDAD [%]</b>
Si/Al= 9	100
Si/Al= 13	93
Desaluminada Si/Al= 64	82

Al observar la tabla 12 se puede inferir que la zeolita H $\beta$  que presenta menor porcentaje de cristalinidad es la desaluminada con ácido clorhídrico 3 N, este tratamiento podría provocar pérdidas de la estructura cristalina de este sólido, asociadas a una destrucción de la microporosidad. Con respecto a la zeolita H $\beta$  con relación Si/Al = 13 la menor cristalinidad se atribuye a la presencia de aluminio extra estructural dentro del sistema poroso de la zeolita.

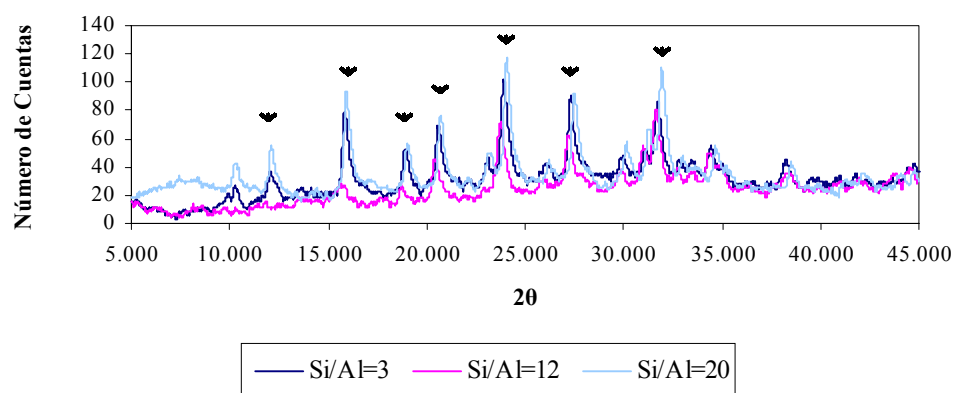
### 5.1.1.2.- Zeolita Y

En la figura 37 se presentan los difractogramas de las zeolitas Y con diferentes relaciones Si/Al, siendo comparados con su respectivo patrón de difracción. Se observa que los catalizadores estudiados conservaron su estructura cristalina.



**FIGURA 37.** Difractogramas de las zeolitas HY: (a) con relación Si/Al = 3, (b) con relación Si/Al = 12, (c) con relación Si/Al = 20 y (d) patrón teórico<sup>(39)</sup>.

La cristalinidad de estos sólidos se determinó, al igual que la sección anterior (5.1.1.1), por comparación de los diversos difractogramas obtenidos. Seleccionando 7 picos, señalados en la figura 38.



**FIGURA 38.** Comparación de los difractogramas de las zeolitas Y

Se aprecia en la figura 38 que el difractograma que presenta un mayor pronunciamiento de las líneas de difracción corresponde a la zeolita HY con relación Si/Al=20, seleccionando a este como el patrón de difracción experimental de estos sólidos. Con la ecuación (2) se determina los porcentajes de cristalinidad de cada catalizador, reportados en la tabla 13.

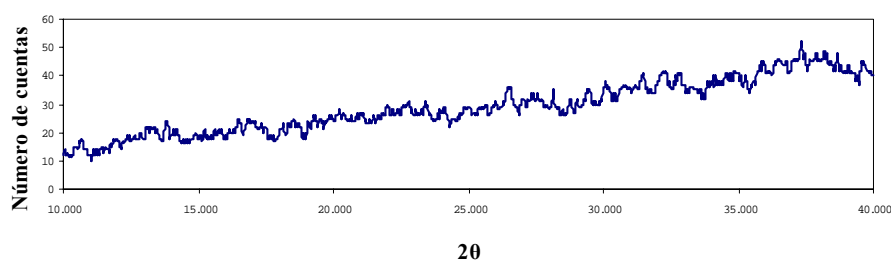
**TABLA 13.** Cristalinidad de las zeolitas HY

ZEOLITA Y	CRISTALINIDAD [%]
Si/Al= 3	86
Si/Al= 12	55
Si/Al= 20	100

En la tabla 13 se observa que la zeolita que presenta mayor cristalinidad es aquella con mayor relación Si/Al, seguida de la que presenta menor relación Si/Al para terminar con la que presenta una relación Si/Al= 12. Cabe destacar que las zeolitas HY provienen de lotes independientes, por lo tanto se compara la cristalinidad de acuerdo a los difractogramas de rayos X obtenidos. Una posible explicación de esta pérdida se atribuye al efecto de los tratamientos térmicos a la cual fue sometida, ya que es conocido que la estabilidad aumenta cuando aumenta la relación Si/Al. Con respecto a las zeolitas que fueron desaluminadas, la pérdida de su cristalinidad se podría deber tanto a los tratamientos térmicos como a los de desaluminación.

### **5.1.1.3.- Heteropoliácidos soportados sobre $\gamma$ -alúmina**

En la figura 39 se presenta el difractograma de uno de los heteropoliácidos estudiados,  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, se puede observar que el difractograma no presenta las líneas de difracción características de estos sólidos. Este comportamiento se atribuye a que el heteropoliácido fue soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, con una superficie específica de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo tanto, el heteropoliácido se encontraría muy disperso sobre la superficie de la alúmina, lo cual podría ocasionar que las partículas del heteropoliácido sean muy pequeñas, inferiores a  $10 \text{ \AA}$ . Esta técnica no aporta ninguna información para la caracterización fisicoquímica de este tipo de catalizador, por lo tanto, se recomienda utilizar otra técnica para su caracterización.



**FIGURA 39.** Diffractograma del heteropoliácido:  $H_3PW_{12}O_{40}/\gamma-Al_2O_3$

A los catalizadores no se le pudo determinar el grado de cristalinidad por dos razones: la primera por la falta de información acerca de los patrones de difracción teóricos de estos sólidos y, segundo no se obtuvieron diffractogramas que reportaran señales de líneas de difracción características de este tipo de sólido, por lo tanto, no se pudo seleccionar ningún patrón característicos, que permitiera determinar esta variable.

### 5.1.2.- Adsorción física de nitrógeno

Los análisis para la obtención del área superficial específica se realizaron en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, en el laboratorio de servicio. El equipo utilizado (ver figura 40) fue un Micromeritics Flowsorb II 2300, el cual posee un detector de conductividad térmica (TCD) y trabaja para sus cálculos con el método de un solo punto, el cual es un método simplificado de BET.



**FIGURA 40.** Equipo de análisis de áreas superficiales específicas.



## PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los sólidos estudiados fueron sometidos a un pre-tratamiento, que se basa en el calentamiento a temperatura de 300°C por un intervalo de tiempo de 2 horas. La adsorción se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido utilizando una mezcla de composición: 70% de Helio (He) y 30 % de Nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Los resultados son reportados en la tabla 14.

**TABLA 14.** Área superficial específica de los catalizadores

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EXPERIMENTAL [m <sup>2</sup> /gr]	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA TEÓRICA [m <sup>2</sup> /gr]
Zeolita HY con Si/Al= 3	545	700
Zeolita HY con Si/Al= 12	547	700
Zeolita HY con Si/Al= 20	700	700
Zeolita Hβ con Si/Al= 9	608	700
Zeolita Hβ con Si/Al= 13	596	700
Zeolita Hβ(13) desaluminada presentando luego Si/Al= 64	630	700
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	226	250
H <sub>4</sub> PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163	250
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	231	250

Al observar la tabla 14, se puede inferir que todas las zeolitas presentan una capacidad considerable para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de nitrógeno en su estructura.

Aunque aparentemente la zeolita Hβ(13) desaluminada presenta un área

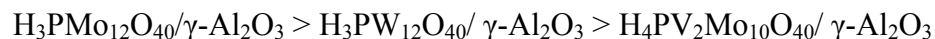
superficial específica mayor que el de la zeolita considerada como patrón, este valor se encuentra dentro del error experimental (10%).

La zeolita patrón (zeolita HY con Si/Al= 20) presenta el área superficial específica mas alta como es de esperarse, ya que esta es mayor cuando el porcentaje de cristalinidad es mayor. Seguido en la clasificación se encuentra la zeolita HY con relación Si/Al=12 y por último, la que presenta una relación Si/Al=3. El comportamiento observado en las áreas específicas de este tipo de sólidos es aquel que a medida que la cristalinidad del sólido disminuye, decrece el ASE y esto se atribuye a la pérdida de la estructura cristalina cuando los catalizadores son sometidos al tratamiento de calcinación y desaluminación.

El área superficial específica (ASE) obtenida en la zeolita H $\beta$ (13) desaluminada, se puede atribuir a la calcinación en aire seco produciendo una pérdida apreciable e irreversible de la cristalinidad. Esta pérdida se debe a un proceso de desaluminación que da lugar a la aparición de una fase no zeolítica, la cual podría ser engañosa al considerar el grado de cristalinidad del sólido. La presencia de esta fase no zeolítica puede ser observada en la base del difractograma de este sólido, ya que la misma no es plana.

Por último, se presenta el área superficial específica de los heteropoliácidos, donde se observa que estas son muy bajas al compararlas con el resto de los catalizadores. Según las referencias bibliográficas las ASE de los heteropoliácidos puros son pequeñas en el orden de 9 m<sup>2</sup>/gr aproximadamente y, el ASE de la  $\gamma$ -alúmina está entre los 100 - 250 m<sup>2</sup>/gr. Por lo tanto los valores obtenidos en este tipo de análisis son del soporte del catalizador, o sea de la  $\gamma$ -alúmina.

Al observar las áreas superficiales de estos sólidos, se tiene el siguiente orden de capacidades de adsorción:



## 5.2.- ANÁLISIS QUÍMICO

A los catalizadores utilizados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol se les determinó el contenido de silicio (Si), aluminio (Al) y sodio (Na), por medio de un análisis químico elemental. Se empleó el método de absorción atómica, obteniendo la fórmula de celda unitaria de cada sólido, así como también la relación Si/Al total.

Los análisis químicos fueron realizados en el Centro de Química Analítica, división de servicio de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias. El equipo utilizado fue un espectrómetro de absorción atómica con llama (ver figura 41), Marca GBC, modelo Avanta.



**FIGURA 41.** Equipo de absorción atómica con llama.

En la tabla 15, se muestran los resultados del análisis químico de las zeolitas utilizadas como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

TABLA 15. Características de las zeolitas

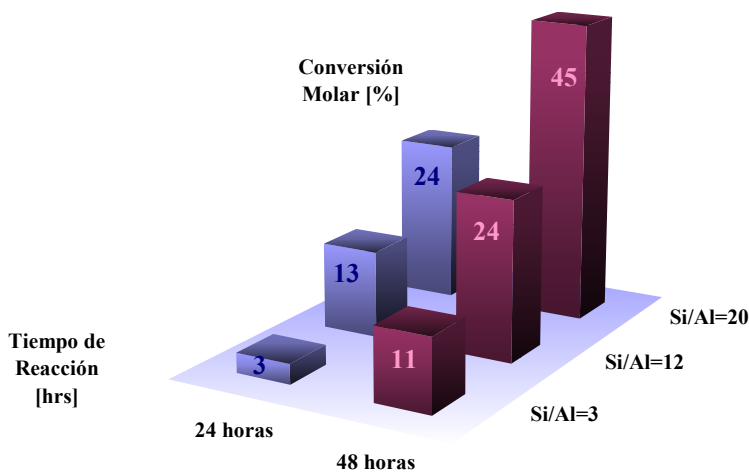
CATALIZADOR	RELACIÓN Si/Al	FÓRMULA
Zeolita HY	3	$H_{48}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{144}]$
Zeolita HY	12	$H_{15}[(AlO_2)_{15}(SiO_2)_{180}]$
Zeolita HY	20	$H_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{180}]$
Zeolita H $\beta$	9	$H_{19}[(AlO_2)_{19}(SiO_2)_{171}]$
Zeolita H $\beta$	13	$H_{14}[(AlO_2)_{14}(SiO_2)_{182}]$
Zeolita H $\beta$ desaluminada	64	$H_3[(AlO_2)_3(SiO_2)_{192}]$

### 5.3.- COMPORTAMIENTO DE DIVERSOS CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN: Zeolita Y, Zeolita $\beta$ y Heteropoliácidos

Se presenta en esta sección el comportamiento de los diferentes catalizadores empleados en la reacción de esterificación. Este comportamiento es analizado a partir de gráficas que representan la conversión de ácido benzoico en función del tiempo de reacción para cada sólido.

### 5.3.1.- Zeolita HY

En la figura 42 se muestra el comportamiento de la conversión total a las 24 y 48 horas de reacción para las zeolitas Y con diferentes relaciones Si/Al. Se puede observar que la zeolita con mayor relación Si/Al presenta una mayor conversión del ácido benzoico. Este comportamiento se puede atribuir a una mayor fuerza ácida de los sitios ácidos Brønsted de esta zeolita. Para verificar tal afirmación se procedió a calcular la velocidad de transformación por sitio ácido, observándose que la zeolita HY con relación Si/Al= 20 presenta una velocidad de transformación de 1,63 veces mayor que la velocidad de conversión de la zeolita HY con Si/Al= 12 y, de 34,01 veces mayor que la velocidad de la zeolita HY con Si/Al= 3 para un tiempo de reacción de 24 horas. Con respecto a las 48 horas de reacción se tiene que la zeolita HY con Si/Al= 20 presenta una velocidad de conversión a razón de 1,66 veces mayor que la velocidad de conversión de la zeolita HY con Si/Al= 12 y, de 17,38 veces mayor que la velocidad de transformación de la zeolita Y con Si/Al= 3.



**FIGURA 42.** Estudio de la conversión vs. tiempo de reacción en zeolitas Y con diferentes relaciones Si/Al.

En las tres muestras de reacción de esterificación se obtuvo benzoato de metilo como único producto. Esta ventaja en la selectividad esta dada para condiciones en fase líquida y para temperaturas de reacción relativamente bajas (60°C). Las actividades catalíticas entre los catalizadores alcanzadas están en el orden de  $[0,98 - 14,79] \cdot 10^{-3}$  moles/gr\*h, las cuales aumentan al transcurrir el tiempo de reacción, y al aumentar también la relación Si/Al.

**TABLA 16.** Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 20

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica* [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
Catalizador HY Si/Al=20	24 hrs	39,50	24	7,89	5,32	30,95
	48 hrs	74,07	45	14,79		29,02

\* ver apéndice 4.

Las conversiones son considerablemente altas (45 %) para este tipo de zeolitas (ver tablas 16, 17 y 18) este comportamiento se podría atribuir a una mayor fuerza de los sitios ácidos que presenta esta zeolita en comparación con las zeolitas HY con relación Si/Al= 3 y 12, respectivamente.

En la tabla 17 se puede observar que tanto la actividad catalítica como la velocidad de conversión por sitio ácido (ver apéndice 3) incrementan a medida que transcurre el tiempo de reacción, indicando que aun después de cumplirse las 48 horas de reacción se podrían obtener conversiones mayores al 11 %, ya que no se alcanzado el tiempo óptimo en donde el catalizador comience a desactivarse.

**TABLA 17.** Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 3

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
Catalizador HY Si/Al=3	24 hrs	4,94	3	0,98	22,59	0,91
	48 hrs	18,10	11	3,58		1,67

**TABLA N° 18.** Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 12

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>4</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
Catalizador HY Si/Al=12	24 hrs	21,33	13	4,25	4,69	18,95
	48 hrs	39,37	24	7,84		17,50

Con respecto a la actividad catalítica por sitio ácido, se presenta la siguiente secuencia de eficiencia, considerando el comportamiento de los catalizadores en la reacción:

$$HY(20) > HY(12) > HY(3)$$

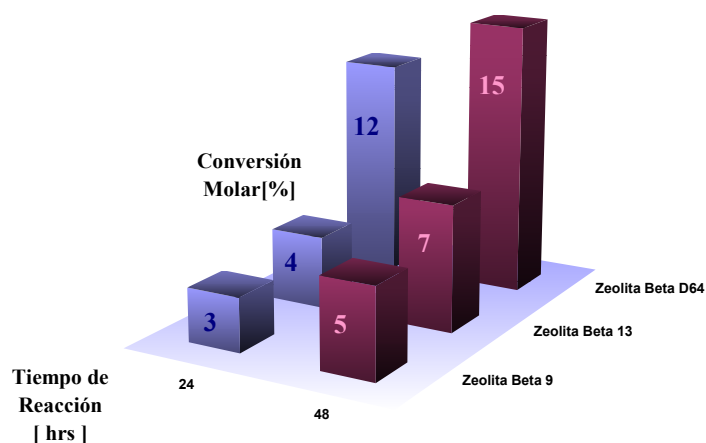
ya que la reacción de esterificación requiere de sitios ácidos fuertes que sean capaces de protonar al grupo carbonilo del ácido benzoico. Y esta condición se la ofrece la zeolita con relación Si/Al más alta.

Se puede concluir que la zeolita HY fue un catalizador eficiente para la síntesis de benzoato de metilo. Puede considerarse en posteriores estudios trabajar

con este tipo de zeolitas pero con relaciones Si/Al altas, ya que proporcionan conversiones altas.

### 5.3.2.- Zeolita $\beta$

Al observar la figura 43 se puede inferir que las conversiones alcanzadas por este tipo de zeolita son bajas para ambos tiempos de reacción. Además las actividades catalíticas obtenidas para estas tres muestra están en el orden de  $[1,06 - 4,93] \cdot 10^{-3}$  moles/gr\*h (ver tablas 19, 20 y 21). Este comportamiento se atribuye a la presencia de aluminio extra estructural dentro de los canales de las zeolitas, obstaculizando la difusión de los reactivos a los centros activos para llevar a cabo la reacción de esterificación, lo cual se evidencia en la capacidad de adsorción que estas presentan al observar las ASE de estos catalizadores, las mismas son muy cercanas al valor teórico.



**FIGURA 43.** Estudio de la conversión vs. tiempo de reacción en zeolitas H $\beta$  desaluminadas y sin desaluminar.

Las conversiones alcanzadas para las zeolitas protónicas son muy parecidas, se observa un incremento de las actividades catalítica entre los tiempos de



reacción alcanzando conversiones mayores que con la zeolita H $\beta$  con Si/Al= 9 y H $\beta$  con Si/Al= 13 bajo las condiciones anteriormente especificadas de 5 y 7 respectivamente (ver Tabla 19 y 20). Para verificar este comportamiento se determinaron las velocidades de transformación por sitio ácido de las zeolitas H $\beta$  indican que la diferencia en eficiencia entre un catalizador y otro, siendo este:

La zeolita H $\beta$ (13) desaluminada obteniendo luego del tratamiento una relación Si/Al= 64 tiene una velocidad de transformación del ácido benzoico a benzoato de metilo de 27,05 y 14,73 veces mayor que la zeolita H $\beta$  con Si/Al= 9 y 13 respectivamente, en un intervalo de tiempo de reacción de 24 horas. La velocidad de conversión de este tipo de sólido para las 48 horas de reacción es menor. Donde la zeolita H $\beta$  desaluminada con Si/Al= 64 presenta una velocidad de transformación de 20,33 veces mayor que la zeolita H $\beta$  con Si/Al= 9 y de 10,51 veces mayor que la zeolita H $\beta$  con Si/Al= 13.

Por lo tanto, la mejor actividad catalítica de estas zeolitas la obtiene aquella que presente mayor sitio de fuerza ácida, es decir, mayor relación Si/Al.

**TABLA 19.** Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$  con relación Si/Al= 9

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
Zeolita H $\beta$ Si/Al= 9	24 hrs	4,95	3	1,06	10,22	2,02
	48 hrs	8,25	5	1,77		1,68

Al comparar el comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$  con Si/Al= 13

**PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

desaluminada y sin desaluminar, se obtiene que a mayor fuerza ácida se aumenta la eficiencia del catalizador en la reacción de esterificación alcanzando conversiones mayores (ver tabla 20 y 21). Adicionalmente, las conversiones mayores alcanzadas en la zeolita H $\beta$  desaluminada se debe al tratamiento químico con HCl al que fue sometida, removiendo y eliminando la existencia de cualquier material extra estructural presente en ella, facilitando de esta forma la difusión de los reactivos a los centros activos del sólido.

**TABLA 20.** Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$  con relación Si/Al= 13

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
Zeolita H $\beta$ Si/Al= 13	24 hrs	6,57	4	1,31	7,37	3,71
	48 hrs	11,50	7	2,29		3,25

El orden de eficiencia para las zeolitas H $\beta$  desaluminadas y sin desaluminar en la reacción de esterificación es el siguiente:

Zeolita H $\beta$ (13) desaluminada > Zeolita H $\beta$ 13 > Zeolita H $\beta$ 9

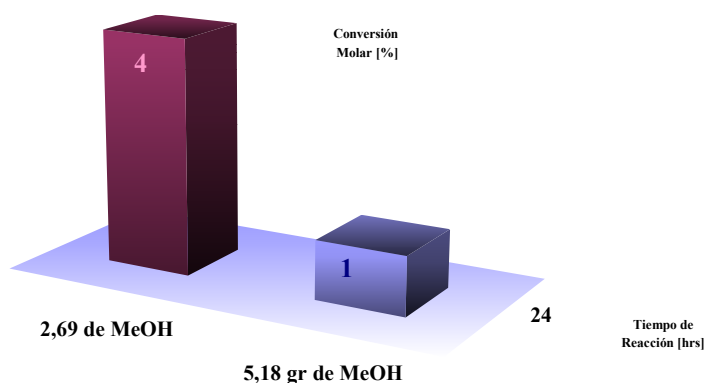
**TABLA 21.** Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$ (13) desaluminada.

Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Benzoato de Metilo*10 <sup>4</sup>	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>	Sitios Ácidos [moles]*10 <sup>2</sup>	Velocidad de conversión por sitio [hr <sup>-1</sup> ]*10 <sup>4</sup>
-------------	--------------------	---	----------------------	--	---------------------------------------	---

Zeolita H $\beta$ (13) desaluminada	24 hrs	19,72	12	3,94	1,50	54,64
	48 hrs	24,65	15	4,93		34,15

### 5.3.3.- Heteropoliácidos soportados en $\gamma$ -alúmina

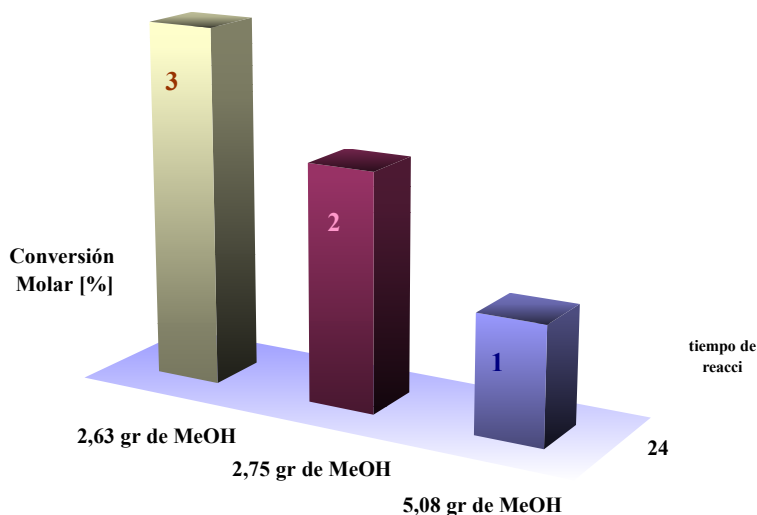
En la figura 44 se presenta el efecto de la cantidad de alcohol sobre la conversión del ácido benzoico. A menores cantidades de metanol utilizado se alcanza mayores porcentajes de conversión. El mismo comportamiento surge al utilizar otro tipo de heteropoliácido (ver figura 45). Este comportamiento podría atribuirse a que estos heteropoliácidos se diluyen fácilmente en metanol, en efecto cuando se emplean cantidades mayores de alcohol se reduce el efecto de la acidez de los heteropoliácidos en la transformación del ácido.



**FIGURA 44.** Efecto de la cantidad de alcohol sobre la conversión en los  $H_4PV_2Mo_{10}O_{40} / \gamma-Al_2O_3$ .

En las figuras 44 y 45, se puede observar que las conversiones alcanzadas no son altas en tiempos cortos de reacción (24 hrs). La conversión más alta con estos dos tipos de heteropoliácidos es de 4%. Este comportamiento puede atribuirse a las

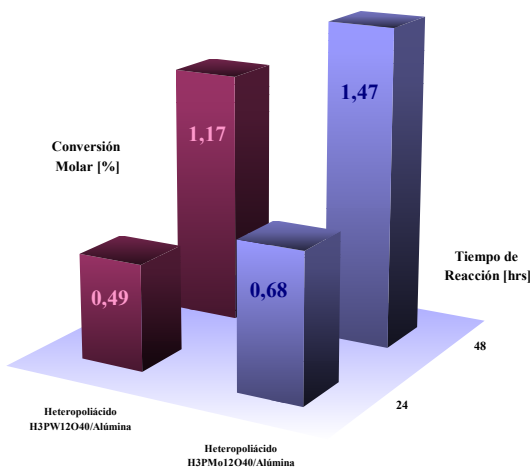
pocas partículas de heteropoliácidos presente cuando este se soporta sobre  $\gamma$ -alúmina.



**FIGURA 45.** Efecto de la cantidad de alcohol sobre la conversión en los  $\text{H}_3\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 46 se observa poca actividad catalítica, alcanzando conversiones bajas, esto podría atribuirse a la baja relación que se uso para soportar a los heteropoliácidos sobre  $\gamma$ -alúmina, siendo esta 10% de  $\gamma$ -alúmina por gramo de catalizador, es decir, para una muestra donde se usa 0,5 gr. de catalizador la cantidad de heteropoliácido empleado es de 0,05 gr.

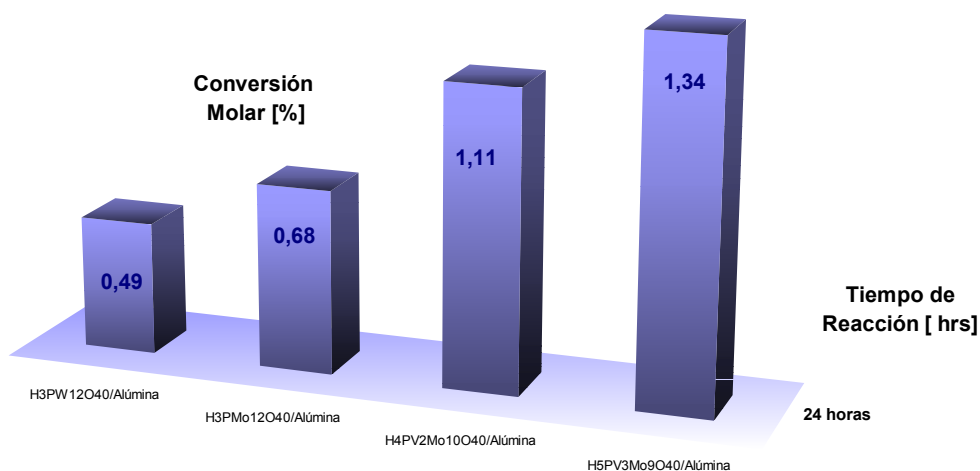
La diferencia entre los porcentajes de conversión obtenidos por ambos catalizadores se atribuye a la acidez de estos, la cual varía por el tipo de anión que presenta.



**FIGURA 46.** Comportamiento de la conversión vs. tiempo de reacción para diferentes heteropoliácidos.

Al comparar las conversiones obtenidas de todos los heteropoliácidos (ver figura 47) se observa que los porcentajes de conversión son mayores cuando la acidez de estos sólidos es mayor. La mayor acidez se obtiene cuando se varía el anión que conforma la estructura del heteropoliácido, y cuando presenta más de un anión.

Se obtienen actividades catalíticas muy bajas. Cuando se trabaja con heteropoliácido puro se obtienen actividades más altas y por lo tanto, mayores conversiones (ver tabla 22).



**FIGURA 47.** Comportamiento de la conversión en función del tipo de heteropoliácido

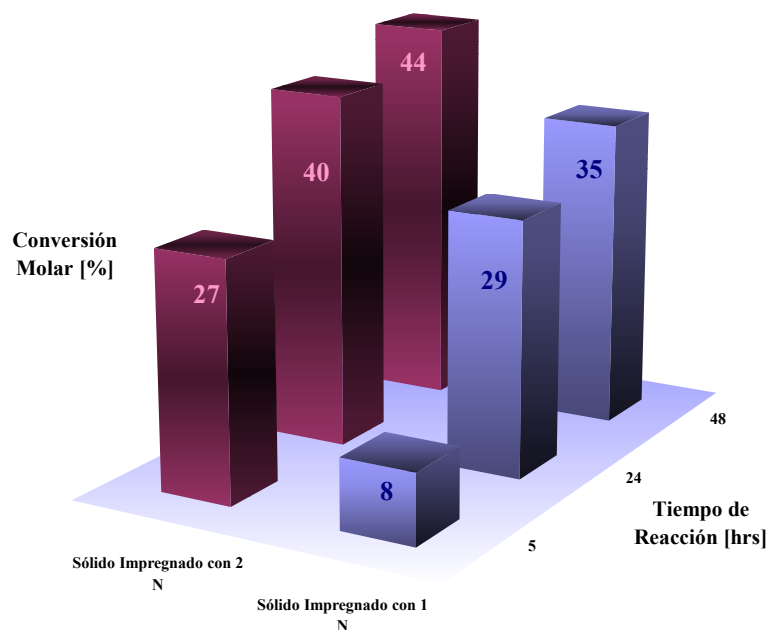
Al analizar la tabla 22 se puede observar que al utilizar un heteropoliácido puro se obtienen conversiones mayores en comparación al heteropoliácido soportado sobre  $\gamma$ -alúmina. La desventaja del heteropoliácido puro es que promueve la catálisis homogénea resultado que no se toma en cuenta en esta investigación, ya que se quiere trabajar en catálisis heterogéneas por las ventajas que esta ofrece.

**TABLA 22.** Comportamiento catalítico de los heteropoliácidos soportados sobre  $\gamma$ -alúmina y puro.

Catalizador	Tiempo de Reacción [horas]	Moles de Ácido Benzoico	Conversión molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>4</sup>
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	0,01695	0,49	0,16
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,01643	0,68	0,20
H <sub>4</sub> PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,01672	1,11	0,36
H <sub>5</sub> PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> O <sub>40</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,01663	1,34	0,44
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (Puro)		0,01647	46,3	15,16

#### 5.3.4.- Zeolita Y con relación Si/Al= 3 impregnada con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (1N y 2N)

Al llevar a cabo la reacción de esterificación sobre este tipo de zeolitas impregnadas se observó actividad catalítica en los tres tipos de muestras representadas en la figura 48, el comportamiento mostrado fue aquel que a medida que incrementa el tiempo de reacción, aumenta la transformación del ácido benzoico a benzoato de metilo. Esta actividad presenta un comportamiento directo a la conversión, es decir, a medida que aumenta la conversión, la actividad aumenta (ver tabla 23).



**FIGURA 48.** Evolución de la conversión total vs. tiempo de reacción para los sólidos impregnados con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones.

Las zeolitas impregnadas con diferentes concentraciones del ácido sulfúrico muestran grandes diferencias particulares en tiempos cortos de reacción, en el tiempo de 24 minutos (ver tablas 23 y 24) la conversión aumenta de 27% - 40% para el mejor catalizador y, de 8% - 29% para el menos eficiente. Para tiempos de reacción mayores los efectos de los catalizadores son menos notables, es decir, se obtiene actividad catalítica, y las variaciones aumentan dentro de una conversión de reactivos de 40%-44% y 29%-35% respectivamente. La secuencia de la eficiencia entre estos catalizadores sería la siguiente:

Zeolita Y impregnada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2 N > Zeolita Y impregnada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1 N



**PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

**TABLA 23.** Comportamiento catalítico de la zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 2 N.

<b>Catalizador</b>	<b>Tiempo de Reacción</b>	<b>Moles de Ácido Benzoico</b>	<b>Conversión molar [%]</b>	<b>Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10<sup>3</sup></b>
Zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 2 N.	5 hrs	0,01654	27	8,93
	24 hrs		40	13,23
	48 hrs		44	14,55

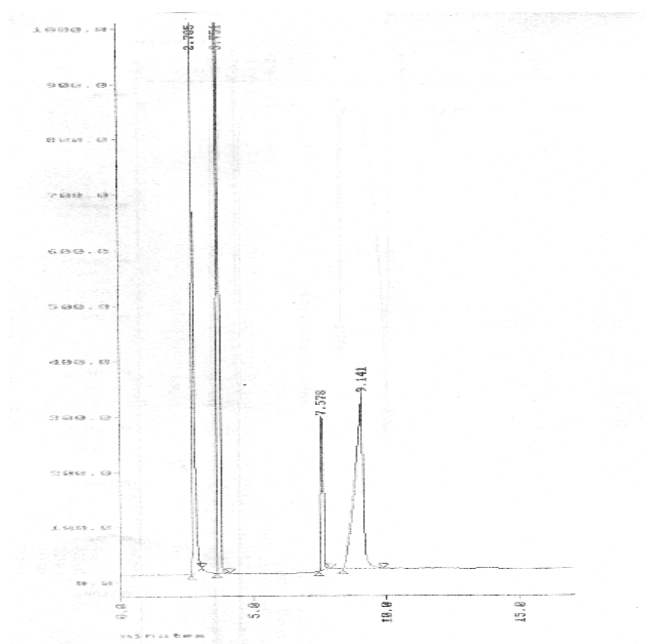
En la tabla 23 se aprecia que las diferencias entre las actividades del catalizador a partir de las 24 horas de reacción son mas significativas que al comienzo del proceso. La cual aumenta a medida que transcurre el tiempo de reacción indicando una mayor producción de benzoato de metilo.

**TABLA 24.** Comportamiento catalítico de la zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 1 N.

<b>Catalizador</b>	<b>Tiempo de Reacción</b>	<b>Moles de Ácido Benzoico</b>	<b>Conversión molar [%]</b>	<b>Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10<sup>3</sup></b>
Zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 1 N.	5 hrs	0,03276	8	5,24
	24 hrs		29	19,00
	48 hrs		35	22,94

Al observar las tablas 23 y 24 conjuntamente con la figura 48, se puede inferir que el porcentaje de acidez (se mide en este caso a través de las concentraciones del ácido sulfúrico) de las muestras está en directa relación con la eficiencia que pueda tener el catalizador en este tipo de reacción, ya que esta se favorece cuando se trabaja en medio ácido.

Estos tipos de catalizadores son altamente selectivos, ya que al realizar los análisis cromatográficos se observa en la figura 49, solamente las señales de los compuestos de la reacción (ver Metodología, figura 31), tanto reactivos como productos, no se observa señal alguna de otro tipo de compuesto presente en la mezcla.



**FIGURA 49.** Estilo de cromatograma obtenido en todas las reacciones realizadas.

Se puede inferir, considerando el comportamiento de estos catalizadores, que

pueden ser utilizados para la obtención de benzoato de metilo, sugerido por las siguientes características:

 Conversiones considerablemente altas ( $\cong 44\%$ ).

 Selectividad de 100%.

Aunque se debe verificar el mecanismo de catálisis que promueven en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

#### **5.4.- TIPO DE CATÁLISIS QUE SE LLEVA A CABO AL UTILIZAR SÓLIDOS IMPREGNADOS CON ÁCIDO SULFÚRICO**

La evaluación propone verificar la liberación del ácido sulfúrico del catalizador durante el curso de la reacción de esterificación, para proponer la exclusión de un mecanismo de catálisis homogénea.

Al observar la tabla 25 se puede visualizar que existe actividad catalítica considerable en la mezcla de reacción, por ende, se tiene que a medida que aumenta el tiempo de reacción incrementa la conversión del ácido benzoico. En la figura 50 se tiene que el comportamiento de la muestra de reacción obtenida a partir de la zeolita impregnada con 1 N de ácido sulfúrico y el filtrado con ácido sulfúrico perdido del catalizador, son similares. Las diferencias entre estas muestras están en el orden de 12, 5 %, lo cual se podría inferir que el tipo de catálisis que se lleva a cabo al emplear estos catalizadores es homogénea. Este resultado obtenido no es lo que se quiere en este estudio, ya que se desea separarlos fácilmente, evitar contaminación y corrosión, catalizadores que puedan recuperarse, etc...

Adicionalmente al comparar el comportamiento de la zeolita HY con Si/Al=3 con la zeolita HY con Si/Al=3 impregnada con ácido sulfúrico 1 N, se puede inferir que se alcanza mayor actividad catalítica cuando es impregnada, esto puede deberse a

la posible pérdida del ácido sulfúrico del catalizador, contribuyendo este ácido mineral a que se lleve a cabo la reacción de esterificación. Pero si se compara el comportamiento del sólido impregnado con ácido sulfúrico 1 N con el filtrado obtenido de la reacción cuando se usó el sólido impregnado con ácido sulfúrico 1N, se tiene que las conversiones alcanzadas son muy cercanas siendo menores las presentadas por el filtrado, en consecuencia, la zeolita HY con Si/Al= 3 si ejerce una contribución en la transformación del ácido benzoico a benzoato de metilo. Esta contribución es mínima considerando entonces que el tipo de catálisis que se promueve es homogéneo, ya que la mayor contribución a la reacción la origina el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presente en el catalizador.

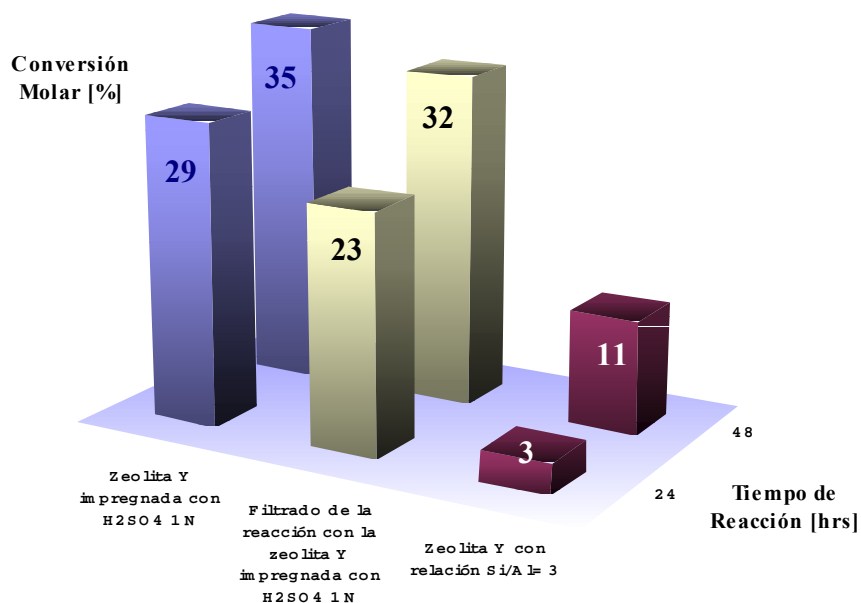


FIGURA 50. Estudio del mecanismo de catálisis empleando zeolita Y.

Estos resultados permiten señalar que existe la pérdida casi total del ácido sulfúrico impregnado en el catalizador, en consecuencia el sólido como tal ejerce un efecto mínimo en la reacción de esterificación.

**TABLA 25.** Comportamiento catalítico de la mezcla líquida con ácido sulfúrico 1 N perdido de la zeolita Y impregnada.

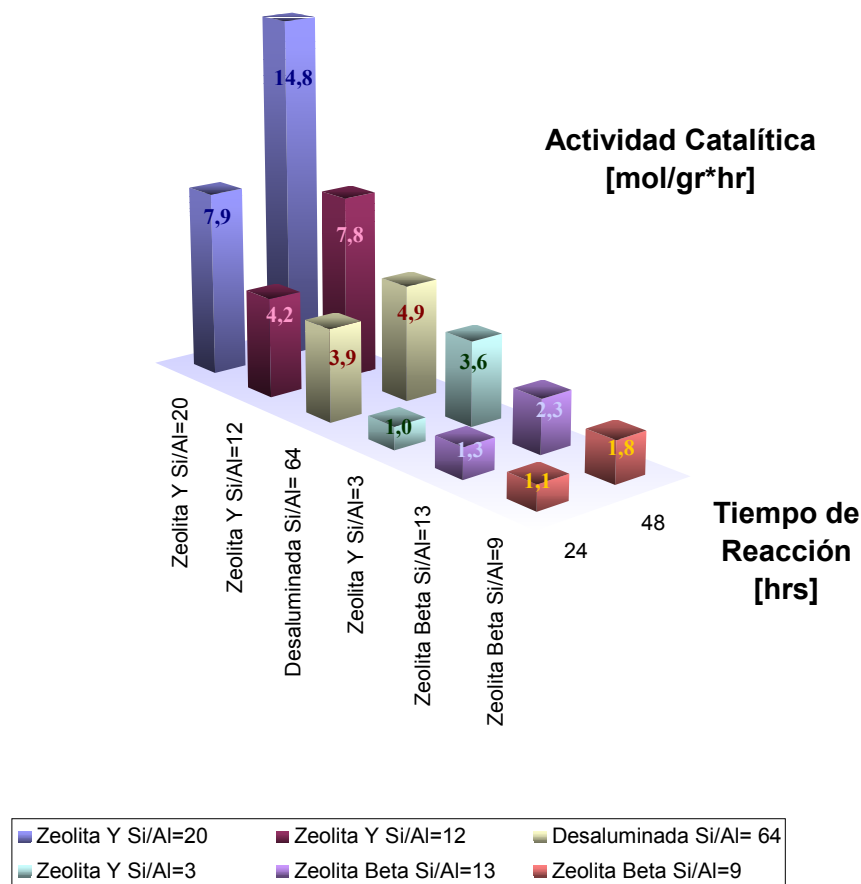
Catalizador	Tiempo de Reacción	Moles de Ácido Benzoico	Conversión Molar [%]	Actividad Catalítica [mol/gr*hr]*10 <sup>3</sup>
Filtrado con ácido sulfúrico 1N perdido de la zeolita Y impregnada.	5 hrs	0,01641	9	2,94
	24 hrs		23	7,51
	48 hrs		32	10,45

### 5.5.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS EMPLEADOS

Al observar la figura 51 se puede realizar la comparación de la actividad catalítica de todos los catalizadores sólidos utilizados en esta investigación, exceptuando a los heteropoliácidos soportados sobre  $\gamma$ -alúmina. El catalizador la zeolita HY con Si/Al=20.

En base a la figura 51 se puede establecer un orden de eficiencia de los catalizadores sólidos en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, el cual es el siguiente:

Zeolita HY Si/Al= 20 > Zeolita HY Si/Al=12 > Zeolita H $\beta$ (13) desaluminada >  
 Zeolita HY Si/Al=3 > Zeolita H $\beta$  Si/Al=13 > Zeolita H $\beta$  Si/Al=9.



**FIGURA 51.** Actividad Catalítica de los catalizadores sólidos ácidos considerados en esta investigación.

Se puede inferir que para que la reacción se lleve a cabo eficientemente necesita sitios ácidos fuertes, en efecto, la reacción de esterificación puede ser catalizada por zeolitas HY con alta relación Si/Al para obtener conversiones mayores y sustituir al ácido sulfúrico en esta reacción.

Al considerar la ejecución de los catalizadores, se obtiene que todas las muestras promovieron la reacción de esterificación, pero solamente la zeolita HY con Si/AL= 20 logró alcanzar conversión alta en el orden de (45%), aunado a que todos

los sólidos en su ejecución presentaron:

- Selectividad de 100 %
- Ausencia de productos secundarios
- Cortos tiempos de reacción
- Son catalizadores fáciles de separar, manejar y evaluar.

En conclusión, el porcentaje de acidez de las muestras está en directa relación con la eficiencia del catalizador y de la reacción.