

#### 4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este segmento se realizó una descripción detallada de todos los pasos empleados en el montaje de los equipos, análisis de los reactivos y productos y, puesta en marcha de la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol.

##### 4.1.- CATALIZADORES

En la tabla 10 se muestran los catalizadores utilizados en las pruebas experimentales de la reacción de esterificación con ácido benzoico y metanol.

**TABLA 10.** Diversos tipos de catalizadores.

CATALIZADORES
Zeolita Y Si/Al=3 Impregnado con ácido sulfúrico 1 N
Zeolita Y Si/Al=3 Impregnado con ácido sulfúrico 2 N
Heteropoliácido $H_4PV_2Mo_{10}O_{40}$ Alúmina
Heteropoliácido $H_5PV_3Mo_9O_{40}$ Alúmina
Heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ Alúmina
Heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ Alúmina
Zeolita HY Si/Al = 20
Zeolita HY Si/Al = 12
Zeolita HY Si/Al = 3
Zeolita H $\beta$ Si/Al= 9
Zeolita H $\beta$ Si/Al= 13
Zeolita H $\beta$ (13)* desaluminada (3N de HCl)

\* indica la relación Si/Al de la zeolita antes de desaluminar

#### 4.2.- REACTIVOS

Los reactivos empleados para la reacción de esterificación así como sus propiedades se muestran en la tabla 11.

**TABLA 11.** Reactivos empleados en la reacción de esterificación.

COMPUESTO	FORMULA	PESO MOLECULAR	DENSIDAD ESPECÍFICA	T <sub>F</sub> [°C]	T <sub>eb</sub> [°C]
Ácido Benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	122.12	1.265915	122.4	249.2
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.79142	-97.6	64.6
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.14	0.86692	-94.9	110.6

#### 4.3.- DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA Hβ(13)

La desaluminación de esta zeolita se realizó a través de un tratamiento químico con una solución de ácido clorhídrico 3 N, a una temperatura de 95 °C durante tres horas, manteniendo una agitación constante y empleando una relación ácido/ zeolita de 10 ml/gr. Alcanzado dicho tiempo se dejó en agitación constante hasta temperatura ambiente. El sistema empleado se muestra en la figura 25.



**FIGURA 25.** Equipo utilizado en el tratamiento químico

Concluido el tratamiento con el HCl, la muestra se filtró al vacío y se lavó con agua destilada caliente hasta lograr la eliminación total de los cloruros. La eliminación de los cloruros se comprobó añadiendo unas gotas de  $\text{AgNO}_3$  a la solución resultante del filtrado (si se observa un precipitado color blanco, es decir, existencia de cloruros, se procede a continuar con el lavado para terminar la extracción). Para finalizar, el sólido obtenido se sometió a un plan de calcinación descrito posteriormente.

#### 4.4.- SOPORTE DE LOS HETEROPOLIÁCIDOS

El soporte de los heteropoliácidos se realizó por la técnica de mezclado mecánico soportado sobre  $\gamma$ -alúmina. Se consideró una relación heteropoliácido/  $\gamma$ -alúmina de 1/10.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- La cantidad de heteropoliácido considerado se diluyó en agua destilada, empleando una relación heteropoliácido/ agua destilada de 1 gr/ 10 ml.
- Finalizada la dilución se agregó la cantidad de  $\gamma$ -alúmina, removiendo hasta que se observara una pasta.
- La pasta obtenido se dejó a temperatura ambiente por 24 horas, para someterla luego a posteriores tratamientos de calcinación.

La relación heteropoliácido/  $\gamma$ -alúmina se estableció considerando la cantidad disponible del heteropoliácido.

#### 4.5.- CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En esta sección se describe de forma detalla el procedimiento seguido para la calcinación de diversos catalizadores sólidos ácidos. El equipo empleado en la calcinación de estos sólidos fue una mufla de tres rampas de calentamiento (ver figura 26).



FIGURA 26. Mufla de calcinación de los diversos catalizadores sólidos ácidos.

#### 4.5.1.- Calcinación de los Heteropoliácidos

La calcinación se llevo a cabo bajo un flujo de aire seco, incrementando la temperatura a razón de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los  $120^{\circ}\text{C}$ , la cual se mantuvo durante 6 horas, luego se incremento la temperatura a  $320^{\circ}\text{C}$ , preservándola durante un periodo de 6 horas, para luego calentar hasta  $520^{\circ}\text{C}$ , conservando la temperatura aproximadamente por un tiempo de 14 horas, donde finalmente se llevo a temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$ , como se muestra en la figura 27.

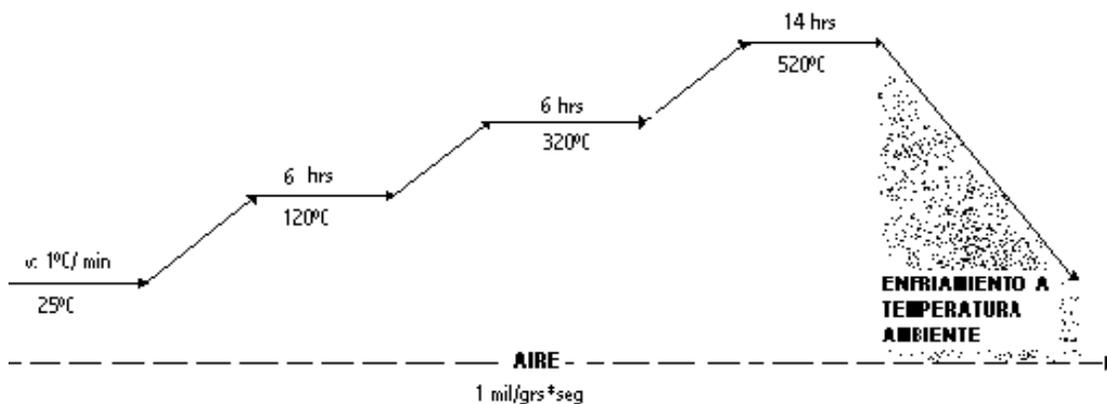


FIGURA 27. Plan de calcinación de los Heteropoliácidos

#### 4.5.2.- Calcinación de las zeolitas HY

En la figura 28 se ilustra el procedimiento que se empleó para la calcinación del catalizador, donde se calcinaron las zeolitas HY desde una temperatura ambiente a una temperatura de 120°C. La velocidad de calentamiento fue de 1°C/min, al alcanzar la temperatura deseada se mantuvo por un intervalo de 3hrs. Transcurrido este tiempo se incrementó la temperatura hasta 220 °C con la misma velocidad de calentamiento. Al obtener la temperatura de 220°C se conservó por 6 hrs. Desde esta última temperatura se llevó a 500°C por un tiempo de 24 horas, finalmente se enfrió a 25°C.

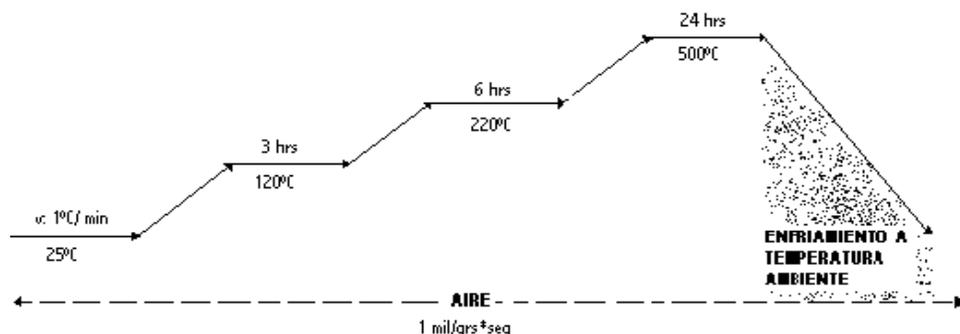


FIGURA 28. Plan de calcinación de las zeolitas HY.

#### 4.5.3.- Calcinación de las zeolitas Hβ.

Se calcinaron las zeolitas partiendo de un plan preestablecido. Trabajando con aire seco y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min se secaron a 120°C durante 1 hora, para luego deshidratar a una temperatura de 250 °C por un periodo de 1 hora. No obstante, estas se calcinaron a 520°C por un tiempo de 14 horas, posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente como se observa en la figura 29.

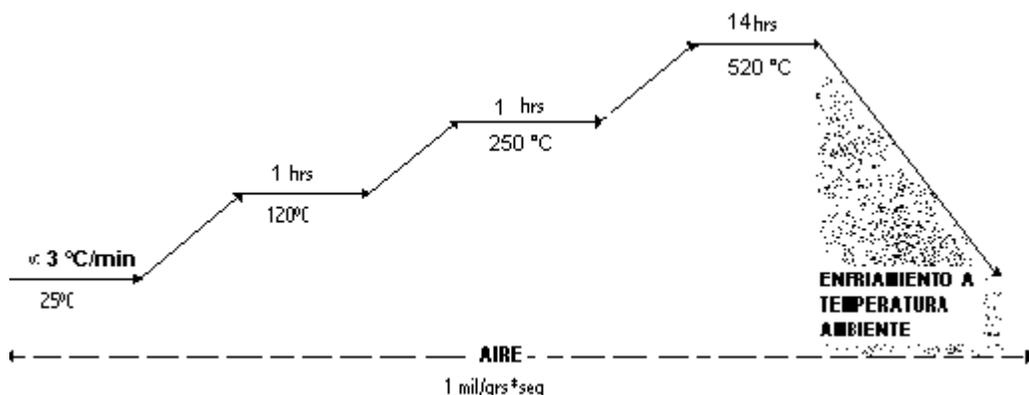


FIGURA 29.- Plan de Calcinación de las zeolitas Hβ.

#### 4.6.- REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

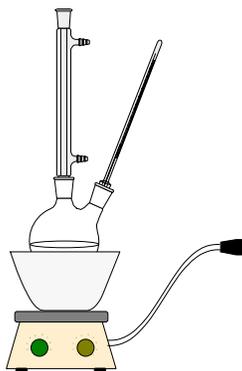
La reacción se efectuó en fase líquida y a presión atmosférica bajo agitación continua en un reactor por carga conectado a un sistema de reflujo (Ver figura 30). Esta reacción de esterificación empleó como reactivos ácido benzoico y metanol, adicionalmente se requirió de un catalizador y pequeñas cantidades de tolueno. Se emplearon diversos catalizadores para estudiar el grado de desarrollo de la reacción, así como también se estudió este tipo de reacción a diferentes tiempos.



FIGURA 30. Sistema de Reacción.

El procedimiento que se llevó a cabo en el montaje del sistema de reacción y análisis de los componentes, tantos reactivos como productos, que forman la reacción fueron:

1. Se trabajó con las siguientes cantidades para todas las pruebas experimentales:  
Masa  $\text{Ácido Benzoico}$ : 2.00 gr                      Masa  $\text{Catalizador}$ : 0.5 gr.  
V  $\text{Tolueno}$ : 1ml.    Masa  $\text{Metanol}$ : 5.00 gr.
2. Se procedió a pesar en una balanza eléctrica las cantidades antes mencionada de los reactivos, el estándar interno y el catalizador, los cuales fueron vertidos en un reactor por carga en el siguiente orden: ácido benzoico, catalizador, metanol, tolueno y una cápsula de agitación, ya que se consideró el grado de volatilidad de los dos últimos compuestos. Es por esto que este paso se realizó de forma rápida para impedir la evaporización de los compuestos volátiles.
3. Una vez ingresada la muestra a reaccionar en el reactor por cargas se procedió al montaje del sistema de reacción (ver figura 31); es decir, por una de las bocas del reactor se insertó el sistema de refrigeración y, por la boca restante se colocó un termómetro. Cuidando de que no haya fugas de ningún reactivo o estándar interno de la muestra de reacción (metanol o tolueno), y para evitarlo se agregó grasa de vacío en las bocas del reactor.



**FIGURA 31.** Montaje del sistema de reacción.

4. Luego se ajustó el soporte universal de tal forma que el reactor por carga quede una  $\frac{3}{4}$  partes dentro del sistema de calentamiento. Se encendió la plancha de calentamiento y el sistema de agitación.
5. La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción fue de 60°C, así como también utilizó un medio de refrigeración el cual trabajó a una temperatura de 8°C.
6. Se colocó una chaqueta para asegurar que el sistema opere adiabáticamente, es decir, no hayan pérdidas de calor. Esta chaqueta está formada por fibra de vidrio y por una placa de cartón, la cual se colocó en la parte superior del reactor por carga.
7. Se verificó que la reacción alcanzara las condiciones establecidas en un tiempo de 30 min para asegurar que las condiciones se mantuvieron estables.
8. Los tiempos de reacción fueron: 5 hr, 24 hr y 48 hr.
9. Para cada intervalo de tiempo se tomaron alícuotas que posteriormente fueron analizadas en un cromatógrafo de gases.

### 4.7.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Los productos de la reacción de esterificación fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo AutoSystem XL (ver figura 34), el cual emplea una columna capilar de sílice fundida marca Chrompack modelo CP-Sil-5 CB (long. 50 m, DI 0.32 mm, película 1.2  $\mu\text{m}$ ).

Las condiciones de análisis del cromatógrafo fueron las siguientes:

-  Temperatura del Inyector: 299°C.
-  Programa de temperatura del horno: Inicialmente se tuvo una temperatura de 100°C, incrementándose luego a una velocidad constante de 20°C/min hasta alcanzar

una temperatura de 300°C , en donde permaneció por espacio de 2 minutos.

- 🖨️ Temperatura del Detector: 300°C.
- 🖨️ Presión de la columna capilar: 15 psi.



**FIGURA 32.** Cromatógrafo de gases

#### **4.8.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO**

El análisis de los productos de la reacción de esterificación se realizaron mediante la técnica de cromatografía de gases, la cual consiste en separar los compuestos de las mezclas, que son arrastrados por un gas, normalmente nitrógeno, para quemarse 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 (ver figura 35). 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.

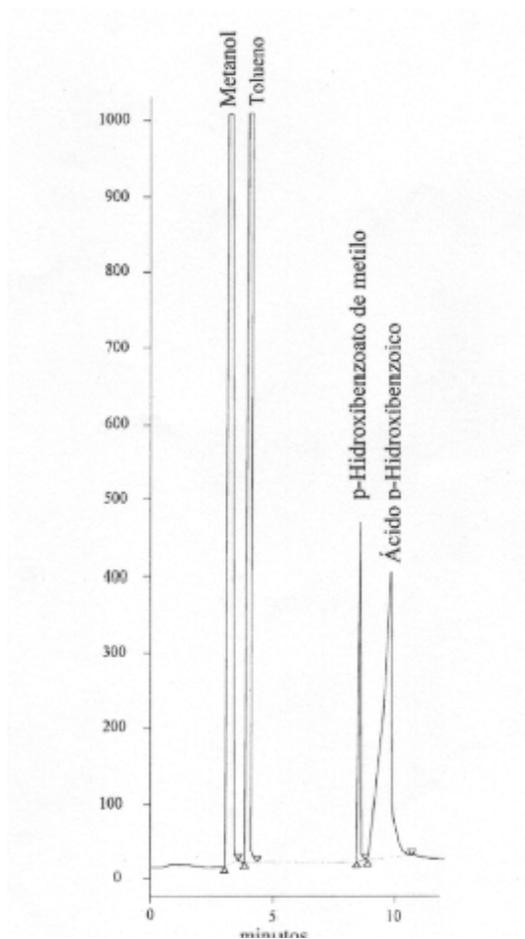


FIGURA 33. Cromatograma de mezcla de reacción de esterificación del AcphBz.

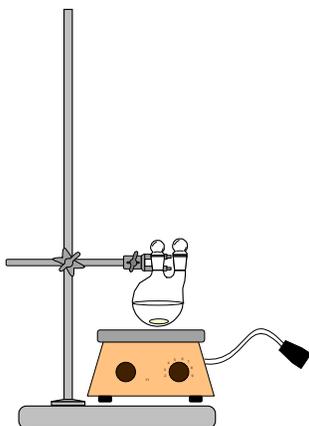
#### 4.9.- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS

Los resultados obtenidos a través del cromatograma de gases fueron analizados utilizando el método del standard interno, el cual se empleó para calcular de forma precisa la composición de las mezclas. El tolueno se maneja como patrón interno y en el apéndice 1 se resume como se estimó la relación (factor de respuesta) entre las áreas del benzoato de metilo y el tolueno con respecto a la composición relativa de las mezclas preparadas entre ambos compuestos.

#### 4.10.- ESTUDIO DEL TIPO DE CATALISIS (HOMOGÉNEA O HETEROGENEA) EN LAS REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

Para determinar el tipo de catálisis que se llevó a cabo (heterogéneo, homogéneo) en las reacciones de esterificación, se realizó un estudio de los sólidos impregnados con ácido sulfúrico, de la siguiente manera:

1. Se realizó el paso 1 y 2 aplicado en la sección 4.6.
2. La mezcla preparada se agitó durante media hora para garantizar un contacto eficiente entre la solución preparada y el catalizador. La agitación se llevó a cabo en un sistema constituido por un soporte universal, el reactor por carga con sus respectivos tapones y, una plancha de calentamiento y agitación (ver figura 32).



**FIGURA 34.** Sistema de Agitación de la mezcla a reaccionar.

3. Luego se introdujo en una centrífuga, con la finalidad de separar la fase sólida de la mezcla de la fase líquida con mayor facilidad y rapidez (ver figura 33).



**FIGURA 35.** Centrifuga de separación eficiente.

4. Una vez alcanzada la separación se procedió a retirar la fase líquida empleando una pipeta, tomando la previsión de no arrastrar la parte sólida; no obstante, esta solución fue vertida en el reactor por cargas.
5. Se realizaron los pasos del 3 al 9 aplicados en la sección 4.6.

Se estudió el comportamiento del ácido sulfúrico en la reacción de esterificación, en base a la actividad que se llevó a cabo en este proceso de reacción, con el fin de definir el tipo de catálisis que se emplea en este estudio.