

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>Contenido</b>	<b>Pág</b>
<u>ÍNDICE DE TABLAS</u>	v
<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	vii
1.- <u>INTRODUCCIÓN</u>	01
2.- <u>OBJETIVOS</u>	02
2.1.- GENERAL	02
2.2.- ESPECÍFICOS	02
3.- <u>MARCO TEÓRICO</u>	03
3.1.- ZEOLITAS	03
3.1.1.- Definición	04
3.1.2.- Propiedades estructurales	04
3.1.2.1.- <u>Propiedad de adsorción</u>	05
3.1.2.2.- <u>Propiedad de intercambio de cationes</u>	07
3.1.2.3.- <u>Propiedades catalíticas</u>	08
3.1.3.- Estructuras de las zeolitas	12
3.1.4.- Selectividad geométrica	15
3.1.5.- Aplicación industrial de las zeolitas	19
3.1.6.- Obtención de zeolita en forma ácida	21
3.1.7.- Efecto de la relación Si/Al en catálisis	23
3.2.- ZEOLITA Y	26
3.3.- ZEOLITA BETA	31
3.4.- HETEROPOLIÁCIDOS	34
3.4.1.- Definición	34
3.4.2.- Estructura	36
3.4.2.1.- <u>Heteroátomos tetraédricos: La estructura de Keggin e isómeros</u>	36

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>Contenido</b>	<b>Pág</b>
3.4.3.- Propiedades generales	39
3.4.4.- Aplicaciones	40
3.4.4.1.- <u>Análisis</u>	40
3.4.4.2.- <u>Aplicaciones bioquímicas</u>	40
3.4.4.3.- <u>Catálisis</u>	41
3.4.4.4.- <u>Otras aplicaciones</u>	41
3.5.- MÉTODO DE DESALUMINACIÓN	41
3.6.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	43
3.6.1.- Difracción de rayos X	44
3.6.2.- Espectroscopia infrarroja (IR)	44
3.6.3.- Adsorción física de gases	46
3.7.- ANÁLISIS QUÍMICO	50
3.8.- REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	51
3.8.1.- Ácidos carboxílicos	51
3.8.2.- Conversión a esteres	51
3.8.3.- Mecanismo de reacción de esterificación	54
3.9.- ANTECEDENTES	55
4.- <u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	63
4.1.- CATALIZADORES	63
4.2.- REACTIVOS	64
4.3.- DESALUMINACIÓN DE LA ZEOLITA H $\beta$ (13)	64
4.4.- SOPORTE DE LOS HETEROPOLIÁCIDOS	65
4.5.- CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES	65
4.5.1.- Calcinación de los heteropoliácidos	65
4.5.2.- Calcinación de las zeolitas HY	67
4.5.3.- Calcinación de las zeolitas H $\beta$	67
4.6.- REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	68

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
4.7.- ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS	70
4.8.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO	71
4.9.- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS	72
4.10.-ESTUDIO DEL TIPO DE CATÁLISIS EN LAS REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	73
5.- <u>PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	75
5.1.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	75
5.1.1.- Difracción de rayos X	75
5.1.1.1.- <u>Zeolita <math>\beta</math></u>	76
5.1.1.2.- <u>Zeolita Y</u>	79
5.1.1.3.- <u>Heteropoliácidos soportados sobre <math>\gamma</math>- alúmina</u>	81
5.1.2.- Adsorción física de nitrógeno	82
5.2.- ANÁLISIS QUÍMICO	85
5.3.- COMPORTAMIENTO DE DIVERSOS CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	86
5.3.1.- Zeolita HY	87
5.3.2.- Zeolita $\beta$	90
5.3.3.- <u>Heteropoliácidos soportados sobre <math>\gamma</math>- alúmina</u>	93
5.3.4.- Zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (1N y 2N)	97
5.4.- TIPO DE CATALISIS QUE SE LLEVA A CABO AL UTILIZAR SÓLIDOS IMPREGNADOS CON ÁCIDO SULFÚRICO	101
5.5.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS EMPLEADOS	103
6.- <u>CONCLUSIONES</u>	106
7.- <u>RECOMENDACIONES</u>	108

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>Contenido</b>	<b>Pág</b>
8.- <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	109
9.- <u>APÉNDICE</u>	113
9.1.- FACTOR DE RESPUESTA	113
9.2.- CONVERSIÓN MOLAR	115
9.3.- VELOCIDAD DE CONVERSIÓN POR SITIO ÁCIDO	116
9.4.- ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS	118

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
TABLA 1. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los Poros	06
TABLA 2. Diámetro Cinético de algunas moléculas Orgánicas	07
TABLA 3. Características generales de las zeolitas	09
TABLA 4. Aplicación industrial de las zeolitas	20
TABLA 5. Dimensiones significativas (Å) de aniones $\alpha$ -Keggin	37
TABLA 6. Efecto de la relación másica Zeolita DH $\beta$ 3/ AcBz sobre la conversión del ácido benzoico	56
TABLA 7. Efecto de la relación molar AcBz/MeOH sobre la conversión del Ácido Benzoico	56
TABLA 8. Síntesis de benzoatos	58
TABLA 9. Esterificación de ácido benzoico con metanol sobre H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en tolueno	61
TABLA 10. Diversos tipos de catalizadores	63
TABLA 11. Reactivos empleados en la reacción de esterificación	64
TABLA 12. Cristalinidad de las zeolitas H $\beta$ y desaluminadas	78
TABLA 13. Cristalinidad de las zeolitas Y	80
TABLA 14. Área superficial específica de los catalizadores	83
TABLA 15. Características de las zeolitas	86
TABLA 16. Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 20	88
TABLA 17. Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 3	89
TABLA 18. Comportamiento catalítico de la zeolita HY con relación Si/Al= 12	89
TABLA 19. Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$ con relación Si/Al= 9	91

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
TABLA 20. Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$ con relación Si/Al= 13	92
TABLA 21. Comportamiento catalítico de la zeolita H $\beta$ desaluminada con relación Si/Al= 64	92
TABLA 22. Comportamiento catalítico de los heteropoliácidos soportados sobre $\gamma$ -alúmina y puro	97
TABLA 23. Comportamiento catalítico de la zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 2 N	99
TABLA 24. Comportamiento catalítico de la zeolita Y impregnada con ácido sulfúrico 1 N	99
TABLA 25. Comportamiento catalítico de la mezcla líquida con ácido sulfúrico 1 N perdido de la zeolita Y impregnada	103
TABLA 26. Datos de las mezclas utilizadas para determinar el factor de respuesta	113

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
FIGURA 1. Efecto de tamizado en las reacciones catalíticas empleando zeolitas	08
FIGURA 2. Diferencia entre los átomos de una superficie y los átomos del volumen de un cristal	12
FIGURA 3. Unidad de construcción primaria	13
FIGURA 4. Unidades secundarias de construcción (SBU) de una zeolita	14
FIGURA 5. Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas	15
FIGURA 6. Selectividad hacia los reactivos	17
FIGURA 7. Selectividad hacia los productos	17
FIGURA 8. Selectividad hacia los estados de transición	18
FIGURA 9. Intercambio catiónico en la zeolita sódica	22
FIGURA 10. Actividad catalítica de la H-mordenita en la isomerización de ortodichlorobenceno	24
FIGURA 11. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita	26
FIGURA 12. Estructura de la zeolita Y	27
FIGURA 13. Posición de los sitios catiónicos y de los átomos de Oxígeno O <sub>(1)</sub> , O <sub>(2)</sub> , O <sub>(3)</sub> , O <sub>(4)</sub>	29
FIGURA 14. Estructuras que conforman la zeolita β	32
FIGURA 15. Estructura de la zeolita Beta	32
FIGURA 16. Representación del sistema poroso de una zeolita β	33
FIGURA 17. Fuerzas ácidas de líquidos y sólidos superáridos	36
FIGURA 18. La Estructura Keggin de aniones α-[XM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>n-</sup> mostrada en las representaciones lazo, poliedral y espacios-llenos	37

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
FIGURA 19. La representación del grupo ángulos-compartidos en $\alpha$ -[GeMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>4-</sup> muestra la reducción en simetría de C <sub>3v</sub> a C <sub>3</sub>	38
FIGURA 20. Clasificación de las isotermas de absorción según Brunauer-Emmett-Teller	49
FIGURA 21. Esquema de la reacción de esterificación con cloruro ácido	51
FIGURA 22. Esquema de la reacción de esterificación empleando como reactivo alcohol	52
FIGURA 23. Esquema de desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos	53
FIGURA 24. Reactividad en la esterificación	53
FIGURA 25. Equipo utilizado en el tratamiento químico	64
FIGURA 26. Mufla de calcinación de los diversos catalizadores sólidos ácidos	66
FIGURA 27. Plan de calcinación de los Heteropoliácidos	66
FIGURA 28. Plan de calcinación de las zeolitas HY	67
FIGURA 29. Plan de calcinación de las zeolitas H $\beta$	68
FIGURA 30. Sistema de Reacción	68
FIGURA 31. Montaje del sistema de reacción	69
FIGURA 32. Cromatógrafo de gases	71
FIGURA 33. Cromatograma de mezcla de reacción de esterificación del AcphBz	72
FIGURA 34. Sistema de Agitación de la mezcla a reaccionar	73
FIGURA 35. Centrifuga de separación eficiente	74
FIGURA 36. Difractogramas de las zeolitas H $\beta$	77
FIGURA 37. Difractogramas de las zeolitas Y	79

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
FIGURA 38. Comparación de los difractogramas de las zeolitas Y	80
FIGURA 39. Difractograma del heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}/\gamma-Al_2O_3$	82
FIGURA 40. Equipo de análisis de áreas superficiales específicas	82
FIGURA 41. Equipo de absorción atómica con llama	85
FIGURA 42. Estudio de la conversión vs. tiempo de reacción en zeolitas Y con diferentes relaciones Si/Al	87
FIGURA 43. Estudio de la conversión vs. tiempo de reacción en zeolitas H $\beta$ desaluminadas y sin desalucinar	90
FIGURA 44. Efecto de la cantidad de alcohol sobre la conversión en los $H_4PV_2Mo_{10}O_{40} / \gamma-Al_2O_3$	93
FIGURA 45. Efecto de la cantidad de alcohol sobre la conversión en los $H_5PV_3Mo_9O_{40} / \gamma-Al_2O_3$	94
FIGURA 46. Comportamiento de la conversión vs. tiempo de reacción para diferentes heteropoliácidos	95
FIGURA 47. Comportamiento de la conversión en función del tipo de heteropoliácido	96
FIGURA 48. Evolución de la conversión total vs. tiempo de reacción para los sólidos impregnados con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones	98
FIGURA 49. Estilo de cromatograma obtenido en todas las reacciones Realizadas	100
FIGURA 50. Estudio del mecanismo de catálisis empleando zeolita Y	102
FIGURA 51. Actividad Catalítica de los catalizadores sólidos ácidos considerados en esta investigación	104
FIGURA 52. Factor de respuesta	114