

Influencia de la impregnación con aluminio [Al(NO₃)₃] en la zeolita β sobre la acidez

Influence of the aluminium impregnation [Al(NO₃)₃] in the beta zeolite over its acidity

Francisco José Sánchez¹, Claudia Johanna Niño², Oscar Alberto Muñoz³.

RESUMEN

La modificación por impregnación con solución de [Al(NO₃)₃] se llevó a cabo sobre la zeolita β, incrementando en 0.05% el contenido de aluminio (%w/w) desde 0.00% hasta 0.25%; paralelamente, se realizó una modificación con ácido sulfúrico al 0.05%. Se usó metanol como agente dispersante en todos los casos. Los análisis empleados para la caracterización de los catalizadores fueron: capacidad de intercambio catiónico, quimisorción de amoníaco, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, absorción atómica, titulación con hidróxido de sodio y fisisorción de nitrógeno a 77 K. Adicionalmente, se probó cada uno de los catalizadores en la reacción de esterificación de ácido acético con etanol para observar el efecto de la impregnación sobre la actividad catalítica.

PALABRAS CLAVE: esterificación; zeolita beta; catálisis; impregnación; caracterización.

ABSTRACT

Beta zeolite was impregnated with [Al(NO₃)₃], increasing the aluminium content in increments of 0.05%, from 0.00% to 0.25%. A parallel treatment with 0.05% sulphuric acid was also performed; in both cases, methanol was used as solvent (disperse phase). Cation exchange capacity (CEC), ammonia chemisorption, infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electronic microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), atomic absorption spectroscopy (AAS), titration with sodium hydroxide and nitrogen physisorption at 77 K were used to carry out the physical and chemical characterization of the catalysts. Furthermore, the catalysts were employed in the esterification of ethanol with acetic acid, to quantify the effect of aluminium impregnation over the beta zeolite.

KEYWORDS: esterification; beta zeolite; catalysis; impregnation; characterization.

Recibido: Julio 13 de 2004
Aceptado: Agosto 10 de 2004

Introducción

Hoy en día el uso de los catalizadores que generalmente se utilizan en los procesos de esterificación en fase líquida como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ó ácido sulfónico, son indeseables desde el punto de vista ambiental, aunque generen altas conversiones en tiempos cortos. Teniendo en mente los requerimientos ambientales, se ha hecho un esfuerzo global por reemplazar los catalizadores homogéneos perjudiciales con alternativas menos peligrosas.

Las nuevas tendencias de los procesos de esterificación señalan el uso de zeolitas ácidas y otros sólidos superácidos [1] que pueden ser retirados por procesos sencillos y que pueden ser regenerados disminuyendo los costos de pro-

ducción; las zeolitas son sólidos ácidos que han sido ampliamente estudiados como alternativas para reemplazar los ácidos convencionales, puesto que involucran métodos más sencillos de separación y purificación del producto; además, se presenta la posibilidad de recuperar y regenerar en algunos casos los catalizadores, evitando contaminar el medio ambiente, como continuamente sucede con los catalizadores homogéneos.

En el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional se han probado diferentes catalizadores para la reacción de esterificación como resinas de intercambio, óxidos de aluminio, zeolitas, entre otros [2-6]. De esta manera resulta importante continuar con el estudio de diversos catalizadores para entender el papel de la catálisis heterogénea en la reacción de esterificación y así

1. Ingeniero químico. MSc. PhD. Profesor asociado Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. e-mail fsanchezc@unal.edu.co
2. Ingeniera química, División de Calidad. Área de Investigación & Desarrollo Bavaria S.A. e-mail: cjininom@unal.edu.co
3. Ingeniero químico. e-mail: oamunozc@unal.edu.co

mismo plantear soluciones que puedan llevar al desarrollo de catalizadores apropiados.

La zeolita β modificada por impregnación con nitrato de aluminio, puede variar su acidez de acuerdo a la relación silicio/aluminio [7-9].

La acidez del catalizador es muy importante en la velocidad, pues la actividad depende de la fuerza y de la densidad de los sitios ácidos. En el caso de las zeolitas, como catalizadores sólidos, la acidez está dada por la capacidad de aceptar un par electrónico (Lewis) o de donar un protón (Brönsted); esto depende de si la carga negativa del aluminosilicato está compensada por protones o por la generación de sitios insaturados capaces de aceptar electrones.

La esterificación que se eligió para probar el catalizador fue la reacción entre ácido acético y etanol para la obtención de acetato de etilo; dicho producto se importa al país en grandes cantidades, especialmente por empresas como Sucromiles, Laboratorios Wacol Ltda., Merck Colombia S.A., Firmenich, entre otras, comprándose a países como Suiza, Alemania, Estados Unidos, Brasil y México; por otra parte, la materias primas ácido acético y etanol se importan en gran cantidad, pero en los últimos años también se ha motivado la producción nacional apostándole a la industria colombiana.[10,11].

El proyecto se desarrolló en los laboratorios de ingeniería química y en el laboratorio de catálisis heterogénea del departamento de química, Universidad Nacional de Colombia.

Experimental

Se partió de una zeolita β en forma amoniacal proporcionada por PQ-Zeolyst Internacional, CP-814E-22 con relación Si/Al de 14:2, esta zeolita fue calcinada para obtener la zeolita en forma ácida (Z β 0.0%) y poder hacer las modificaciones correspondientes.

Se empleó $[Al(NO_3)_3]$ Merck, disperso en metanol Merck, siguiendo el procedimiento descrito por Sánchez [8] en la alquilación de isobutano y Ávila y Saavedra [12], quienes probaron esta modificación por impregnación en la esterificación en fase gaseosa con zeolita Y.

Los porcentajes en peso para la impregnación de aluminio sobre zeolita β , se determinaron desde 0.0% hasta 0.25% con gradaciones de 0.05%, luego que Sánchez [8] establece que el efecto del ión impregnante se observa favorablemente con porcentajes menores a 0.20%, porque un exceso disminuye la actividad y selectividad catalítica con lo cual confirma que un punto importante del desempeño catalítico es la dispersión del material, ya que con pequeñas cargas de ión impregnante es suficiente para incrementar la acidez del catalizador.

Calcinación de la zeolita β

Se esparció finamente la zeolita sobre la cápsula de porcelana y se introdujo al horno, con rampa programable de temperatura, calentando la muestra a razón de 3 K/min. desde la temperatura ambiente hasta 383 K, temperatura a la cual se dejó la muestra durante hora y media; después se elevó la temperatura con la misma rampa hasta 523 K manteniendo esa temperatura por una hora, por último se sometió la muestra a un calentamiento con la misma rampa hasta 823 K y se dejó a esta temperatura durante tres horas; posteriormente se enfrió el horno hasta la temperatura ambiente, protegiendo luego el catalizador de la humedad en un desecador.

Impregnación

Para impregnar la zeolita β , se prepararon soluciones de nitrato de aluminio nona-hidratado (pureza de 98.5%) Merck, en metanol, empleando 6 ml de metanol por gramo de zeolita con el fin de obtener porcentajes en peso de 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, y 0.25% de aluminio impregnado.

Por ejemplo, para impregnar con aluminio de un 0.05% a un gramo de zeolita se necesita de 0.0071 gramos de nitrato de aluminio. Para cada muestra se impregnaron 7 gramos de zeolita β .

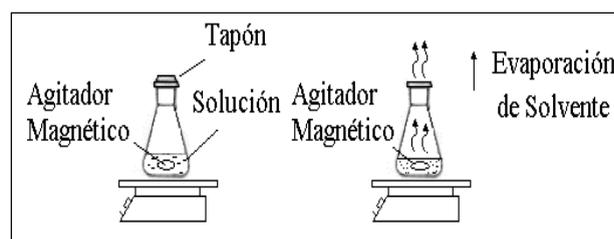


Figura 1. Esquema de la impregnación de la zeolita β con nitrato de aluminio. [13]

Para pesar las cantidades correspondientes de nitrato de aluminio se empleó una balanza analítica con cinco cifras decimales marca Santorius. Se agitó la mezcla en un recipiente cerrado durante 14 horas a temperatura ambiente, para asegurar homogeneidad en la suspensión; luego se evaporó el solvente a temperatura ambiente con el recipiente abierto hasta que se observó sequedad, y posteriormente se secó el sólido durante cuatro horas a 383 K. Seguidamente se procedió a calcar la muestra con el fin de dejar el aluminio como óxido impregnado en la zeolita.

Siguiendo el mismo procedimiento se impregnó la zeolita β con ácido sulfúrico para obtener una zeolita Z β -SO $_4$ con un 0.05% de SO $_4$ al finalizar el procedimiento de impregnación.

Por estudios previos en la Universidad de Louvain [8, 9], al efectuar la impregnación mecánica con metanol no se modificó la estructura del catalizador, pero sí se generó

interacción superficial, pues la muestra presentó actividad catalítica.

Caracterización

A las diferentes muestras de zeolita obtenidas se les realizó un procedimiento de caracterización [13] tanto física como química, para así determinar el efecto de la impregnación mecánica de aluminio sobre la zeolita β .

Las isothermas de adsorción fueron medidas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), empleando un sortómetro Quantachrome Autosorb-1. Las muestras fueron pesadas previamente, al igual que se tomó el peso de la celda vacía. La cantidad de muestra para el análisis fue de 0.025 g, previamente desgasificada con helio durante 12 horas a presiones menores de 10⁻³ torr, para retirar las impurezas del catalizador. Se tomaron 33 puntos, que comprendían las regiones de presiones relativas entre 1.87*10⁻⁴ hasta valores cercanos a uno, y unos más desde ese valor máximo (presión de saturación) hasta 0.5, datos correspondientes a la desorción.

La cristalinidad relativa de las diferentes muestras de zeolita β fue evaluada empleando un difractor de rayos X, con anticátodo de cobre y filtro de níquel. Se utilizó como patrón la zeolita beta amoniacal (Z β -NH₃). La apertura ancha (2 θ) estuvo entre 5° y 30°, con una velocidad angular de 1-0.5°/minuto. El rayo de difracción principal de muestra considerada como 100% cristalina es el que está ubicado aproximadamente en 2 θ = 22,5° [8].

El análisis estructural por espectroscopia infrarroja por transmitancia FT-IR fue realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Paragon 500, resolución 4 cm⁻¹ a temperatura ambiente, ventana de KBr, detector DTES con sulfato de triglicina deuterado; el intervalo de lectura del equipo se encontraba entre 400 y 4.000 cm⁻¹. La muestra fue presionada en una delgada pastilla autosoportada de 6.4 mg/cm² aproximadamente y fue colocada en la celda IR de cuarzo con ventanas de KBr. Los espectros se corrieron en el intervalo de 400 a 4.000 cm⁻¹, para observar el efecto de la impregnación en la estructura de la zeolita (300 – 1.500 cm⁻¹) y los grupos hidroxilos (3.400 – 3.800 cm⁻¹).

Para la toma de imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM), se utilizó un microscopio electrónico Philips XL30 ESEM con microsonda EDAX; las microfotografías fueron obtenidas utilizando 25 KeV. Sobre las imágenes se tomaron composiciones en peso, puntuales o seccionales, con el microanálisis elemental EDAX.

El análisis elemental para Si y Al por medio de absorción atómica se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer serie 5000, con un sistema de análisis de flama. Para realizar el análisis se pesó 0.1 gramos de zeolita, la cual fue atacada con 4 mL de HF (40%)

utilizando las medidas pertinentes de seguridad; luego del ataque se diluyó y se dejó reposar por 24 horas para asegurar un ataque completo. Pasado este tiempo, se agregó 50 mL de una solución de ácido bórico y KCl en HF y se llevó a volumen (100 mL) con agua destilada; después de esto se pasó la muestra por el equipo y se tomó la lectura.

La determinación de sitios de intercambio total se realizó por el ensayo de capacidad de intercambio catiónico CEC-NH₄⁺; para esto se pesaron 0.3 gramos de zeolita β seca y se adicionaron 20 mL de solución 2M de acetato de amonio y se colocó luego en un equipo como el de la Figura 2, manteniendo el material a reflujo y en agitación durante 14 horas a temperatura constante, 363 K. En esta parte ocurre un intercambio iónico entre los sitios ácidos y los iones amonio (NH₄⁺) que están disociados en la solución acuosa.

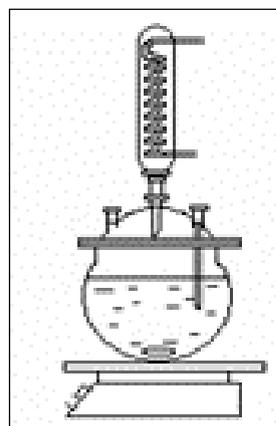
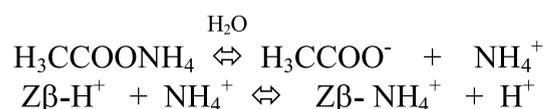
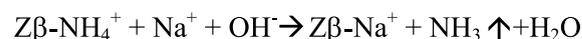


Figura 2. Equipo para intercambio catiónico a reflujo [13].

Al terminar la etapa de intercambio, la muestra se centrifugó y se lavó con agua deionizada, después se transfirió la muestra sin pérdida de material al equipo mostrado en la Figura 3. Se adicionaron 3 mL de NaOH 10 N para asegurar un exceso de iones sodio que promueva el intercambio. La reacción que ocurre en esta etapa es la siguiente:



El vapor generado por el balón arrastra el amoníaco hacia el recolector con H₂SO₄ 0.05 N, el cual se valoró posteriormente con NaOH 0.05N, utilizando Tachiro como indicador. El pH de viraje estuvo entre 5 y 5.5, con lo cual se evita la hidrólisis posterior del NH₄OH [13], el cual produciría error en el cálculo. La capacidad de intercambio catiónico se reportó como miliequivalentes de amoníaco por gramo de muestra (meq. NH₃/g.)

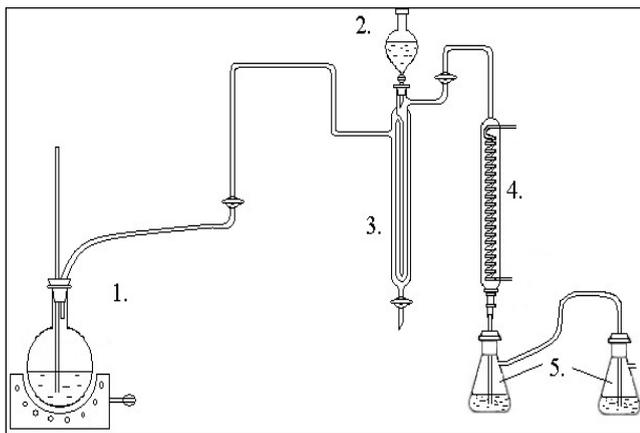


Figura 3. Equipo para determinación de acidez total en sólidos, compuesto de un balón generador de vapor (1), un alimentador de muestra (2), un extractor Kejdhall (3), un condensador (4) y dos recipientes recolectores que contienen una solución 0.05 N de ácido H₂SO₄ (5)[13]

El equipo utilizado para la determinación de la acidez total por quimisorción de amoníaco se esquematiza en la Figura 4. Consta de un tanque de amoníaco, un reactor, un calentador y una trampa con ácido bórico 0,2M. Se tomó una muestra de catalizador de 0,1 g y se cargó en el reactor.

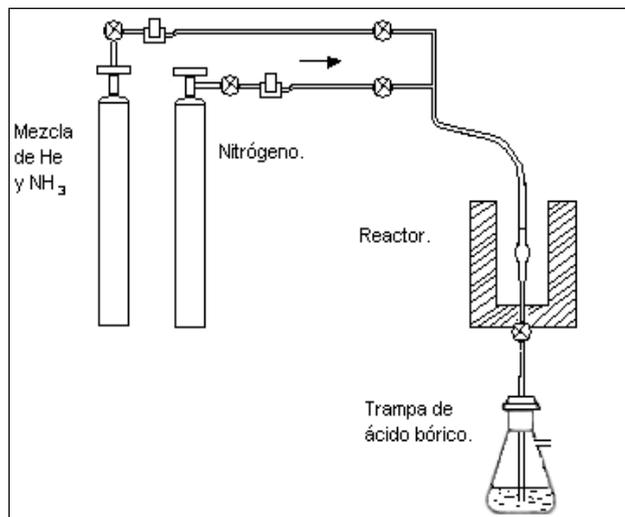
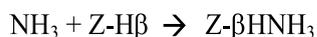


Figura 4. Equipo empleado para el análisis de quimisorción de amoníaco [13]

Para este análisis se limpió el catalizador con flujo de nitrógeno a 823 K durante seis horas. La quimisorción de amoníaco se realizó a 423 K durante 30 minutos para saturar al catalizador, se suspendió el flujo de amoníaco y se dejó en contacto por 12 horas.

La reacción que ocurre en esta etapa de adsorción es la que se presenta a continuación:



Luego se barre con nitrógeno el amoníaco fisisorbido y finalmente se eleva la temperatura hasta 823 K con una rampa de 10 K/min., con flujo continuo de nitrógeno, recogiendo el amoníaco desorbido en una trampa de ácido bórico 0,2M con Tachiro como indicador, la cual posteriormente se titula con ácido sulfúrico 0,01 N [13]. El pH de viraje es cercano a 5. La acidez es reportada como meq NH₃/g zeolita [14].

La titulación con NaOH 0.01N se realizó dispersando 0.2 g del catalizador en 20mL de agua destilada y dos gotas de fenolftaleína.

Es importante estandarizar el tiempo de medida, en este caso se emplearon cinco minutos, debido a que se presenta la dificultad del equilibrio entre la suspensión y la soda haciendo que el viraje desaparezca poco a poco.

De todas maneras el método es un indicativo de acidez comparable para una misma serie del catalizador.

Prueba catalítica

La Figura 5 muestra esquemáticamente el sistema de reacción que se empleó para la prueba catalítica. El equipo consta de un reactor de tres bocas de 250 mL de capacidad conectado a un condensador. La mezcla de reacción se mantuvo homogénea en fase líquida, mediante un sistema de agitación magnética, y la temperatura fue controlada por medio de una chaqueta de calentamiento conectada a un baño termostatazo.

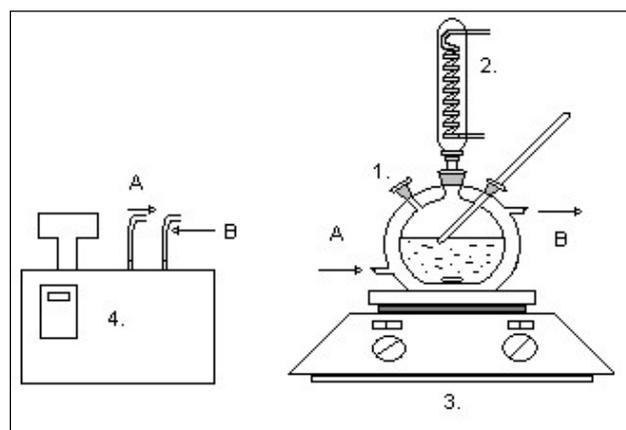


Figura 5. Equipo empleado para la esterificación, compuesto de un balón de reacción (1), un condensador (2), una plancha magnética de agitación (3) y un baño termostatazo (4)

Para poder realizar el seguimiento de la reacción, se realizó una toma de muestras cada 30 minutos. Para los datos obtenidos con el catalizador homogéneo (H₂SO₄) se tituló con NaOH; para las muestras obtenidas con la zeolita como catalizador se caracterizaron con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie I, este aparato trabajó con el detector de conductividad térmica TCD, una

columna de acero inoxidable empacada PORAPAK Q de 3 m de largo y una jeringa de inyección marca Hamilton de 10 μ L.

Resultados y discusión

Efecto de la impregnación sobre las características físico-químicas de la zeolita

Como se observa en la Tabla 1, de acuerdo a la adsorción de nitrógeno a 77 K se aprecia que la zeolita beta calcinada sin modificaciones, al igual que las zeolitas impregnadas calcinadas presentan una alta área superficial, son sólidos microporosos y de poro pequeño; la impregnación no tiene un efecto determinante sobre estas características superficiales, por lo que es un buen método para modificar la acidez sin modificar la estructura del catalizador. Los valores obtenidos de área superficial para las diferentes muestras de zeolita β se muestran de acuerdo con los reportados por Sánchez [8] y por Corma [15,16].

Para el área BET se observó un leve incremento en la zeolita con impregnación de aluminio al 0.15% (w/w), con respecto a las demás; sin embargo, este incremento fue sólo del 2.6% aproximadamente, lo que podría ser debido al error experimental y por lo tanto no es concluyente. El área resulta un poco superior (2.6%) y es consistente que el volumen de microporo también, esto se traduce en que la superficie de microporo resulte un poco mayor.

El resultado para la superficie S_{mp} por el método de Dubinin-Roduskievich es mayor que el del método t con la ecuación de Halsey, debido a que éste último solamente toma la región de microporos, mientras el primer método involucra también a los mesoporos.

Tabla 1. Adsorción física de nitrógeno a 77 K

	ZB 0.00%	ZB 0.05%	ZB 0.15%	ZB 0.25%
S_{BET} (m ² /g) ^a	509	506	520	507
V_{mp} (cm ³ /g) ^b	78	77	81	77
S_{mp} (m ² /g) ^b	342	338	352	337
S_{ext} (m ² /g) ^b	271	270	275	272
S_{mp} (m ² /g) ^c	680	673	695	674
$D_{ppromedio}$ (Å) ^d	49	48	51	50

^a Calculadas a partir del método BET. ^b Calculadas a partir del método t con la ecuación de Halsey. ^c Calculadas a partir del método de Dubinin-Roduskievich. ^d Obtenida por el método modificado de Pierce, Orr y Della Valle. SBET: Área BET; V_{mp} : Volumen de microporo; S_{mp} : Área de microporo; S_{ext} : Área externa; $D_{ppromedio}$: Diámetro promedio de poro.

Así mismo, la cristalinidad de las muestras no se vio alterada significativamente, (Figura 6. RDX), puesto que to-

das las muestras presentaron una cristalinidad mayor al 93%, por lo que este análisis corrobora que la estructura de la zeolita beta permanece casi intacta luego de la modificación por impregnación con Al(NO₃)₃, esto podría ser causado porque la solución de nitrato de aluminio presenta un pH ácido (cercano a 2), y como habían encontrado Yang [17], Zaiku [18] y Oumi [19], tratamientos de aluminación o realuminación a valores de pH alcalinos modifican severamente la estructura zeolítica.

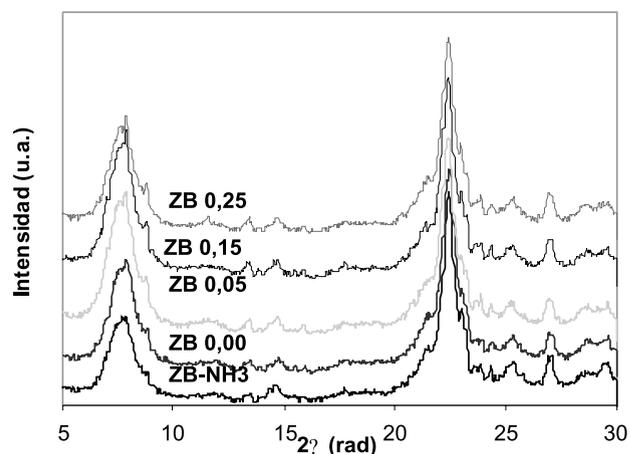


Figura 6. Difractogramas RDX de las diferentes zeolitas impregnadas.

Los espectros infrarrojos de tres muestras de zeolita β (Z β 0.0, Z β 0.15 y Z β 0.25) se pueden observar en la figura 7; para las tres muestras aparecen las vibraciones características de la red zeolítica citadas por Robson [20], que son las situadas en la región comprendida entre los 1.228 y los 460 cm⁻¹. Éstos corresponden al estiramiento asimétrico del tetraedro interno (1.225 cm⁻¹), el doblez T-O (T = Si, Al) en el tetraedro interno (460 cm⁻¹); respecto a las conexiones externas aparecen las vibraciones de doble anillo (621, 571, 522 cm⁻¹), el estiramiento simétrico (796 cm⁻¹) y el estiramiento asimétrico (1090 cm⁻¹).

La banda situada alrededor de los 1091cm⁻¹ es asignada a las vibraciones debidas al estiramiento asimétrico de los enlaces O-T-O ($\nu_{a(O-T-O)}$) y es sensible al contenido de aluminio y silicio en la red [21] sin embargo, para las tres muestras sus valores son muy cercanos, por lo que aparentemente el efecto del aluminio no es tan notorio.

El pico correspondiente a 2900 cm⁻¹ desaparece para las muestras después de impregnarlas, así como aparece un pico cercano a los 1.700 cm⁻¹; pero no es posible relacionarlos por la ausencia de referencias con respecto a estas vibraciones.

En general se puede concluir que la estructura de la zeolita prácticamente no se vio alterada por la impregnación con aluminio, puesto que la gran mayoría de los picos correspondientes siguieron en el mismo lugar y su intensidad no varió considerablemente.

La presencia de humedad generalmente altera la señal registrada, por lo que la mayoría de autores corren los espectros efectuando mejor previamente vacío a la pastilla y en algunos casos también se aplica aparte del vacío tratamientos a altas temperaturas [13, 21, 22, 23], sin embargo, el equipo utilizado no tenía acoplada la bomba de vacío, por lo que los espectros se corrieron a condiciones desfavorables. La presencia de agua puede ser atribuida al pico que aparece en la región media del espectro, en 1.631 cm⁻¹, de acuerdo a Robson [20], quien dice que el agua absorbida reporta un pico en la banda cercana a los 1.640cm⁻¹, lo cual demostraría que la muestra contenía una cantidad considerable de humedad.

Se aprecia la ausencia de la mayoría de las vibraciones de grupos -OH asociadas con acidez, las cuales suelen aparecer en la región entre 3.400 y 3.800 cm⁻¹; el pico más sobresaliente de ésta área es el de los grupos de hidroxilo aglomerados (Hydroxyl nest), creados por defectos estructurales o imperfecciones de la red, este pico aparece en 3.413 cm⁻¹ para la zeolita sin modificar y se corre a 3.432 cm⁻¹ para las zeolitas impregnadas. Para las zeolitas impregnadas Zβ 0.15% y Zβ 0.25% este pico presenta la mayor intensidad, por lo que se puede decir que estas zeolitas presentan mayores defectos estructurales. La presencia de defectos en la estructura de la zeolita podría atribuirse al hecho de que aunque hay más aluminio en las muestras impregnadas, no todo se ha incorporado a la estructura de la zeolita [24]. La poca nitidez en esta zona también podría atribuirse a la humedad de la muestra y las condiciones adversas a las que se tomó el espectro.

De acuerdo a las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico (Figura 8), todas las muestras presentan una cristalinidad baja, tienen un diámetro de partícula pequeño, aunque tanto las formas como los tamaños varían. Aunque es muy difícil determinar con exactitud el tamaño de partícula, debido a que ocurre aglomeración de los cristales, de las partículas más nítidas en las imágenes se determinó que el tamaño de partícula varía generalmente entre 2 x 2 nm hasta 10 x 10 nm; sin embargo, se puede asumir que hay partículas más pequeñas, pero no se alcanzan a distinguir de forma nítida, como las que aparecen en la Figura 9.

Al observar las fotografías se aprecia que las zeolitas forman aglomerados en torno a partículas más grandes o entre partículas del mismo tamaño; esto no solamente sucede para las zeolitas impregnadas, sino que también se nota en la zeolita sin impregnar activada Zβ 0.00. Similares resultados obtuvieron Corma y Valencia [15] trabajando con zeolita beta de tamaño de partícula muy pequeño. De hecho, las zeolitas modificadas forman menos aglomerados que la zeolita sin impregnar, por lo que se podrían encontrar mayores sitios activos disponibles y quizá mayores actividades catalíticas para los catalizadores impregnados.

En la Figura 9, que se encuentra más amplificada y detallada que las anteriores, se observa que la zeolita presenta una vasta red de pequeñas "fisuras" o poros, con lo cual se podría concluir que este catalizador es un sólido poroso; en general, todas las muestras presentan esta misma serie de fisuras. En la misma figura se aprecia con mayor nitidez la estructura de estas partículas grandes, que están conformadas por la agrupación o aglomeración de muchas partículas más pequeñas.

Paralelamente, sobre las fotografías se tomaron datos de composición elemental superficial a través de la microsonda EDAX; dicho análisis se realizó de forma puntual y seccional, se observó que la distribución de composiciones en la zeolita es homogénea. Se observa además que la relación Si/Al va disminuyendo según se va aumentando el porcentaje de aluminio impregnado a la zeolita, conforme a lo esperado.

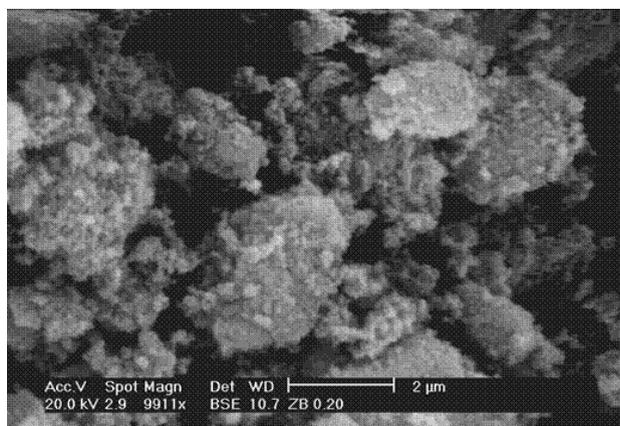


Figura 9. Fotografía aumentada para la muestra Zβ 0.20%

Tabla 2. Composiciones elementales de las zeolitas, obtenidas por EDAX

	PORCENTAJES EN PESO				
	C	O	Al	Si	Si/Al
Zβ 0.00	19.67	43.00	2.85	34.47	12.09
Zβ 0.15	10.14	51.54	3.20	35.12	10.98
Zβ 0.25	28.94	41.34	2.56	27.16	10.61
Zβ 0.25	33.47	37.19	1.03	28.32	27.50
Zβ SO4	20.54	47.67	2.42	29.37	12.14

Cabe anotar que aunque la mayor parte de silicio y aluminio quedó uniformemente distribuida en la superficie de la zeolita, existe ocurrencia de puntos o cristales muy bien determinados donde la composición difiere enormemente del resto, como en el cristal encontrado en la muestra repetida de Zβ 0.25, el cual resultó ser un cristal muy bien formado compuesto principalmente por silicio. Aparte de los tres componentes básicos (silicio, aluminio y oxígeno) también aparece carbono, cuya presencia puede deberse a restos de la plantilla orgánica utilizada para formar la zeolita amoniacal o del metanol empleado para impregnar el aluminio.

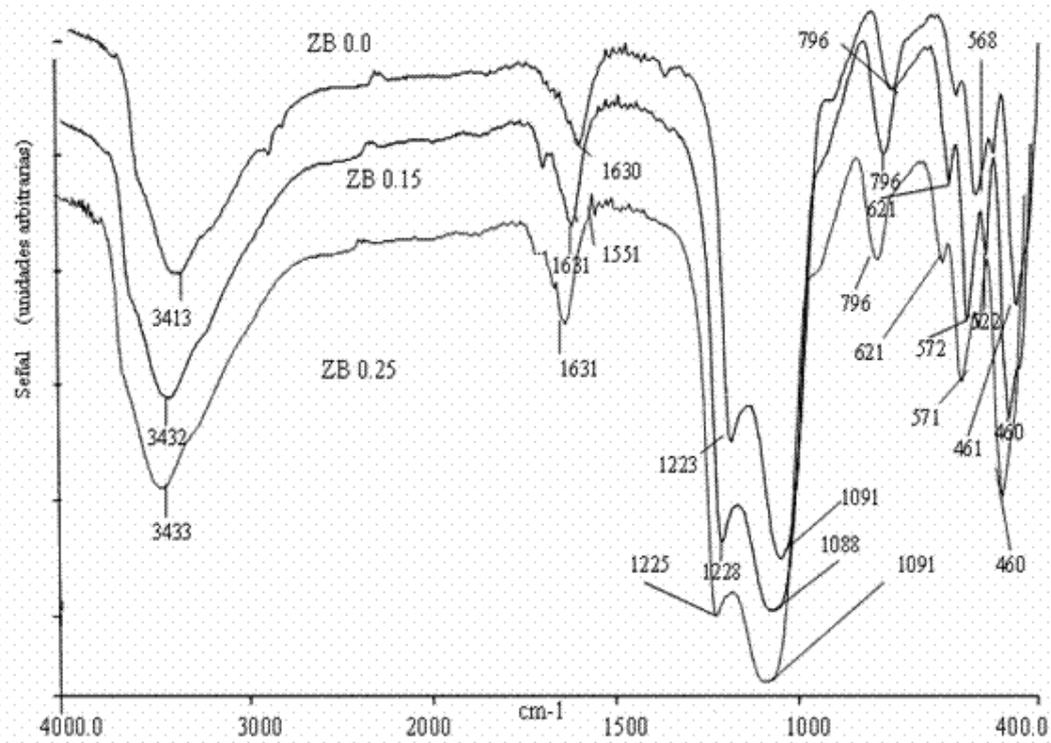
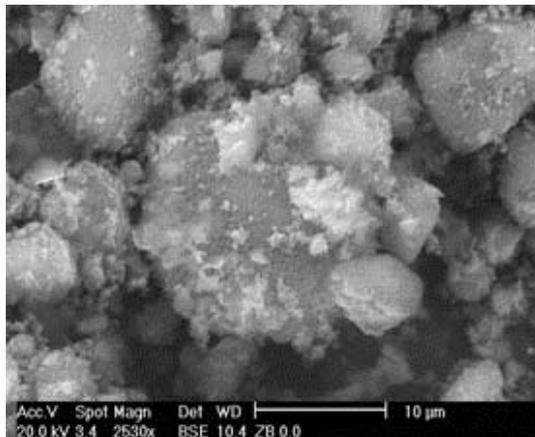
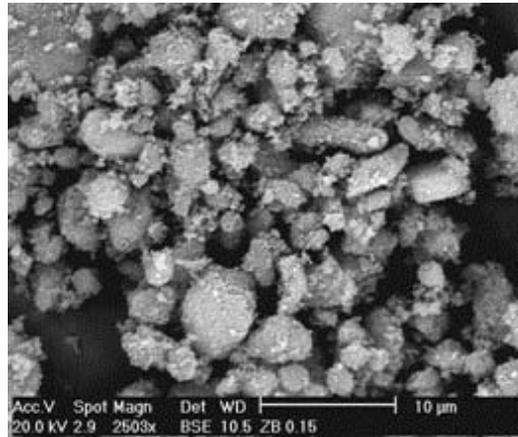


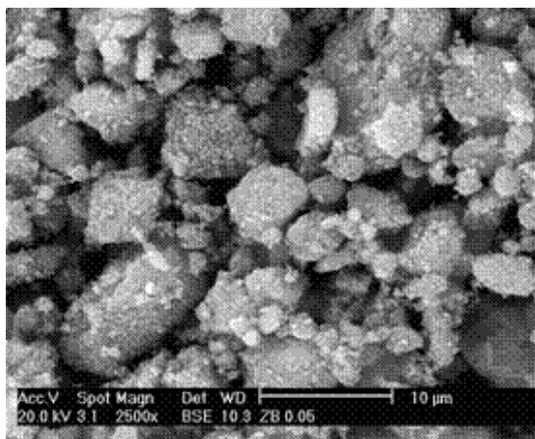
Figura 7. Espectros infrarrojos de la zeolita β activada (Z β 0.0), impregnada con aluminio al 0.15% (Z β 0.15) y al 0.25% (Z β 0.25)



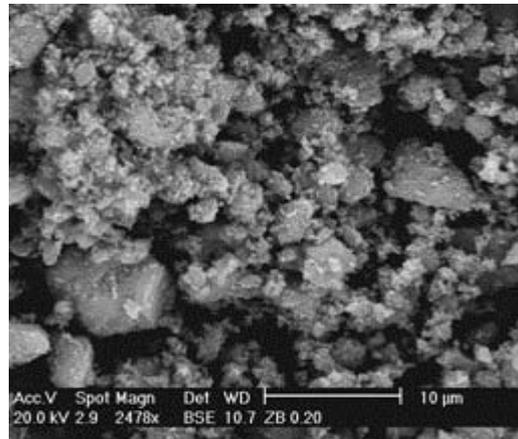
a.



c.



b.



d.

Figura 8. Microfotografías para las diferentes muestras de zeolita impregnada. a. Z β 0.00%. b. Z β 0.05%. c. Z β 0.15% d. Z β 0.25%

Tabla 3. Composición elemental de la zeolita β obtenida por absorción atómica

MUESTRA	Si (%)	Al (%)	Rel. Si/Al	% impregnación de aluminio
Zβ NH ₄ ⁺	36.92	2.60	14.20	-----
Zβ 0.00 %	37.50	2.64	14.20	-----
Zβ 0.10 %	37.36	2.76	13.53	0.12
Zβ 0.20 %	37.12	2.84	13.07	0.20

En la Tabla 3 se puede corroborar la impregnación de aluminio en las cantidades calculadas, pues como era de esperarse a medida que el porcentaje de aluminio se incrementa el valor de la relación Si/Al disminuye, demostrando que el aluminio fue impregnado exitosamente en la muestra.

La diferencia entre las composiciones encontradas por la absorción atómica y por el análisis EDAX, se podría deber principalmente a que el análisis EDAX solamente mide la composición elemental superficial de la muestra y la absorción atómica mide la composición global de la zeolita; de acuerdo a los resultados se podría decir que las zeolitas tienen mayor cantidad de aluminio en la superficie (extrarred) de acuerdo a los porcentajes de aluminio y la relación Si/Al obtenida por ambos métodos.

Los resultados de la titulación con hidróxido de sodio, expresados como meq. NaOH/g zeolita, se pueden apreciar en la Figura 10, con un máximo en 0.15%(w/w), concordando así con los resultados obtenidos por los otros dos métodos de caracterización de acidez; CEC y TPD.

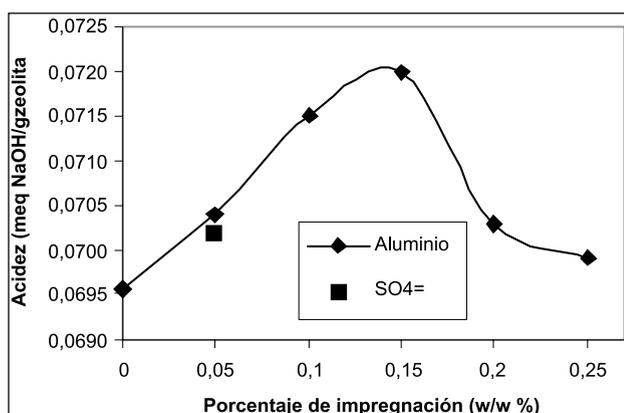


Figura 10. Acidez por titulación directa con NaOH en función del porcentaje impregnado

Los análisis de acidez CEC y TPD mostraron el mismo comportamiento para las zeolitas; la diferencia entre las magnitudes puede deberse a que la capacidad de intercambio determina la cantidad de sitios totales posibles

de intercambio en la zeolita, lo cual no cuenta únicamente los sitios ácidos (H⁺) sino que también cuenta iones sodio y potasio que están en la estructura y que se pueden intercambiar; en cambio, la quimisorción de amoníaco sí determina los sitios ácidos asequibles que adsorben una base débil como lo es el amoníaco. En general, se puede concluir de estos resultados que la zeolita beta impregnada con aluminio al 0.15% (Zβ 0.15) es la más ácida, y la acidez se incrementa inicialmente de acuerdo al contenido de aluminio, pero para porcentajes mayores a 0.15 vuelve a decrecer, posiblemente porque el aluminio en exceso degrada la estructura e interfiere con el acceso a algunos sitios ácidos.

Tabla 4. Determinación de acidez de las zeolitas

	CEC	TPD	CEC/TPD
Zβ 0.00	0.65	0.50	1.30
Zβ 0.05	0.73	0.56	1.30
Zβ 0.10	0.82	0.58	1.41
Zβ 0.15	0.87	0.62	1.40
Zβ 0.20	0.78	0.55	1.42
Zβ 0.25	0.72	0.55	1.31
Zβ SO ₄ ⁼	0.76	0.54	1.41

a. meq NH₄⁺/g b. meq NH₃/g

Se encontró que estas dos técnicas guardan una estrecha relación, siempre encontrada entre 1.3 y 1.4. Los valores de acidez encontrados para la zeolita calcinada concuerdan con los encontrados por Sánchez [13] y Kuehl [25].

Efecto de la impregnación sobre la actividad catalítica para la reacción de esterificación

Antes de pasar a probar los diferentes catalizadores, se realizaron varios ensayos preliminares para determinar las condiciones óptimas de operación; en estos ensayos se varió la temperatura de reacción entre 293 y 343 K, la agitación entre 300 y 1.000 rpm y el orden de agitación de los reactivos. De acuerdo a estos ensayos se determinó que la reacción se llevaría a cabo bajo 342 K de temperatura a presión atmosférica, 700 rpm de agitación, seis horas de reacción y alimentando primero el etanol con la zeolita, y en el caso de la reacción homogénea, primero alimentando el ácido acético con el catalizador (ácido sulfúrico).

El catalizador que mejor se comportó para la reacción de esterificación en fase líquida con relación equimolar fue la zeolita β impregnada con 0.15% de aluminio, como se muestra en la Figura 12. El comportamiento de los catalizadores en la reacción (Figura 11) mostró una tendencia similar a la encontrada en los análisis de acidez.

En la Tabla 5 se puede apreciar la variación en la velocidad de reacción respecto al tiempo para los catalizadores.

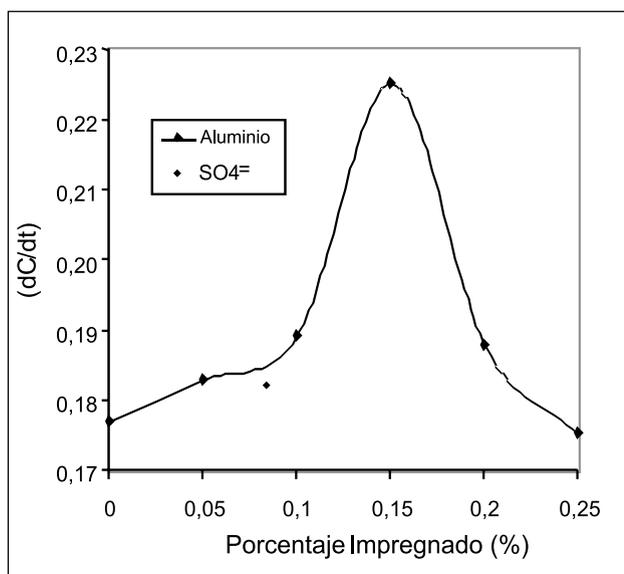


Figura 11. Velocidad de reacción en función del porcentaje impregnado para $t=150$ min.

Tabla 5. Velocidades de reacción a diferentes tiempos de reacción (mol/L.hr). $(-dC_{\text{etanol}}/dt)$

	Velocidades de reacción (mol/L.hr)			
	30 min	90 min	150 min	270 min
0.00%	0,251	0,214	0,177	0,103
0.05%	0,255	0,219	0,183	0,111
0.10%	0,255	0,222	0,189	0,124
0.15%	0,281	0,253	0,225	0,169
0.20%	0,195	0,192	0,188	0,180
0.25%	0,190	0,183	0,175	0,161
SO ₄ ⁼	0,324	0,265	0,206	0,088

Acerca del comportamiento de los catalizadores, se puede decir que aunque los catalizadores con menor contenido de aluminio (Z β 0.0, Z β 0.05, Z β SO₄ y Z β 0.10) muestran una mayor velocidad de reacción inicial, al paso del tiempo se estabilizan, mientras que los catalizadores con mayor contenido de aluminio (Z β 0.20 y Z β 0.25) a pesar de que al inicio llevan una menor velocidad de reacción, ésta decrece poco respecto al tiempo y al finalizar las seis horas alcanzan valores de conversión cercanos e incluso mayores que los de algunos de los catalizadores con menor contenido de aluminio, como puede apreciarse en la Figura 12. Se podría suponer entonces que al incrementar el contenido de aluminio en la zeolita el catalizador se vuelve más resistente a la desactivación, a pesar de que pierda un poco de actividad, la zeolita Z β 0.15% se encuentra en el punto medio entre estas dos tendencias, por lo que fue el mejor catalizador dentro del tiempo de reacción.

Tabla 6. Variación de la relación molar y su efecto sobre la conversión

	X _A (%)	Incremento porcentual con respecto a la reacción equimolar
Z β 0.15% equimolar	15.88	----
Z β 0.05%SO ₄ ²⁻ equimolar	13.89	----
10% Etanol – Z β 0.15%	17.15	7.41
10% Ácido – Z β 0.15%	19.61	19.01
10% Etanol – Z β 0.05%SO ₄ ⁼	14.75	5.83
10% Ácido – Z β 0.05%SO ₄ ⁼	19.84	30.03

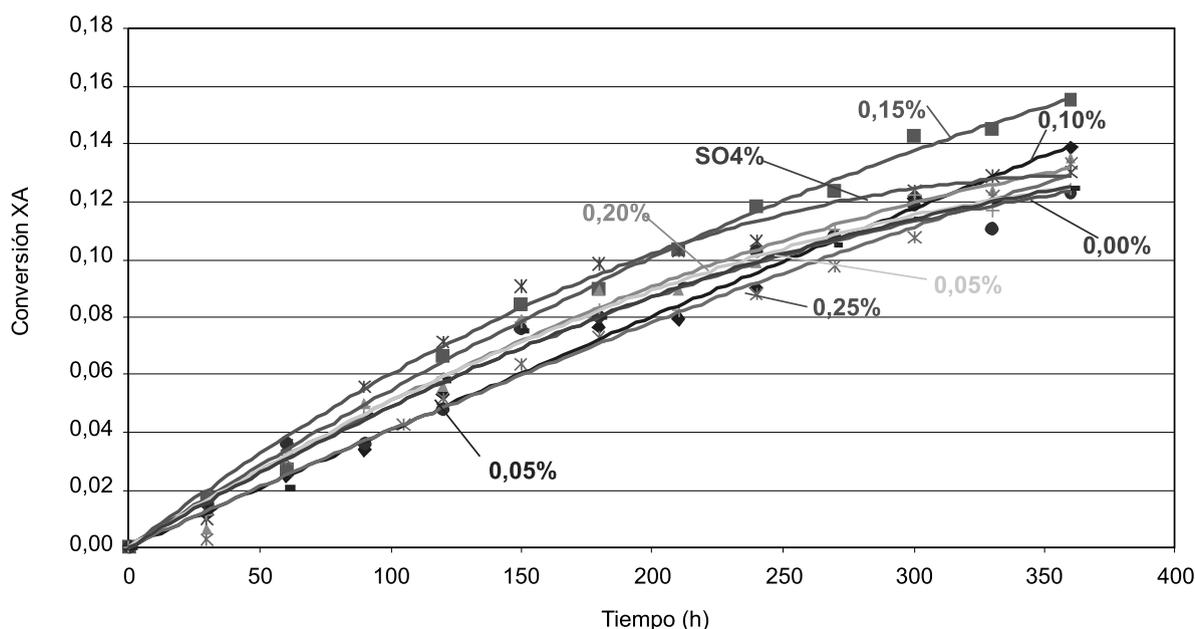


Figura 12. Conversión a acetato con catalizador heterogéneo.

El catalizador Zβ0.15% mostro buen desempeño catalítico y con el catalizador ZβSO₄ presentó un comportamiento particular para un tiempo de seis horas; se realizaron ensayos variando la relación molar de los reactivos y conservando las condiciones de trabajo que se manejan en la reacción equimolar, los resultados aparecen en la Tabla 6.

Se encontró que para el tiempo establecido, un exceso de ácido acético aumenta la conversión considerablemente por encima del 19% referida con la reacción en relación equimolar y para un exceso de etanol las conversiones se incrementan en un porcentaje bajo que no sobrepasa el 8%.

En el tiempo de reacción, la conversión lograda por el catalizador Zβ SO₄ estuvo siempre sobre la conversión lograda por el catalizador Zβ 0.15% para la reacción con exceso de ácido acético, de lo cual se puede decir que un incremento de ácido acético beneficia la reacción y no permite que el catalizador pierda actividad, por lo menos hasta un periodo de seis horas. De los resultados se establece que al incrementar la cantidad de ácido acético, el catalizador puede presentar una adsorción selectiva por las moléculas de ácido, proporcionando más sitios activos y favoreciendo la reacción.

Conclusiones

La impregnación por el método de mezcla mecánica utilizado es una forma sencilla para modificar la acidez de la zeolita β y se nota que existe un máximo para la impregnación, donde presenta su mayor actividad catalítica.

En la caracterización de las zeolitas se pudo establecer, que la estructura de los catalizadores no presenta mayores alteraciones debido a la impregnación, comparando las zeolitas modificadas con la zeolita de referencia Zβ 0.00%; los catalizadores siguen presentando su microporosidad y formas, además su cristalinidad y estructura no se vieron alteradas en gran forma.

Evidentemente la impregnación en porcentajes bajos de la zeolita β con nitrato de aluminio, utilizando metanol como agente dispersante, presenta un incremento de la acidez en la zeolita, con un máximo a 0.15% (%w/w), corroborado por los ensayos de caracterización mediante quimisorción de amoníaco, capacidad de intercambio catiónico y titulación directa con NaOH; este máximo de acidez tiene correspondencia directa con la actividad catalítica en la reacción de esterificación de etanol con ácido acético en relación equimolar.

La influencia del exceso de uno de los reactivos en la reacción también se estudió, encontrando que las conversiones alcanzadas difieren notoriamente alimentando el mismo exceso para los dos reactivos; luego, para un exceso de 10% molar de etanol la conversión se incrementa entre el 5% y 8% respecto a la proporción

equimolar, y para un exceso de ácido acético el incremento es superior al 19%, esto puede deberse a una adsorción selectiva del catalizador por las moléculas del ácido, haciendo que existan mayores sitios activos para que se efectúe la reacción.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ) y al Centro de Catálisis Heterogénea (CCH) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional de Colombia; a Ingeominas, a Quimica Ltda., por su ayuda prestada y la disposición de equipos.

Bibliografía

1. Aspen Tech. *ASPEN PLUS: Advanced System for Process Engineering*, Version 11.1.
2. Ávila C.; Saavedra N., "Factibilidad del empleo del catalizador FCC de equilibrio en una Reacción de esterificación", Proyecto de grado en Ingeniería química, Universidad Nacional, Bogotá, 2003.
3. Ayres, G., *Análisis químico cuantitativo*. Harper and Row Publishers, Inc. Nueva York, 1970, 342-343.
4. Akata, B.; Warzywoda, J.; Weiss, A.; Sacco, Jr., "A. Characterization of Acid Sites in Zeolite Beta by FT-IR and Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction", Poster de presentación, Décimo octavo Congreso de la Sociedad Norte Americana de Catálisis, (18thNAM), Cancún, México, Junio 1-6, 2003.
5. Bekkum, H.; Flanigen, E.; Jacobs, P.; Jansen, J., *Studies in surface science and catalysis*, Elsevier Science B.V., 2001, 345-382.
6. Cambor, M.; Corma, A.; Valencia, S., "Characterization of nanocrystalline zeolite Beta", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 25, 1998, 59-74.
7. Cambor, M., Corma, A. Valencia, S., "Synthesis in fluoride media and characterization of aluminosilicate zeolite beta", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, 1998, 2137-2145.
8. Departamento Administrativo Nacional de Estadística, DANE.
9. Gómez, Álvaro, "Desarrollo de un catalizador apropiado para la producción de acetato de etilo a partir de etanol hasta nivel de banco", Proyecto de postgrado en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, 1991.
10. Gonzáles, E. y Zárate, P., "Evaluación de catalizadores sólidos para la esterificación de ácido acético en fase líquida", Proyecto de grado en ingeniería química, Universidad Nacional, Bogotá, 1997.
11. Kuelhl, H. and Timken, H., "Acid sites in zeolite Beta: effects of ammonium exchange and steaming", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vols. 35-36, 2000, 521-532.
12. Kunkeler, P.; Zuurdeeg, B.; Van der Waal, J.; Van Bokhoven, A.; Koningsberger, D. y Van Bekkum, H., "Zeolite

Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity", *Journal of Catalysis*, Vol. 180, 1998, 234-244 .

13. Merck. Index Merck.
14. Ospina, J.; Peña, M., "Evaluación de catalizadores para la esterificación de etanol con ácido acético en fase de vapor", Proyecto de grado ingeniería química, Universidad Nacional, Bogotá, 1990.
15. Otálora, W.; Villanueva, F., "Cinética global para la obtención de acetato de amilo", Proyecto de grado en ingeniería química, Universidad Nacional, Bogotá, 2002.
16. Oumi, Y.; Mizuno, R.; Azuma, K.; Nawata, S.; Fukushima, T.; Uozumi, T.; Sano, T., "Reversibility of dealumination-realumination process of BEA zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 49, 2001. 103-109.
17. Robson, H., "Characterization by infrared spectroscopy", *Microporous Materials*, Vol. 22, 1998, 495-666.
18. Roth, Luz, "Evaluación de catalizadores para la obtención de acetato de etilo a partir de etanol y ácido acético", Proyecto de grado ingeniería química, Universidad Nacional, Bogotá, 2001.
19. Sánchez, F., "Alquilación de isobutanos con butenos sobre zeolitas", Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2003.
20. Sánchez, Francisco José, *Prácticas con zeolitas*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, junio de 2003.
21. Sánchez, F. y Rodríguez, G., "Esterificación. Ingeniería e Investigación", Vol. 33, Publicación Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, mayo 1996. 87 .
22. Vargas, Julio César, "Estudio de la actividad de catalizadores ácidos sólidos zeolíticos en la alquilación de isobutano con butenos", Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2000.
23. Yang, C.; Wang, J.; Xu, Q.; "Aluminated zeolites b and their properties II. Basicities of aluminated zeolites b: an FTIR study of chemisorbed pyrrole", *Microporous Materials*, Vol. 11, 1997, 361-268.
24. Yang, C.; Xu, O., "States of aluminum in zeolite beta and influence of acidic or basic medium", Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, China, 1997, *Zeolites*, Vol. 19, 1997, 404-410.
25. Zaiku X.; Jiaqing B.; Yiquing Y.; Qingling C.; Chengfang Z., "Effect of treatment with NaAlO₂ solution on the surface acid properties of zeolite b", *Journal of Catalysis*, Vol. 205, 2002, 58-66.