

**COMPARACION ENTRE LOS CATALIZADORES ACIDO SULFURICO Y
ZEOLITAS H-Y PARA LA ESTERIFICACION DE ACETATO DE AMONIO Y
HEPTANOL.**

**MARILINA CASTELLANOS VILLAMIZAR.
MAYERLY SUAREZ IBARRA.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA.
BUCARAMANGA.**

2007.

**COMPARACION ENTRE LOS CATALIZADORES ACIDO SULFURICO Y
ZEOLITAS H-Y PARA LA ESTERIFICACION DE ACETATO DE AMONIO Y
HEPTANOL.**

**MARILINA CASTELLANOS VILLAMIZAR.
MAYERLY SUAREZ IBARRA.**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de:
Ingenieros Químicos.**

**Director:
MARK T. HOLTZAPPLE
Ingeniero Químico
TEXAS A&M UNIVERSITY**

**Lector:
ARISTÓBULO CENTENO HURTADO
Profesor Ingeniería Química
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA.
BUCARAMANGA.**

2007.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores expresan sus agradecimientos a:

TEXAS A&M UNIVERSITY. Por haber permitido los medios necesarios para la investigación, así como sus instalaciones donde fueron llevados a cabo todos sus experimentos.

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA. Universidad Industrial de Santander. Por brindar todo el conocimiento adquirido.

PROFESOR ARISTÓBULO CENTENO HURTADO. Ingeniero Químico. Profesor de la escuela de Ingeniería Química Universidad Industrial de Santander. Por su apoyo y colaboración.

GRUPO DE INVESTIGACION Proceso MixAlco. Por su apoyo y solvencia durante el desarrollo de la pasantía.

A Dios por sus bendiciones y sabiduría.

A mi madre Carmen por su apoyo y amor durante mi vida.

A mi padre Gilberto por su apoyo en los proyectos emprendidos.

A mis hermanos Maria Isabel y Gilberto por su colaboración en mi carrera.

A Eduard Alberto por su comprensión y amor.

A mis amigos por los momentos felices de la UIS.

MAYERLY.

A Dios por las bendiciones que derrama

sobre nosotros todos los días.

A mi madre Evila, mi padre Luis y a mis hermanas Zulay y Marely,

por su gran apoyo y amor incondicional.

A mis queridos amigos por su compañía y comprensión.

A mi familia en general por acompañarme a lo largo de mi carrera.

MARILINA.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEORICO	2
1.1 Descripción del proceso MixAlco	2
1.2 Reacción de esterificación	4
1.3 Catalizadores	5
1.3.1 Catálisis homogénea (Ácido Sulfúrico)	6
1.3.1.1 Mecanismo reacción en fase homogénea	6
1.3.2 Catálisis heterogénea (Zeolitas H-Y)	9
1.3.2.1 Mecanismo reacción en fase heterogénea	9
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
2.1 Experimentos Preliminares	14
2.2 Actividad catalítica	14
2.2.1 Sistema de reacción	14
2.2.2 Carga al reactor	15
2.2.3 Procedimiento de reacción	15
2.3 Calcinación de las zeolitas	16
2.4 Análisis de las muestras	16
2.5 Determinación de amoníaco	17
3. RESULTADOS Y DISCUSION	18
3.1 Tiempo y temperatura de reacción	18
3.2 Actividad catalítica	20
3.2.1 Efecto de la calcinación	21

3.2.2 Efecto de la relación Si/Al	23
3.3 Análisis de las muestras	23
3.3.1 Análisis muestra acetato de amonio	23
3.3.2 Análisis muestra del producto	24
3.4 Determinación de amoníaco	24
4. CONCLUSIONES	27
5. RECOMENDACIONES	29
BIBLIOGRAFÍA	30
ANEXOS	
Anexo A. Equipo utilizado para la reacción	
Anexo B. Determinación de amoníaco producido	
Anexo C. Resultados análisis cromatografico del producto	

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama de flujo para el Proceso MixAlco.
- Figura 2.** Reacción general de esterificación.
- Figura 3.** Reacción de esterificación del acetato de amonio.
- Figura 4.** Diagrama de bloques del desarrollo experimental.
- Figura 5.** Aparato utilizado para la esterificación.
- Figura 6.** Conversión del agua producida en la reacción de esterificación entre el Acetato de Amonio y Heptanol sin catalizador.
- Figura 7.** Temperatura de reacción para la esterificación de Acetato de Amonio con Heptanol sin catalizador.
- Figura 8.** Efecto de la temperatura para la reacción de esterificación de acetato de amonio con heptanol.
- Figura 9.** Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol.
- Figura 10.** Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol a partir de 300 minutos.
- Figura 11.** Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol catalizada con Zeolita tipo H-Y calcinadas y sin calcinar.
- Figura 12.** Formación de centros ácidos de Lewis al calcinar las zeolitas.
- Figura 13.** Selectividad de las zeolitas H-Y en la reacción entre Acetato de amonio y heptanol.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Especificaciones Zeolitas Y (FAU)
- Tabla 2.** Resultados análisis cromatografico muestra de acetato de amonio preparada para la reacción de esterificación.
- Tabla 3.** Calculo de amoniaco producido durante la reacción.

RESUMEN

TÍTULO: COMPARACIÓN ENTRE LOS CATALIZADORES ÁCIDO SULFÚRICO Y ZEOLITAS H-Y PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ACETATO DE AMONIO Y HEPTANOL.*

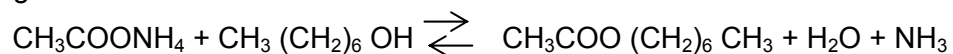
AUTOR(ES): Marilina Castellanos Villamizar**
Mayerly Suárez Ibarra**

PALABRAS CLAVES: Esterificación, proceso MixAlco, agente buffer, catalizador heterogéneo, catalizador homogéneo.

DESCRIPCIÓN:

En el proceso MixAlco (Holtzapfle, et. al., 1997), en el cual se convierte biomasa en una mezcla de alcoholes, es importante evaluar la posibilidad de producir alcoholes utilizando bicarbonato de amonio como agente buffer en la fermentación de la biomasa.

El propósito de este proyecto fue valorar la efectividad de la catálisis heterogénea en la siguiente reacción:



Los catalizadores heterogéneos valorados fueron Zeolitas H-Y con diferentes relaciones molares de Si/Al, los cuales se utilizaron sin calcinar y después de calcinación. Los resultados fueron comparados con los obtenidos llevando a cabo la reacción sin catalizador y con un catalizador homogéneo como el ácido sulfúrico. Se encontró que se obtiene una mejor actividad con la zeolita H-Y de mayor relación molar Si/Al utilizada y que al calcinar las zeolitas la conversión aumenta pero no significativamente.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Mark T. Holtzapfle, Ingeniero Químico PhD.

ABSTRACT

TITLE: COMPARISON OF SULFURIC ACID AND ZEOLITES H-Y CATALYSTS FOR THE ESTERIFICATION OF AMMONIUM ACETATE AND HEPATNOL*.

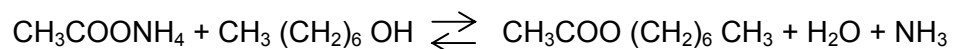
AUTHOR(S): Marilina Castellanos Villamizar**
Mayerly Suárez Ibarra**

KEY WORDS: Esterification, the MixAlco Process, buffering agent, catalyst, heterogeneous, homogeneous.

DESCRIPTION:

In the MixAlco process (Holtzapple, et. al., 1997), which converts biomass into a mixture of alcohols, it is important to assess the possibility of producing fuel alcohols using ammonium bicarbonate as a buffer agent for the biomass fermentation.

The purpose of this thesis was to assess the effectiveness of heterogeneous catalysis in the following reaction:



The heterogeneous catalysts assessed were Zeolites H-Y with different Si/Al molar ratio and these Zeolites were used without calcination and after calcination. The results were compared with those obtained by carrying out the reaction without catalyst and those in which homogeneous catalyst such as sulfuric acid was used. A better activity was obtained with the Zeolites H-Y of greater relation molar used Si/Al and that, when the calcination is carry out, the conversion increases but not significantly.

*Research

**Physiochemical Engineering's Faculty, Chemical Engineering's Department, Director: Mark T. Holtzapple.

INTRODUCCIÓN

El proceso MixAlco desarrollado por Holtzaple con.pers, 1997, convierte la biomasa en una mezcla de alcoholes combustibles, tales como propanol, butanol y pentanol usando una mezcla de microorganismos que forman ácidos carboxílicos, los cuales, debido a que se usa un agente buffer para neutralizar los ácidos, se convierten en sales de carboxilatos que posteriormente son sometidos a una serie de procesos químicos para transformarlos en alcoholes. Se ha encontrado que al utilizar bicarbonato de amonio como agente buffer en la fermentación se obtienen muy buenos rendimientos ¹, en este caso, los caldos de fermentación poseerían sales de amonio (por ejemplo, acetato de amonio) que deben ser convertidos en alcoholes.

En investigaciones previas se ha encontrado que es posible obtener ésteres mediante la reacción de esterificación entre sales de amonio y alcoholes ⁶, dichos ésteres podrían ser convertidos en alcoholes utilizando hidrógeno, de esta forma, el principal objetivo de este trabajo es evaluar la parte de esterificación del proceso MixAlco, es decir, la reacción de esterificación entre el acetato de amonio y heptanol, descartando la posibilidad de que se formen compuestos indeseables que alteren el producto final del proceso y examinado la efectividad de diferentes catalizadores heterogéneos comparándolos con la reacción utilizando catalizadores homogéneos convencionales.

Para catálisis heterogénea se utilizan zeolitas H-Y con las cuales se evalúa el efecto de la relación molar Si/Al en la actividad catalítica y el efecto de la calcinación llevando a cabo reacciones con Zeolitas calcinadas y sin calcinar. Los resultados anteriores son comparados con la reacción catalizada con ácido sulfúrico.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO MIXALCO.

Durante 16 años, se ha estado desarrollando el proceso MixAlco, el cual se ha encontrado ser muy flexible en los productos que se pueden obtener del mismo (e.g., ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes primarios, alcoholes secundarios). Debido a ello existen diferentes versiones, dependiendo del producto que se quiera obtener. La versión que utiliza bicarbonato de amonio como agente buffer se aprecia en la Figura 1.

La biomasa es primero pretratada con cal, este proceso se requiere para aumentar su biodigestibilidad. El próximo paso es la fermentación que utiliza microorganismos formando sales de amonio. El residuo no digerido sale de la fermentación y puede ser utilizado como combustible en una caldera, o puede ser gasificado para producir hidrógeno. El caldo de fermentación es clarificado y entonces va a un evaporador para aumentar la concentración. Las sales amónicas concentradas son enviadas a una columna de esterificación donde reaccionan con heptanol para obtener una mezcla de ésteres, agua y amoníaco. El agua y el amoníaco son reciclados y se hacen reaccionar con CO_2 producto de la fermentación, obteniendo NH_4HCO_3 que se emplea como agente de amortiguamiento. Finalmente la mezcla de ésteres es convertida en alcoholes utilizando hidrógeno. Una columna separa el heptanol de los otros alcoholes de bajo peso molecular. El heptanol es reciclado a la esterificación y los alcoholes de bajo peso molecular son el producto final.

La habilidad de utilizar una gran variedad de materia prima (biomasa), la ausencia de condiciones antisépticas de proceso, y la habilidad de utilizar equipos económicos son algunas de las ventajas de este proceso 1 .

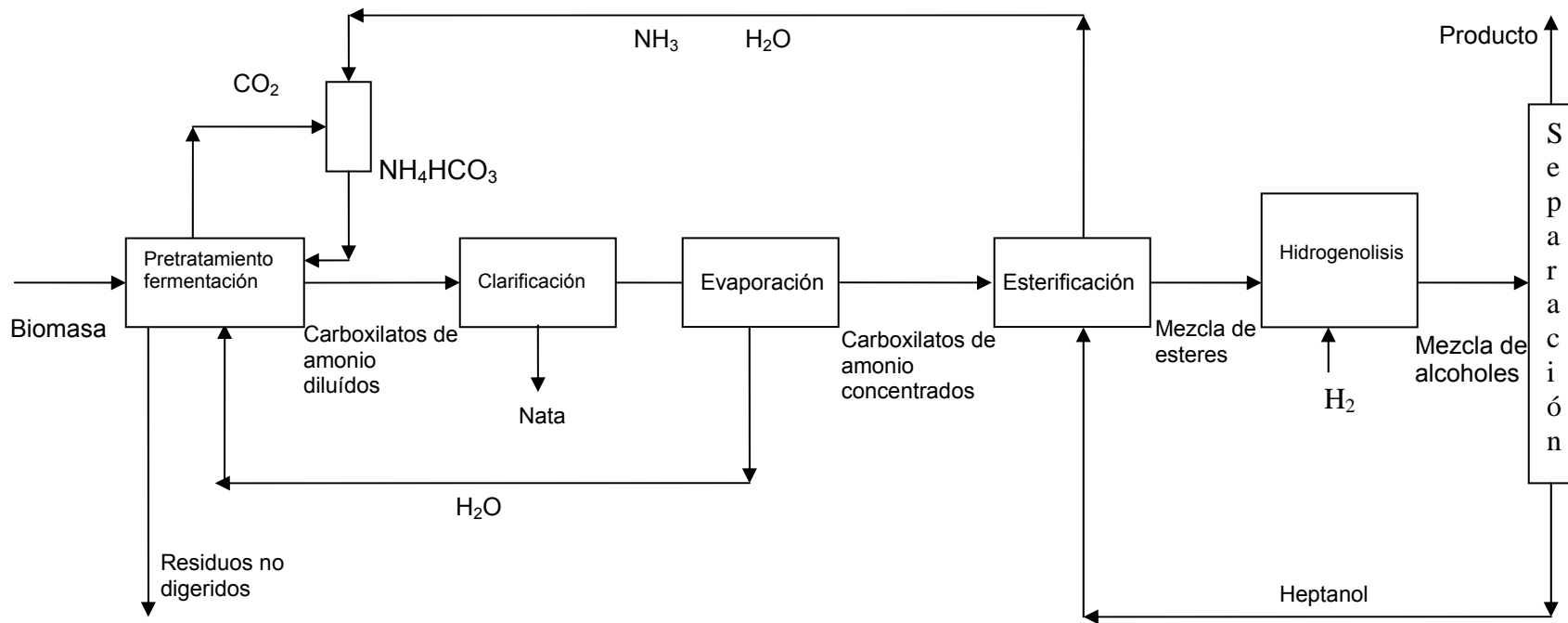


Figura 1. Diagrama de flujo para el Proceso MixAlco cuando se utiliza NH_4HCO_3 para la Fermentación. Fuente: Biofuels and chemicals for biomass.

1.2 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.

Se denomina esterificación al proceso por el cual se sintetiza un éster. Desde el punto de vista químico un éster es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un oxácido y un alcohol 11 .

En este caso la reacción de esterificación se lleva a cabo entre una sal de amonio (acetato de amonio) y un alcohol. La reacción de esterificación es la siguiente y se lleva a cabo en dos etapas:

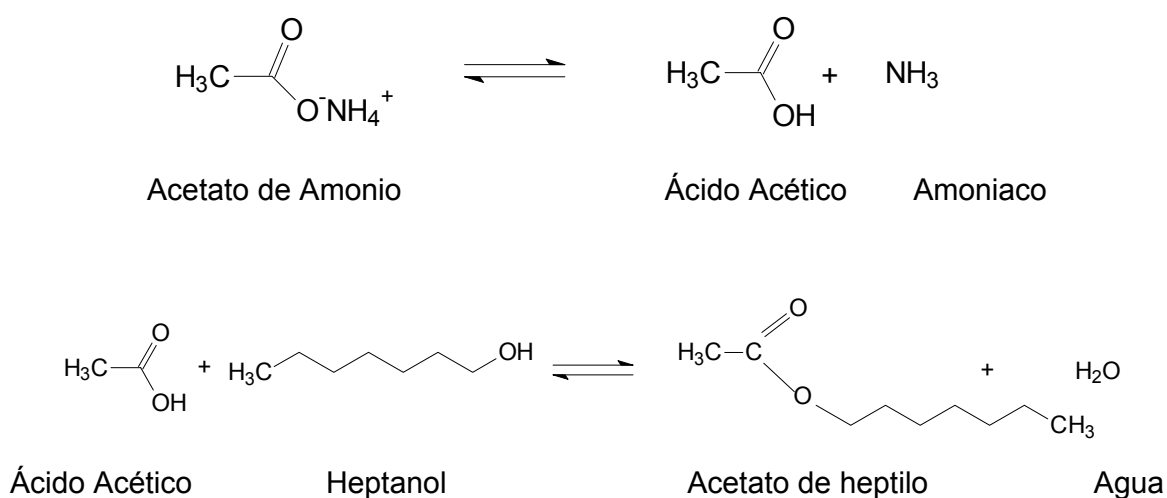
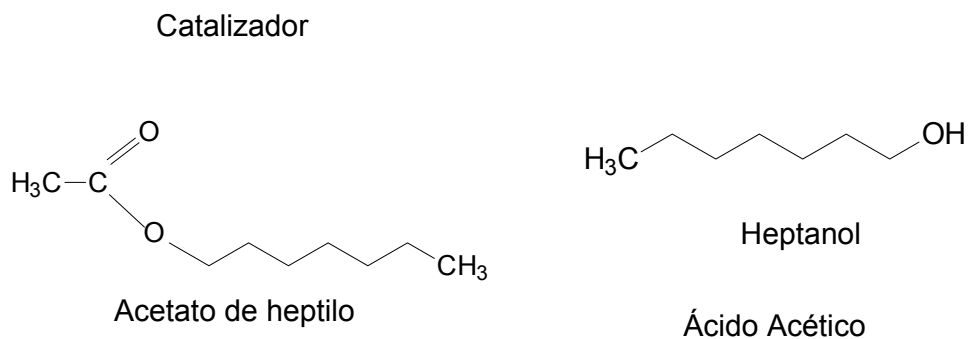


Figura 2. Reacción general de esterificación.

Los posibles compuestos que se esperan que estén presentes al final de la reacción son:



Las condiciones de reacción más cercanas reportadas por la literatura son para la reacción entre acetato de amonio y hexanol a presión atmosférica y una temperatura de 142-158°C [6], estos datos fueron usados solo como base, ya que no se ha estudiado hasta ahora las condiciones de esta reacción.

1.3 CATALIZADORES.

Los catalizadores son especies que son capaces de direccionar y acelerar termodinámicamente las reacciones mientras permanecen inalteradas hasta el final de la reacción. Estas no pueden cambiar el equilibrio termodinámico de la reacción [3].

La esterificación de los ácidos carboxílicos con alcoholes es bien conocida y los catalizadores han sido estudiados extensamente [13]; sin embargo, poca atención ha sido prestada a la esterificación de sales. En investigaciones anteriores, se ha encontrado que es posible obtener ésteres por reacción de sales de amonio con alcoholes [6]; sin embargo, no se ha evaluado la actividad catalítica para la reacción de interés específica. Tres tipos de catalizadores sólidos ácidos han sido empleados y su actividad es comparada con un catalizador homogéneo (H_2SO_4) y con la reacción no catalizada. La ventaja de los catalizadores sólidos ácidos es que ellos son fáciles de recuperar y regenerar y ellos no introducen componentes extraños al producto. Se ha encontrado que para la reacción entre ácido acético y butanol la actividad de las zeolitas depende de la razón Al/Si [13], es por eso que los tres tipos de catalizadores sólidos son Zeolitas tipo H-Y con diferentes relaciones de Si/Al, de 30, 60 y 80 respectivamente.

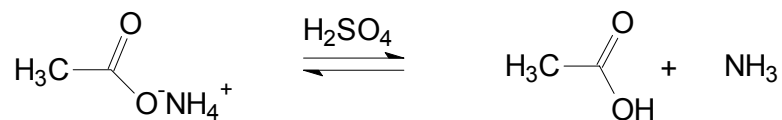
1.3.1 Catálisis homogénea (Ácido Sulfúrico).

La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. La ventaja de este tipo de catálisis es que se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por esta razón se puede dominar mejor el proceso catalítico. Una de las desventajas es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante.

El Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) es un ácido líquido mineral fuerte que ha sido tema de gran estudio para la esterificación de ácidos carboxílicos, ya que ha resultado ser un catalizador homogéneo eficaz para este tipo de reacción [12].

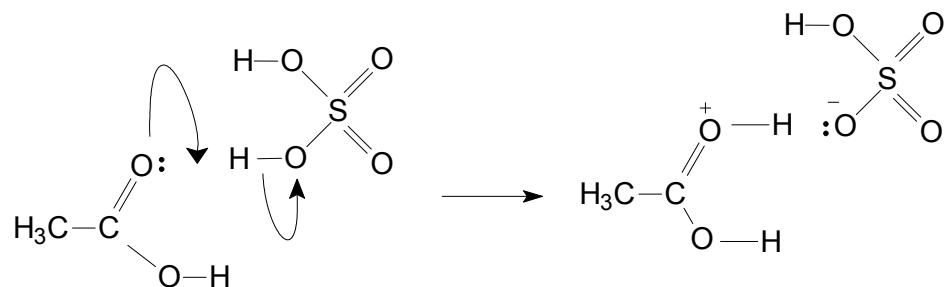
1.3.1.1 Mecanismo de la reacción en fase homogénea [17].

En primer lugar, el acetato de amonio se transforma en ácido acético y amoníaco:

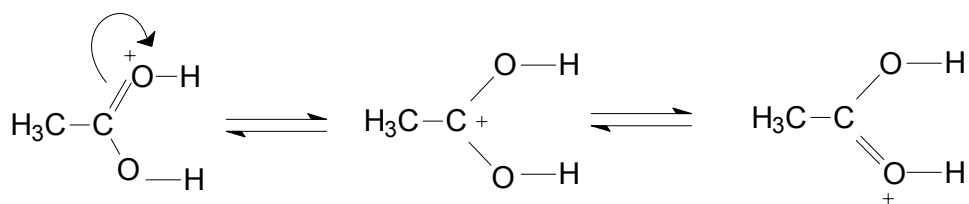


A su vez, el ácido acético comienza la reacción usando el ácido sulfúrico como catalizador, suponiendo que el amoníaco es un compuesto que no interviene en la reacción, se continua con el mecanismo propio de una reacción de esterificación;

Primer Paso: En el primer paso el ácido acético toma un protón (un ion de hidrógeno) del ácido sulfúrico concentrado, el protón se une a uno de los pares solitarios del oxígeno que posee doble enlace con el átomo de carbón.

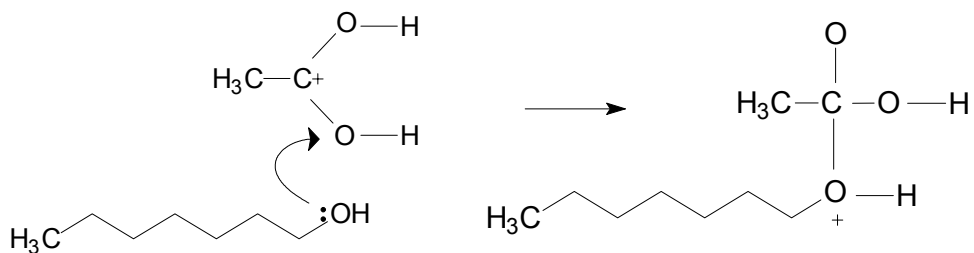


La transferencia del protón al oxígeno da una carga positiva, pero es realmente engañoso escribir la estructura de esta manera. La carga positiva es deslocalizada sobre el conjunto del extremo derecho del ion, es decir se puede pensar que cambia de puesto para dar esta estructura



Las diferentes estructuras se conocen como estructuras de resonancia o formas catiónicas. Existirá cierto grado de carga positiva en los dos átomos de oxígeno, y también en el átomo de carbono. Para continuar se toma la estructura donde la carga positiva esta en el átomo de carbono.

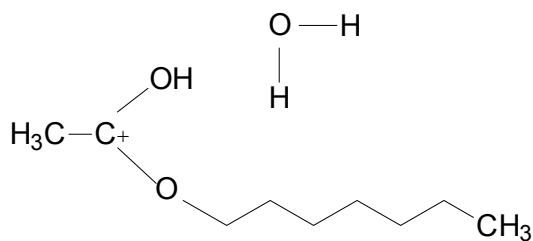
Segundo paso: La carga positiva del átomo de carbono es atacada por uno de los pares solitarios del oxígeno de la molécula de heptanol.



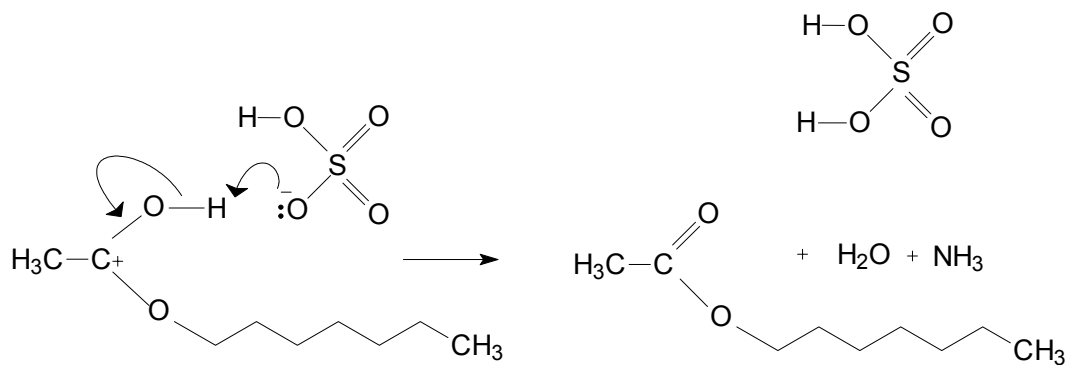
Tercer paso: Posteriormente un protón (un ion de hidrogeno) consigue ser transferido del átomo de oxígeno inferior a uno de los otros.



Cuarto paso: Ahora una molécula de agua se pierde del ion.



Quinto paso: El hidrógeno es removido de la molécula restante mediante el hidrogensulfato formado antes en el primer paso, de esta forma se obtiene el ester, acompañado de agua y de amonio a su vez que el ácido sulfúrico es regenerado.

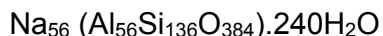


1.3.2 Catálisis heterogénea (Zeolitas H-Y).

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Para que el fenómeno catalítico ocurra se necesita cierta interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido [7].

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza y se conocen hace casi 250 años como minerales de los aluminosilicatos. Ejemplos de estas son faujasita, mordenita, offretita, ferrierita, erionita y chabazita. Hoy, estas y otras estructuras de zeolitas son de gran interés en catálisis [16]. La fórmula general de la composición de una zeolita es: $Mx/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, donde los cationes M de valencia n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato [18].

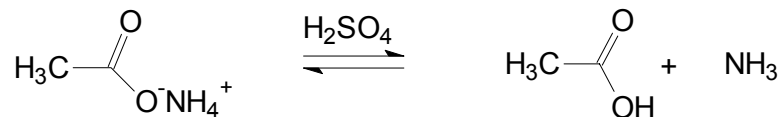
La zeolita Y es una zeolita sintética isoestructural con la zeolita natural FAUJASITA. Siendo la zeolita mas utilizada en la actualidad debido a su uso como catalizador en el craqueo catalítico en lecho fluidizado [11]. La fórmula general de la zeolita de síntesis es:



1.3.2.1 Mecanismo de la reacción en fase heterogénea [10]

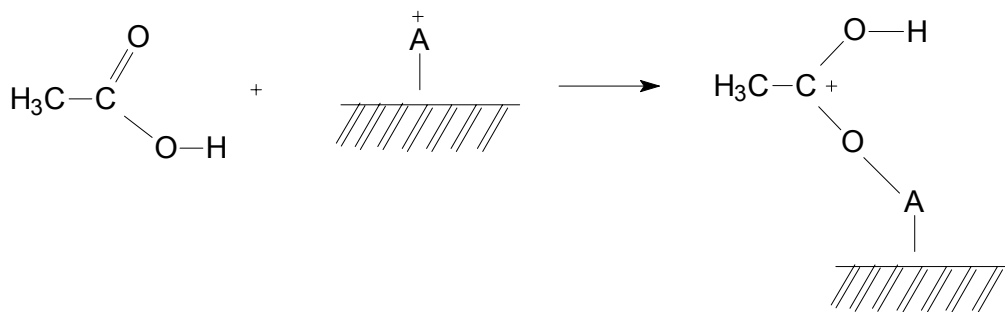
Para este tipo de zeolitas algunos autores han propuesto un mecanismo de reacción que podría ser aplicable a la reacción que se estudia.

En primer lugar, el acetato de amonio se transforma en ácido acético y amoníaco:



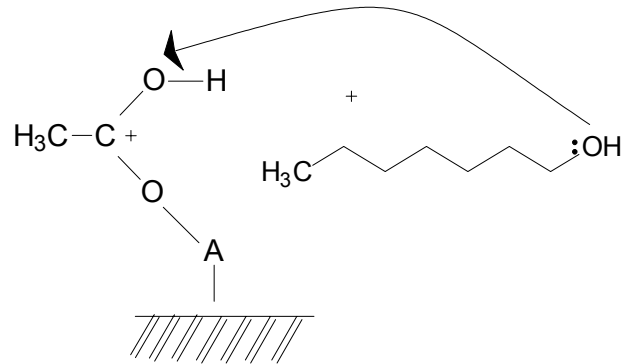
A su vez, el ácido acético comienza la reacción usando la zeolita como catalizador, suponiendo que el amoníaco es un compuesto que no interviene en la reacción, se continua con el mecanismo propio de una reacción de esterificación;

Primer Paso: En el primer paso el ácido acético toma un protón de la zeolita, el protón se une a uno de los pares solitarios del oxígeno que posee doble enlace con el átomo de carbón.

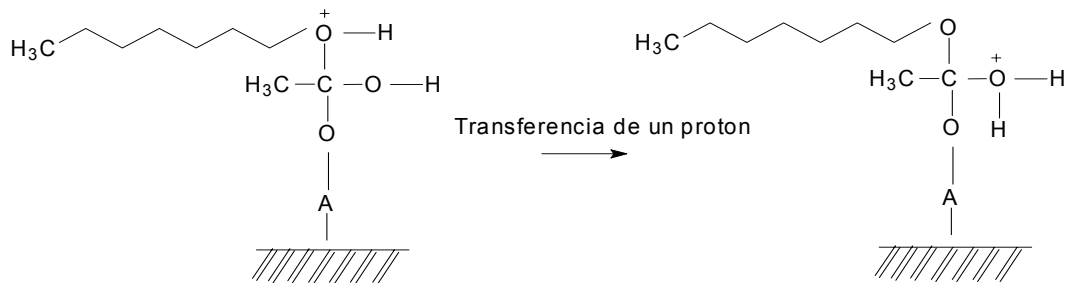


La transferencia del protón al oxígeno da una carga positiva que es deslocalizada sobre el conjunto del extremo derecho del ion, en este caso también se presentan las estructuras de resonancia o formas canónicas. Para continuar se toma la estructura donde la carga positiva esta en el átomo de carbono.

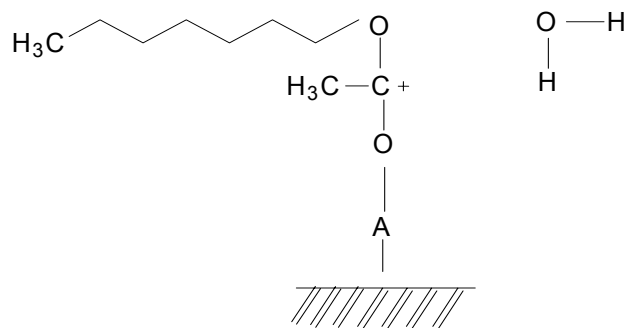
Segundo paso: La carga positiva del átomo de carbono es atacada por uno de los pares solitarios del oxígeno de la molécula de heptanol.



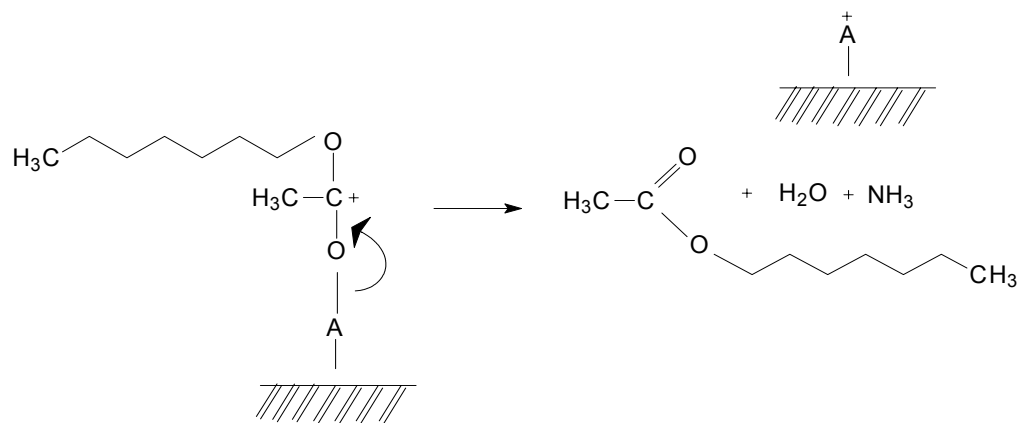
Tercer paso: Posteriormente un protón consigue ser transferido del átomo de oxígeno superior al otro.



Cuarto paso: Ahora una molécula de agua se pierde del ion.



Quinto paso: La carga positiva del carbono es atacada para formar el éster y regenerar la zeolita, finalmente se obtiene como productos el amoníaco, el agua y el octanoato de metilo.



Cabe aclarar que este mecanismo de reacción constituye una especulación que debe ser comprobada con un estudio experimental detallado sobre la reacción y los fenómenos de quimisorción de las especies involucradas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el fin de realizar una comparación de los catalizadores ácidos para la reacción entre acetato de amonio y heptanol, se seleccionaron como catalizador heterogéneo las zeolitas tipo H-Y con tres diferentes relaciones de Si/Al sin calcinar y calcinadas; el ácido sulfúrico, como catalizador homogéneo y la reacción sin catalizador son los blancos de comparación. La reacción de esterificación del acetato de amonio se representa en la figura 3. Como se puede observar, el acetato de amonio reacciona con el heptanol y se transforma en Acetato de heptilo, agua y amoníaco.

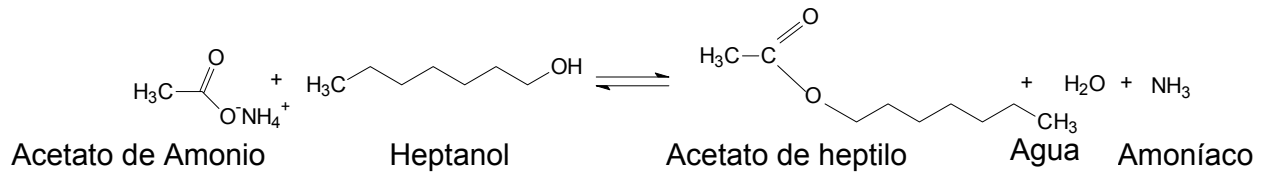


Figura 3. Reacción de esterificación del acetato de amonio.

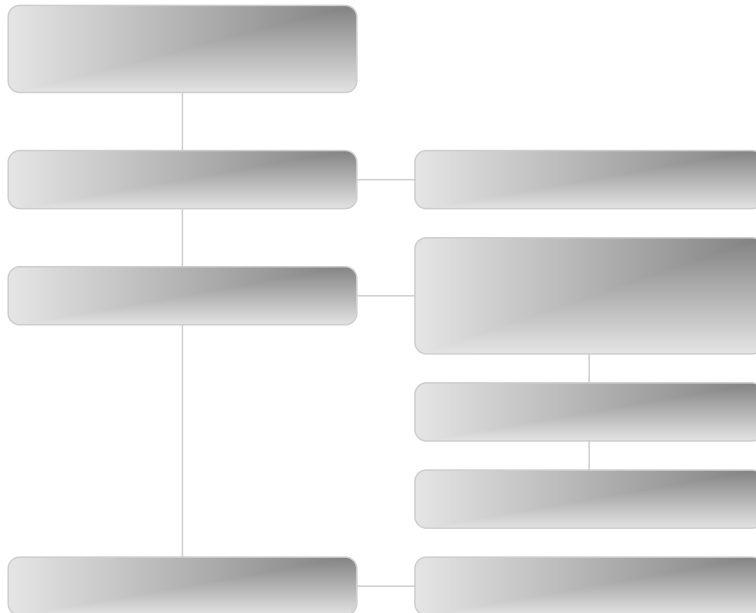


Figura 4. Diagrama de bloques del desarrollo experimental.

2.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES.

Para evaluar la actividad catalítica fue necesario analizar las condiciones de la reacción debido a que no se ha realizado un estudio para esta reacción específica, para ello se realizaron experimentos sin catalizador con el fin de encontrar el tiempo necesario de reacción y el rango de temperatura adecuado.

2.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La actividad catalítica se determinó analizando el comportamiento de los catalizadores frente a la reacción del acetato de amonio con heptanol, evaluando la influencia de la relación de Si/Al en las zeolitas y la calcinación de las mismas, a su vez se realizaron reacciones con ácido sulfúrico como catalizador y la reacción sin catalizador como punto de comparación.

2.2.1 Sistema de reacción.

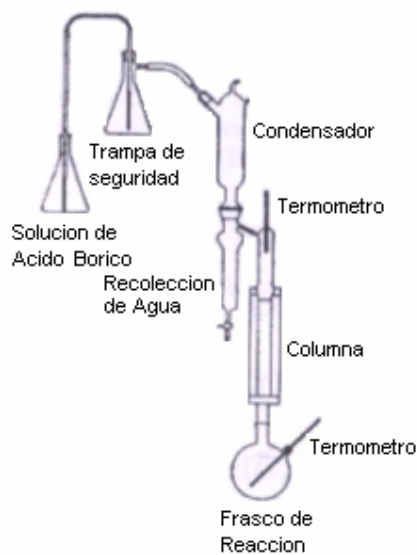


Figura 5. Aparato utilizado para la esterificación 6 .

La reacción se llevo a cabo en un sistema discontinuo, que se muestra en la Figura 6, (Ver anexo A), adaptado para mantener el reflujo de heptanol, un termómetro para medir la temperatura de la reacción y como sistema de agitación se utilizaron pastillas de vidrio dentro del reactor, el calor de reacción se suministro por medio de una chaqueta de calentamiento. La reacción se siguió tomando muestras de agua producida cuyo volumen acumulativo era medido y registrado a diferentes intervalos de tiempo. Después de 80 minutos de encendido el reactor se tomaron muestras cada 5 minutos durante 2.5 horas, posteriormente se tomaron muestras cada 10 minutos, 15 minutos y 20 minutos por intervalos de 2 horas cada una. En total eran 10 horas por cada corrida.

2.2.2 Carga al reactor.

Los reactivos utilizados fueron una solución de acetato de amonio con concentración de 35-40% preparada a partir de acetato de amonio 98% suministrado por SIGMA-ALDRICH (St. Luis, MO); Heptanol 98% suministrado por ALFA-AESAR (Ward Hill, MA); los catalizadores Ácido Sulfúrico 96.5% suministrado por FISHER SCIENTIFIC (Houston, TX) y Zeolitas H-Y expuestas en la sección 2.1.

2.2.3 Procedimiento de reacción.

Una vez que fueron preparados 1000ml de solución de Acetato de Amonio, se tomo una muestra de 30ml para analizar su concentración, la cantidad restante de solución fue mezclada con 950ml de Heptanol y con la cantidad necesaria del catalizador (para la reacción con ácido sulfúrico se utilizo la relación de 1g de ácido / 0.66mol de acetato de amonio, es decir 5.4gr de ácido y para la reacciones con zeolitas se utilizaron 3gr de zeolita / 0.66mol de acetato de amonio, es decir 16gr de zeolita [13]) en un balón de 2000ml adaptado como reactor y unas cuantas pastillas de vidrio. Se preparó el equipo para la esterificación, para lo que fue

necesario preparar dos soluciones de 500ml de Ácido Bórico con una concentración de 4%(p/v), en donde fue absorbido el amoníaco producido en la reacción; se inicio el calentamiento del sistema con la chaqueta a la cual se le hizo pasar una carga de 50V.

Al finalizar la reacción el sistema se dejo enfriar por un tiempo aproximado de 1hr, durante el cual se realizo la titulación de las soluciones de Ácido Bórico para determinar la cantidad de amoníaco producida. Después se tomo una muestra de 30ml de lo que quedaba en el balón de reacción para analizar las sustancias formadas durante la reacción.

2.3 CALCINACIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas estudiadas fueron del tipo faujasitas (H-Y), con relación de radio molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, 60 y 80, suministradas por Zeolyst Int. (Valley Forge, USA), especificaciones de estas se exponen en la tabla 1. Las zeolitas se calcinaron en un horno de giro forzado programable (FISHER SCIENTIFIC), Figura 5, con un rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta 1125 °C; la temperatura de calcinación fue de 500 °C y se hizo pasar una corriente de aire por un tiempo de 8 horas.

Tabla 1. Especificaciones del proveedor Zeolitas Y (FAU) [19]

<i>Relación de radio molar $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$</i>	<i>Forma nominal Del cation</i>	<i>% peso Na_2O</i>	<i>Tamaño unitario de célula, a</i>	<i>Área superficial m^2/g</i>
30	Hidrogeno	0.03	24.28	780
60	Hidrogeno	0.03	24.24	720
80	Hidrogeno	0.03	24.24	780

2.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.

El análisis de la muestra inicial, es decir de la solución de acetato de amonio, se realizo en un Cromatógrafo de gases Agilent 6890 Series,

Figura 7, con detector FID, computador y software con una columna capilar modelo No. J&W 123-3223 DB-FFAP (30.0m x 320µm x 0.25µm nominal), Helio como fase móvil, con flujo de aire de 400 ml/min; flujo de hidrogeno de 4° ml/min; calentamiento de 230 °C con una temperatura en el horno de 40°C una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta 400 °C, con inyección automática de 1µl de muestra previamente preparada.

La muestra tomada del balón al finalizar la reacción se analizó en un cromatógrafo de gases MS con detector electrónico de ionización con columna HP-5 crosslinked 5% Phenylmethyl silicone (30.0 m x 0.25 mm x 0.25 m nominal).

2.5 DETERMINACIÓN DE AMONÍACO.

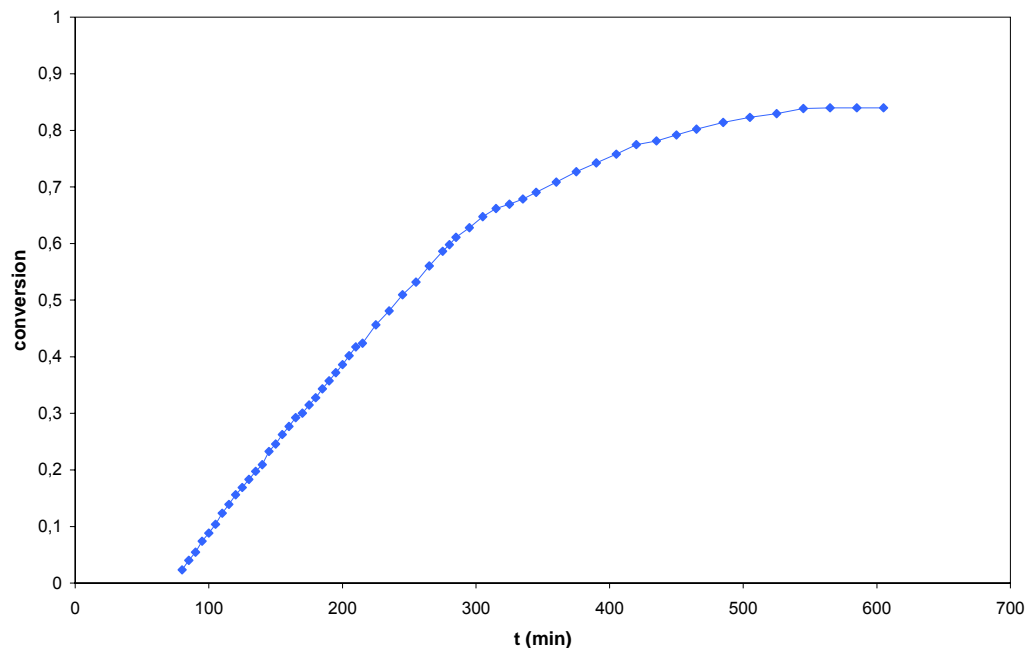
Al finalizar la reacción se tomaron los erlenmeyer con las soluciones de ácido bórico donde fue absorbido el amoníaco producido y se llevo a cabo la titulación utilizando una solución de ácido sulfúrico 2N, la cual fue preparada a partir de ácido sulfúrico 10N suministrado por FISHER SCIENTIFIC (Ver anexo B). La cantidad del rojo de metilo, usado como indicador, es 2cc para cada litro de la solución [15].

3. RESULTADOS

3.1 TIEMPO Y TEMPERATURA DE REACCIÓN.

Como se puede observar en la figura 6 el tiempo de reacción es aproximadamente de 600 minutos y la figura 7 representa el rango de temperaturas encontrados para manejar las reacciones con los catalizadores escogidos, dicho rango se encuentra entre 100°C a 190°C.

Figura 6. Conversión del agua producida en la reacción de esterificación entre el Acetato de Amonio y Heptanol sin catalizador.



La reacción de esterificación fue llevada a cabo en un rango de temperatura de 120°C a 180°C para la reacción entre acetato de amonio y heptanol catalizada con zeolitas H-Y calcinadas, la Figura 8 representa el cambio en la conversión con respecto al rango de temperatura en el que se realizaron los experimentos, se observa que la conversión de agua no presenta grandes cambios a pesar del gran aumento en la temperatura de la reacción, por este motivo la variable temperatura no fue controlada de manera estricta durante los experimentos realizados.

Figura 7. Temperatura de reacción para la esterificación de Acetato de Amonio con Heptanol sin catalizador.

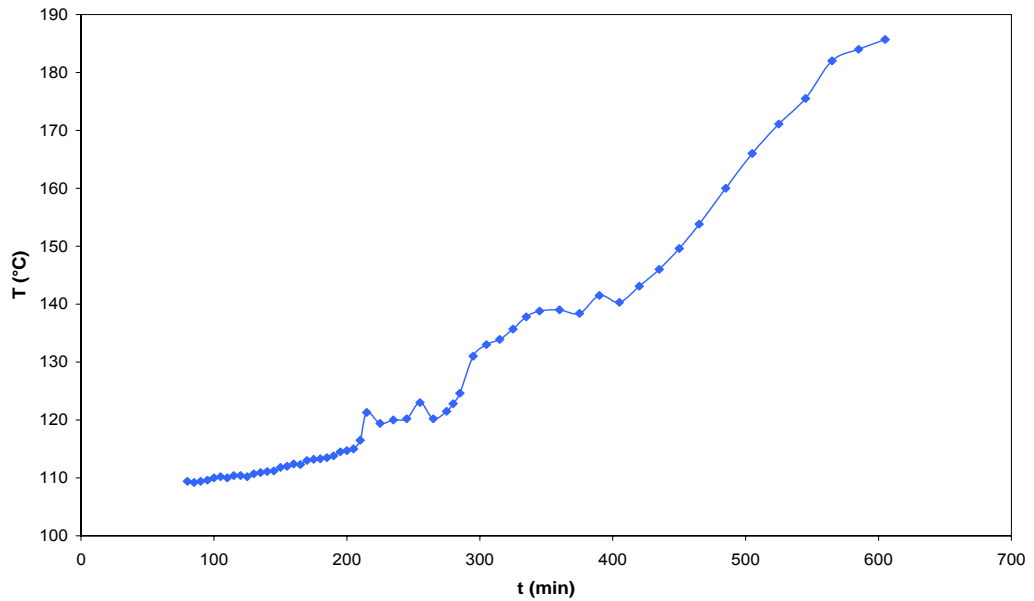
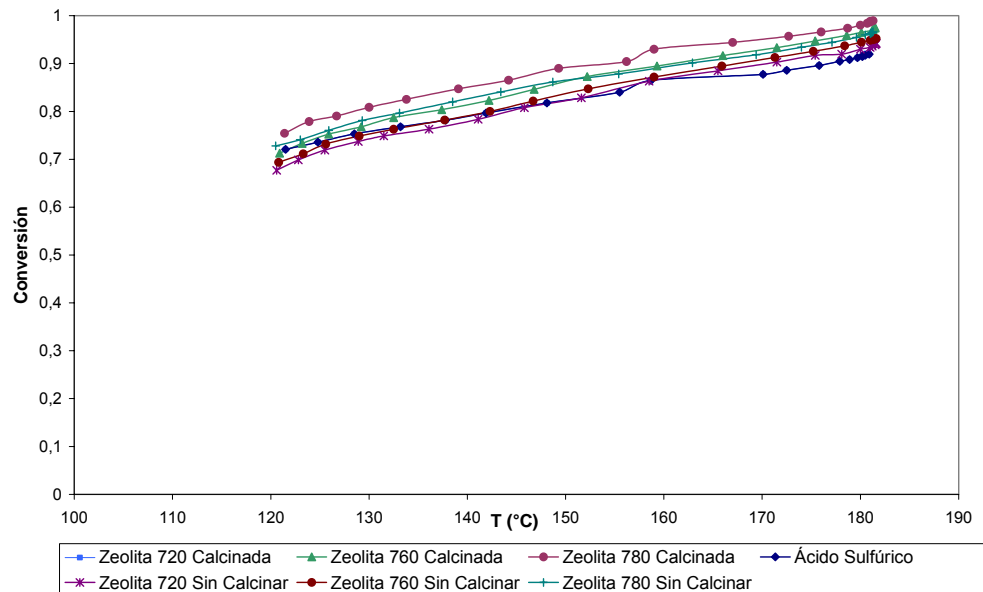


Figura 8. Efecto de la temperatura para la reacción de esterificación de acetato de amonio con heptanol.

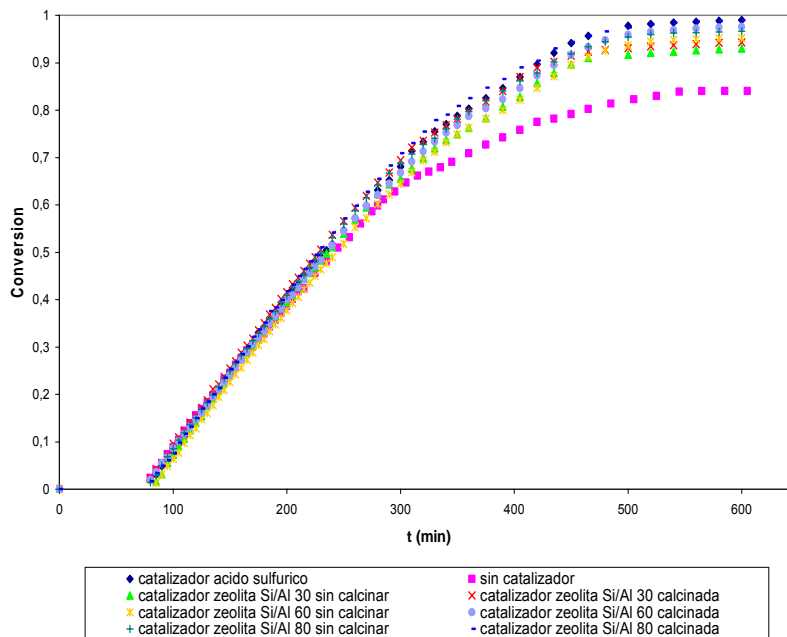


Después de obtener el tiempo de reacción y evaluar el efecto de la temperatura, se realizó el estudio catalítico utilizando ácido sulfúrico en catálisis en fase homogénea y utilizando zeolitas H-Y con diferentes relaciones Si/Al en el estudio de catálisis en fase heterogénea, llevando a cabo la reacción primero con las zeolitas sin calcinar y en una segunda etapa las zeolitas calcinadas a 500°C.

3.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

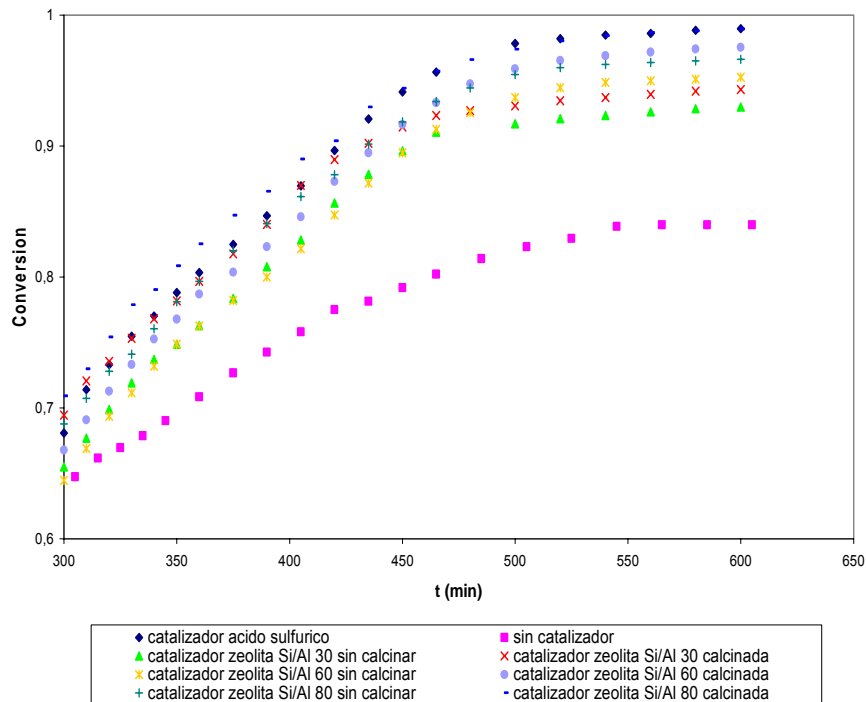
En la figura 9 se puede observar que la reacción catalizada con ácido sulfúrico y con zeolitas H-Y presenta una actividad mayor comparada con la reacción sin catalizar. En los primeros 300 minutos se observa una actividad similar en los experimentos realizados, estos resultados se pueden explicar debido a que la conversión se analiza con base en el agua producida en el proceso de reacción, primero se obtiene el agua de la solución de acetato de amonio y posteriormente el agua producto de la reacción.

Figura 9. Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol.



En la figura 10 se puede observar que los resultados de la reacción empleando catalizador heterogéneo son similares a aquellos con catalizador homogéneo, estos resultados pueden ser una confirmación de la posible similitud expuesta por algunos autores [10] entre los mecanismo de reacción para la reacción estudiada.

Figura 10. Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol a partir de 300 minutos.

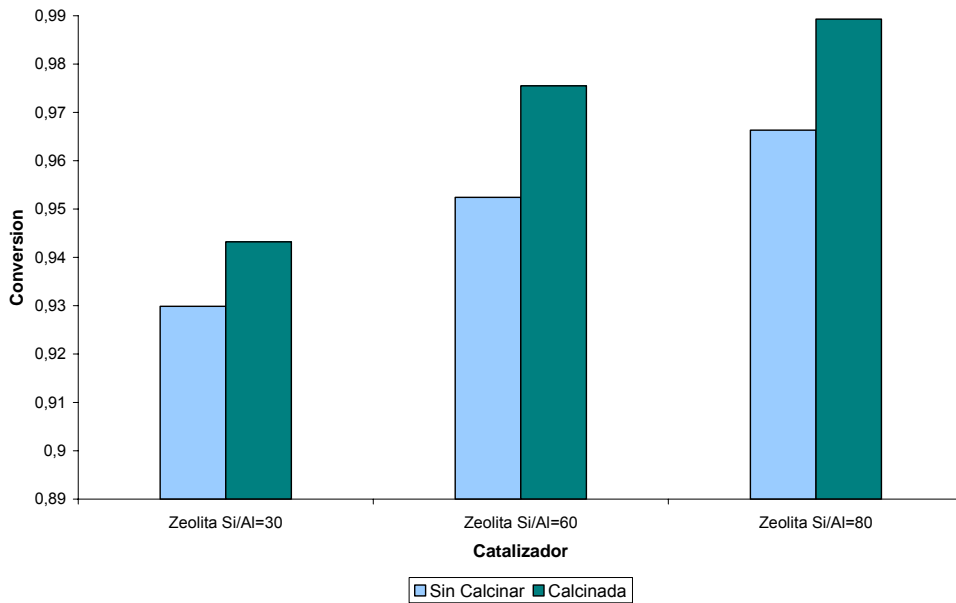


Los resultados para la conversión de agua en la reacción de esterificación estudiada utilizando como catalizador la zeolita H-Y, se presentan indicando el efecto de la calcinación y el efecto de la relación Si/Al de las zeolitas.

3.2.1 Efecto de la calcinación de las Zeolitas.

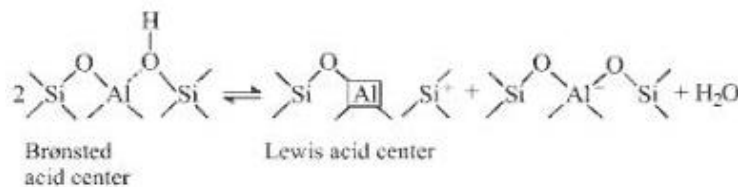
La figura 11 representa la conversión obtenida para los tres diferentes tipos de zeolitas H-Y calcinadas y sin calcinar, las tres zeolitas muestran mejor rendimiento después de calcinadas.

Figura 11. Conversión del agua producida para la reacción entre Acetato de Amonio con Heptanol catalizada con Zeolita tipo H-Y calcinadas y sin calcinar.



El comportamiento favorable de las zeolitas calcinadas se puede explicar debido a que aumenta la adsorción de moléculas, esta una de las características importantes en la catálisis heterogénea, esto se debe a que cuando se calientan las zeolitas bajo una corriente de aire el agua que se encuentra en sus cavidades se pierde y se forman iones insaturados Al^{3+} , es decir ácidos de Lewis, como se muestra en la figura 14 [8]. También se eliminan compuestos orgánicos residuales de la síntesis de la zeolita, lo que hace que se cree una gran superficie interna y logra que se presente una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Figura 12. Formación de centros ácidos de Lewis al calcinar las zeolitas [8].



3.2.2 Efecto de la relación Si/Al en las Zeolitas.

En la figura 11 se puede observar que al utilizar zeolita con una relación de Si/Al de 80 se obtienen mejores rendimientos, con una conversión máxima de 0.98 a diferencia de las zeolita con relación Si/Al de 30 y de la zeolita con relación Si/Al de 60 con las cuales se obtienen conversiones de 0.92 y 0.97 respectivamente, se observa que al aumentar la relación Si/Al en las zeolitas H-Y hay un pequeño aumento en la conversión.

Es importante tener en cuenta la selectividad de las zeolitas para decidir cual de estas ofrece mejores resultados en el proceso de reacción, este análisis de selectividad se obtiene con base en los resultados cromatográficos del producto.

3.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.

3.3.1 Análisis muestra Acetato de Amonio.

El objetivo de este análisis fue obtener la concentración verdadera de la solución de acetato de amonio preparada, pues debido a que el acetato de amonio es altamente higroscópico no se tenía certeza de la concentración de la solución. La muestra tomada fue disuelta en agua para obtener una concentración 10 veces menor y de esta manera realizar el análisis en el Cromatógrafo de gases Agilent 6890 Series. Estos resultados se utilizaron para calcular la cantidad de agua total, la cual fue necesaria en el cálculo de la conversión de agua en la reacción.

Una vez se obtuvieron los resultados del Cromatógrafo de gases se realizo un tratamiento de datos para obtener las moles de acetato de amonio y en base a ellas y a la estequiometría de la reacción obtener la cantidad de agua total producida durante la reacción.

Tabla 2. Resultados análisis cromatografico muestra de acetato de amonio preparada para la reacción de esterificación.

<i>MUESTRA REACCION CATALIZADA</i>	<i>CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN (g/l)</i>
Sin catalizador	29.6489
Con ácido sulfúrico	27.7726
Con zeolita Si/Al=30 sin calcinar	28.2524
Con zeolita Si/Al=60 sin calcinar	28.0296
Con zeolita Si/Al=80 sin calcinar	29.2612
Con zeolita Si/Al=30 calcinada	24.3953
Con zeolita Si/Al=60 calcinada	27.9693
Con zeolita Si/Al=80 calcinada	28.8896

3.3.2 Análisis muestra del producto.

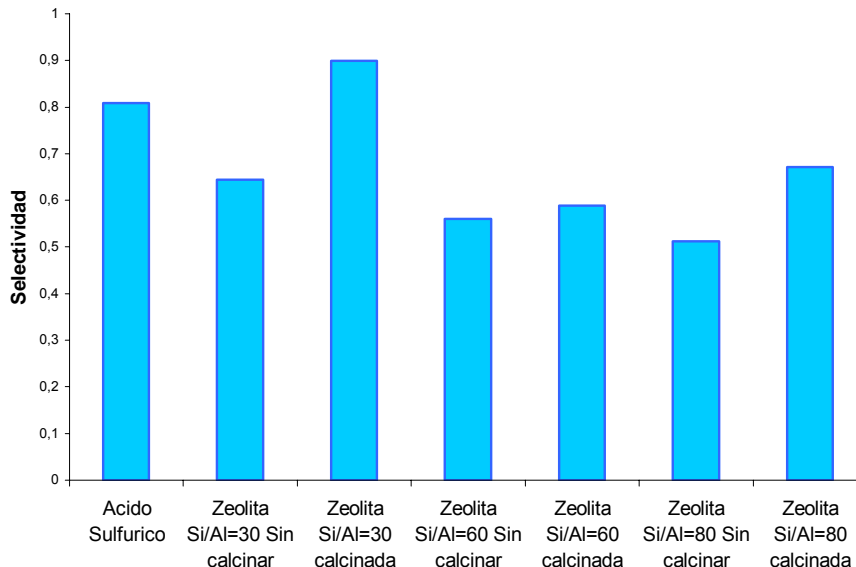
El objetivo de este análisis fue conocer si existen sustancias no deseadas como producto de la reacción, para ello fue necesario realizar el análisis de las sustancias puras, es decir, acetato de heptilo, Heptanol y ácido acético puro y una mezcla de las tres, posteriormente se analizo la muestra obtenida después de realizada la reacción, este análisis se realizo en el cromatógrafo de gases MS. Estos resultados se presentan como cromatogramas en el anexo C.

El análisis de estos resultados se realizo teniendo en cuenta los tiempos de retención de las sustancias puras en los cromatogramas respectivos, es decir, se observo si los picos en los cromatogramas de las muestras aparecían en el tiempo de retención de la sustancia pura. Existe la posibilidad de formación de amidas y aminos si un radical libre sustituye uno de los hidrógenos del amoniaco liberado y así mismo la formación de

éteres. Sin embargo en los cromatogramas se puede observar que en los experimentos realizados no hay formación de sustancias diferentes a los reactivos y al producto.

Para obtener la selectividad de los catalizadores utilizados se realizó la relación entre el porcentaje de área del pico del producto (acetato de heptilo) y la sumatoria de las áreas de los picos presentes en los cromatogramas resultado del análisis del producto.

Figura 13. Selectividad de las zeolitas H-Y en la reacción entre Acetato de amonio y heptanol.



En la figura 13 se observa que presenta mejores resultados en selectividad la zeolita con relación Si/Al 30 calcinada comparado con los resultados obtenidos para los experimentos realizados utilizando los otros catalizadores.

Se ah encontrado que al aumentar la relación Si/Al en las zeolitas la acidez de Bronsted disminuye al tiempo que la relación de acidez de Bronsted/Lewis aumenta, el resultado de selectividad observado en la figura 13, se pude explicar debido a que se ha encontrado que los sitios ácidos son los mismos sitios activos para la catálisis en las zeolitas [14].

3.4 DETERMINACION DE AMONIACO.

Este análisis se realizó con el objetivo de conocer la cantidad de amoniaco producido en la reacción. En la tabla 3, se muestra la cantidad de ácido sulfúrico utilizada en la titulación y las moles de amoniaco producidas durante la reacción, la concentración de esta solución fue 2N y la cantidad de solución titulada fue 500ml.

Tabla 3. Calculo de amoniaco producido durante la reacción.

<i>Muestra</i>	sin catalizador	con ácido sulfúrico	con zeolita si/al=30 sin calcinar	con zeolita si/al=60 sin calcinar	con zeolita si/al=80 sin calcinar	con zeolita si/al=30 calcinada	con zeolita si/al=60 calcinada	con zeolita si/al=80 calcinada
<i>Volumen Ácido Sulfúrico (l)</i>	1.255	0.807	0.705	0.729	1.071	0.671	0.618	0.675
<i>Moles de amoniaco absorbidos</i>	2.51	1.614	1.41	1.458	2.142	1.342	1.236	1.35

Con base en los resultados de este análisis se puede observar que en todos los casos la cantidad de amoniaco absorbido no fue la misma cantidad de amoniaco total producido en la reacción, teniendo en cuenta la conversión en cada caso.

Debido a que se usaron dos erlenmeyer para la absorción de amoniaco es posible que el amoniaco se hubiese absorbido en uno de los dos erlenmeyer en una cantidad inferior a la necesaria para hacer que la coloración de la solución de ácido bórico se modificara (Anexo B).

En el caso de la reacción catalizada con zeolitas este comportamiento se puede explicar debido a que a elevadas temperaturas el amoniaco se difunde lentamente en las cavidades de zeolitas Y [8].

4. CONCLUSIONES

Se realizaron 23 corridas en total, las primeras utilizando ácido acético con el objetivo de analizar el buen funcionamiento del aparato usado. Posteriormente se realizaron corridas de esterificación entre el acetato de amonio y el heptanol, utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos, en varias ocasiones asegurando repetitividad de los datos encontrados y comprobando la eficacia de los catalizadores heterogéneos.

Se encontró que el tiempo adecuado de la reacción de esterificación estudiada se encuentra entre 500 minutos – 525 minutos y la temperatura entre 100 °C a 190°C y que controlar esta variable de manera estricta no representa mayor ganancia en términos de conversión, además, que al utilizar zeolitas H-Y como catalizador la reacción presenta una mayor conversión que cuando se utiliza ácido sulfúrico.

Se comprobó que el mecanismo de reacción utilizando catalizadores heterogéneos es similar al mecanismo de reacción utilizando catalizadores homogéneos, este resultado favorece el uso de zeolitas en el proceso ya que ellas representan costos menores de separación y gastos en el material de los equipos utilizados.

Se encontró que la efectividad de las zeolitas H-Y presenta un pequeño aumento cuando estas se someten a calcinación previa a su uso, resultado esperado ya que sus cavidades han sido liberadas de agua y de compuestos orgánicos provenientes de su síntesis o a la formación de ácidos de Lewis.

Se presentan mejores resultados en cuanto a conversiones para las zeolitas calcinadas y se observa que al aumentar la relación Si/Al

aumenta la conversión, sin embargo las diferencias entre las conversiones no son tan significativas y se obtienen mejores resultados de selectividad para la zeolita con relación Si/Al 30 calcinada, lo cual nos hace concluir que el mejor catalizador utilizado es la zeolita con relación molar Si/Al 30 después de calcinación.

Se comprobó que para la reacción estudiada no hay formación de amidas o aminas, ni compuestos secundarios indeseados que podrían formarse a partir del amoníaco liberado y de otros compuestos.

5. RECOMENDACIONES

Para lograr realizar un análisis cinético del sistema se recomienda realizar el experimento a una temperatura fija dentro del rango de temperaturas en el que se da la reacción.

Para evaluar la efectividad de los resultados en el proceso Mixalco es importante realizar experimentos con los caldos de fermentación provenientes del proceso.

Reutilizar y regenerar las zeolitas para evaluar la selectividad de las mismas y la pérdida de actividad debido a regeneración en esta reacción. De igual manera utilizar otros catalizadores tales con zirconia sulfatada y zeolitas H- para realizar una comparación con las zeolitas H-Y. Finalmente evaluar la producción de amoníaco ya que este compuesto es recirculado en el proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. AGBOGBO, Frank. Anaerobic Fermentation of Rice Straw and Chicken Manure to Carboxylic Acids. Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station, TX.
- [2]. A Guide to Kjeldahl Nitrogen Determination Methods and Apparatus, Labconco Corporation (1998).
- [3]. CLARK, J.H; RHODES, C.N. Clean Sythesis using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents. *Royal Society of Chemistry*. 3-4 2000.
- [4]. EGGEMAN, T., and VERSER D. Recovery of Organic Acids from Fermentation Broths. *Applied Biochemistry and Biotechnology.*, 121, 605-616 (2005).
- [5]. FILACHIONE, E. M., and COSTELLO, E. J. Lactic Esters by Reaction of Ammonium Lactate with Alcohols. *Ing. Eng. Chem.*, 2189 (1952).
- [6]. FILACHIONE, E. M., COSTELLO, E. J. and FISHER, C. H. Preparation of Esters by Reaction of Ammonium Salts with Alcohols. *Ing. Eng. Chem.*, 5265-5267 (1951).
- [7]. FUENTES, Sergio; DIAZ, Gabriela. Catalizadores. La piedra filosofal del siglo XX? México. 1997. Capítulos III y V.
- [8]. HAGEN, JENS. Industrial Catalysis: A Practical Approach. Wiley-VCH. 251
- [9]. KHESHGI, DOA, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. (2000).

- [10]. KIRUMAKKI, Sharath R; NAGARAJU N; CHARY V.R. Esterification of Alcohols with Acetic Acid Over Zeolites H , HY and HZSM5. *Applied Catalysis*. (2006).
- [11]. LABORDE, Miguel Ángel. Producción de Acetal a partir de Bioetanol, 40-41 (2003).
- [12]. LIU, Yijun; LOTERO, Edgar; GOODWIN Jr, James G. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis* 242 (2006) 278–286.
- [13]. PETERS T A., BENER N.E., HOLMEN A., KEURENTJES J.T.F. Comparison of Commercial Solid Acid Catalyst for the Esterification of Acetic Acid with Butanol., *Appl. Catal.*, (2005).
- [14] RABO A. JULE. Zeolite chemistry and catalysis. American Chemical Society. Washington. 1976. 246-251.
- [15]. WANGER, E.C. Titration of Ammonia in Presence of Boric Acid. *Ing. Eng. Chem.*, 12, 771 (1940).
- [16]. WEITKAMP, Jens. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics* 131 (2000) 175–188
- [17]. www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/hydrolyse.html#top
- [18]. www.orene.org/zeolitas/zeolitas.htm
- [19] www.zeolyst.com/html/zeoly.asp

ANEXOS

ANEXO A. EQUIPO UTILIZADO PARA LA REACCIÓN.

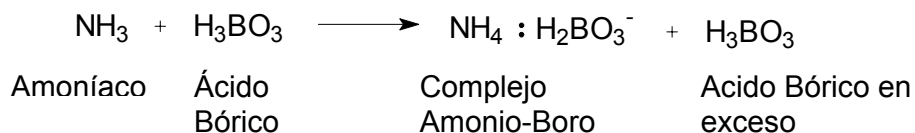






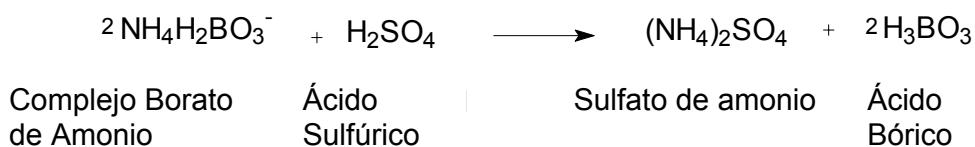
ANEXO B. DETERMINACIÓN DE AMONÍACO PRODUCIDO [4, 6].

Cuando el ácido bórico es usado para recibir el amoníaco la reacción química es la siguiente:



El ácido bórico captura el amoníaco que se encuentra en forma gaseosa, formando un complejo de amonio-boro, como indicador se utilizó rojo de metilo.

Para determinar la cantidad de amoníaco se realiza una titulación con ácido sulfúrico, este ácido neutraliza el complejo de amonio-boro, la reacción presente es la siguiente:



La titulación de amoníaco en solución de ácido bórico, con el rojo de metilo como indicador, esta basada en el hecho que en presencia de ácido bórico el indicador desarrolla un color ácido en un intensidad intermedia, correspondiente a la acidez de la solución, y que este color es cambiado notablemente en su intensidad por pequeñas cantidades de un ácido mineral.

Usar ácido bórico como solución receptora tiene dos ventajas: sólo una solución estándar es necesaria y dicha solución tiene un período de vida útil largo.