

Efecto del tratamiento con ácido fosfórico sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de zeolitas H-Y con diferentes relaciones Si/Al en la esterificación del ácido oleico

Effect of the treatment with phosphoric acid over the physical-chemical properties and catalytic performance of H-Y zeolites with different Si/Al ratios, in the esterification of oleic acid

LUIS ISERNIA *, EUMARIELYS ESPINOZA

Laboratorio de Tamices Moleculares, Universidad de Oriente (UDO), Maturín, Venezuela.

*liserניה@udo.edu.ve

RESUMEN

A objeto de investigar el efecto de la modificación mediante tratamiento con H_3PO_4 sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de zeolitas H-Y con distintas relaciones Si/Al, en la esterificación de ácidos grasos, se obtuvieron 6 nuevos sólidos mediante desaluminación hidrotérmica entre 800 y 1000 K y el posterior tratamiento con H_3PO_4 al 3%. Dichos sólidos fueron caracterizados por RMN MAS y DRX; así como la evaluación cinética de la esterificación del ácido oleico y determinación de la acidez superficial. Los resultados mostraron un decrecimiento en la acidez y la actividad catalítica de los sólidos que no fueron tratados con H_3PO_4 , con el incremento de la relación Si/Al, resultante de la segregación del aluminio tetraédrico reticular (asociado con la acidez de Brönsted) por efecto del tratamiento hidrotérmico. Por otro lado, el comportamiento contrario de la acidez y la actividad en los sólidos tratados con H_3PO_4 , insinúa una creciente interacción entre las moléculas de H_3PO_4 y los grupos silanoles Si-OH o Al-OH terminales extrareticulares generados durante la desaluminación hidrotérmica a través de la probable formación de enlaces Si-O-P o Al-O-P.

Palabras Claves: Desaluminación hidrotérmica, esterificación de ácidos grasos, H_3PO_4 , zeolita H-Y.

ABSTRACT

With the goal of study the effect of the H_3PO_4 treatment on the physical-chemical properties of H-Y zeolites with different Si/Al ratios, six new solids were prepared for hydrothermal dealumination from 800 to 1000 K and treatment with H_3PO_4 3%. The solids were characterized for NMR MAS and XRD. Additionally, the measurement of superficial acidity and the kinetic evaluation of the esterification of oleic acid was performed. The acidity and catalytic activity of non- H_3PO_4 treated solids decrease when framework Si/Al ratio increases as a result of segregation of framework aluminum caused for the hydrothermal treatment. On the other hand, the opposite behavior of the acidity and activity of the solids treated with H_3PO_4 , suggests the increasingly interaction with silanol and extra-framework Al-OH groups caused for the hydrothermal treatment and the possible formation of Si-O-P or Al-O-P bonding.

Keywords: Free fatty acid esterification, H_3PO_4 , Hydrothermal treatment, H-Y zeolite.

INTRODUCCIÓN

El creciente uso de los ésteres de ácidos grasos (Biodiesel), en sustitución de los combustibles tradicionales derivados del petróleo, así como en las industrias cosmetológica, de solventes y polímeros, ha impulsado el estudio de catalizadores heterogéneos de relativamente fácil separación y reutilización; siendo ambientalmente más favorables que los

catalizadores homogéneos usados frecuentemente, como el H₂SO₄ o el NaOH. La zeolita H-Y [1], con una relación Si/Al superior a 1,5 y una estructura tridimensional consistente en cajas sodalitas conectadas a través de prismas hexagonales que generan poros y cavidades de amplitudes respectivas cercanas a 7,4 Å y 12 Å, se utiliza ampliamente como catalizador ácido en diversas reacciones químicas de importancia industrial, mientras que el ácido fosfórico se ha usado con éxito como catalizador homogéneo en la esterificación de ácidos grasos.

A objeto de investigar la posibilidad de unir las cualidades de estas sustancias en un catalizador heterogéneo ambientalmente amigable, el presente trabajo apunta al estudio del efecto de la modificación mediante tratamiento con H₃PO₄ sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico de zeolitas H-Y con distintas relaciones Si/Al, obtenidas por desaluminación hidrotérmica, en la esterificación de ácidos grasos.

PARTE EXPERIMENTAL

El sólido (NTH)NP original con una relación Si/Al aproximada de 3, se obtuvo mediante intercambio de una zeolita Na-Y con NH₄NO₃ (1 mol/L) y su posterior filtración, lavado, secado y calcinado a 803 K. Los sólidos (TH800)NP y (TH1000)NP, se obtuvieron mediante desaluminación hidrotérmica del (NTH)NP a 800 y 1000 K. Las formas fosforiladas (NTH)P, (TH800)P y (TH1000)P se prepararon mediante reflujo y fuerte agitación a 353 K por 8 h de 1,9 g de cada zeolita NP y 19 g de H₃PO₄ (3%), evaporación a 373 K por 1 h, secado por 14 h a 393 K y calcinación a 643 K.

La difracción por Rayos-X se realizó entre 5° y 80° de 2θ, paso = 0,02°, λ=1,54056 Å (Cu Kα), 40 Kv y 30 mA. El estudio por RMN MAS de los isótopos ²⁷Al y ²⁹Si se realizó en un equipo Bruker AVANCE/300 MHz. La acidez superficial se determinó mediante modificación de las metodologías de G.M. Arifuzzaman Khan [2] y M. RIAD [3]. En esta versión del método, masas de 0,1 g de los sólidos guardados en estufa a 393 K durante 24 h, se introdujeron en tubos de ensayo con tapas de rosca hermética, con 10 mL de KOH 0,01N. También se preparó un blanco, sólo con 10 mL de KOH. Seguidamente, los tubos de ensayo fueron cerrados y agitados hasta obtener una suspensión, repitiendo la agitación cada 8 h por 3 días. Cumplido el tiempo fueron sometidos a centrifugación durante 10 minutos a 4000 rpm. De cada tubo se tomaron 5 mL de la solución sobrenadante para ser titulados con HCl 0,01N y fenolftaleína como indicador. Después se añadieron 2 mL de HCl en exceso, a continuación de lo cual se realizó una titulación por retroceso con KOH 0,01N. La acidez en miliequivalentes por gramo de catalizador, se calculó mediante la ecuación:

$$A_i = 2 \cdot \frac{[(V_o\text{HCl} + 2)\text{NHCl} - V_o\text{KOH} \cdot \text{NKOH}] - [(V_i\text{HCl} + 2)\text{NHCl} - V_i\text{KOH} \cdot \text{NKOH}]}{m\text{CAT}}$$

donde mCAT es la masa en g de catalizador, NKOH y NHCl son las concentraciones del KOH y el HCl en eq/L, V_oHCl y V_iHCl son los gastos de HCl en mL respecto al blanco y cada sólido particular, V_oKOH y V_iKOH son los gastos en mL de la titulación por retroceso con KOH respecto al blanco y cada sólido particular.

Para el estudio de la actividad se utilizó la reacción de esterificación del ácido oleico, para lo cual se mezclaron 0,150 g de cada catalizador con 0,500 g de ácido graso y 50 mL de etanol, en un reactor de acero inoxidable Parr 4593 de 100 mL con funda de teflón, conectado

a un controlador 4848 de la misma marca. Una toma lateral, permitió la extracción programada de alícuotas de la mezcla de reacción, bajo agitación rápida a 403 K por 48 h. La conversión se calculó como $X = (M_0 - M)/M_0$, donde M_0 y M son las concentraciones inicial y en el tiempo t del ácido oleico, determinadas mediante titulación con KOH etanólico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados provistos por las técnicas de ^{29}Si RMN MAS y ^{27}Al RMN MAS de los sólidos (NTH)NP, (TH800)NP y (TH1000)NP, evidencian la segregación del aluminio fuera de la red, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico. Los espectros de ^{29}Si RMN MAS (Figura 1) muestran el claro desplazamiento a campos más altos, con un incremento de las áreas de los picos correspondientes a átomos de silicio con menor presencia de aluminio en su segunda esfera de coordinación. Ello es consistente con el franco incremento de la relación Si/Al reticular (Tabla 1). Asimismo, los espectros de ^{27}Al RMN MAS (Figura 1), evidencian el decrecimiento en el porcentaje de Al tetraédrico reticular (ATR) cuya señal aparece cerca de 60 ppm y el incremento de la suma de los porcentajes de las especies extrareticulares (Tabla 2), representadas por el aluminio octaédrico (AOE), las especies de aluminio altamente condensado (AEC) y el aluminio tetraédrico altamente simétrico presente probablemente en la caja sodalita (AlO_4^{-5}) de la zeolita (TH1000)NP, que muestran respectivamente señales próximas a 0, 25 y 90 ppm. Una vez más, este comportamiento, es consistente con la segregación del aluminio fuera de la red por la acción del tratamiento hidrotérmico.

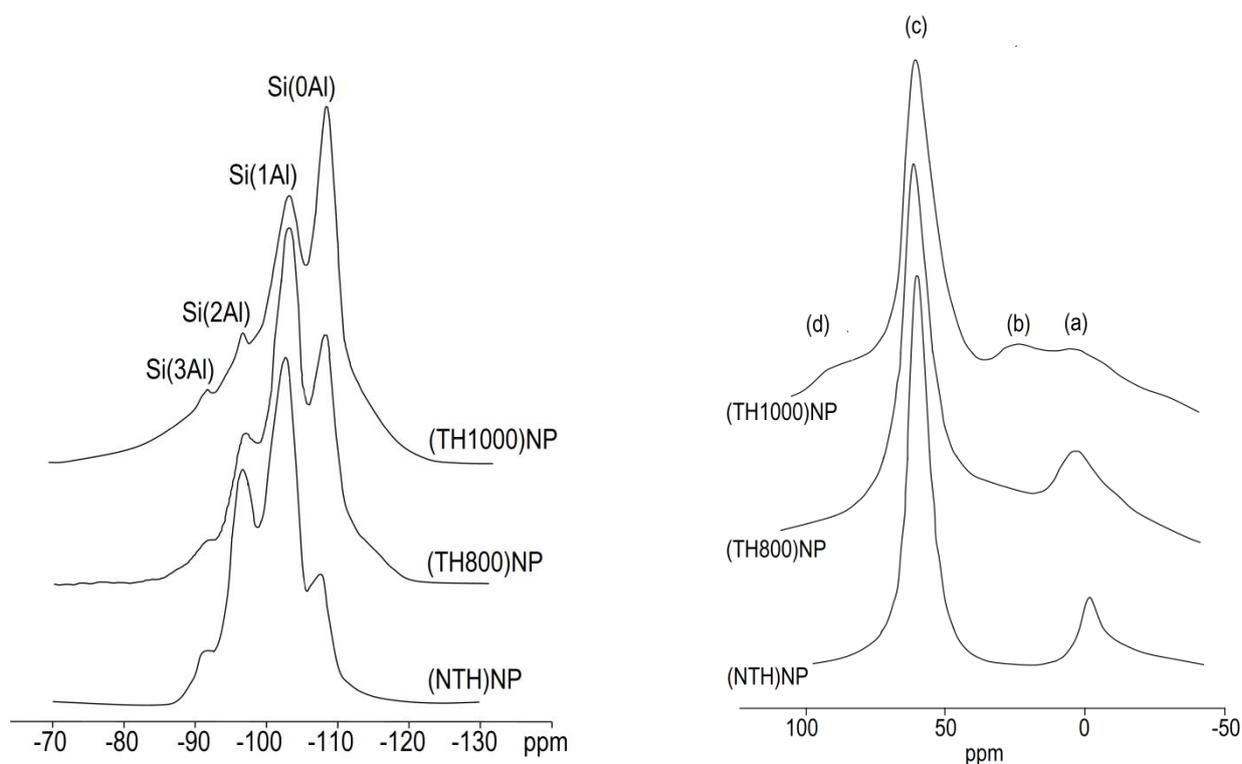


Figura 1. Espectros de ^{29}Si (izquierda) y ^{27}Al (derecha) RMN MAS de los sólidos estudiados antes de su tratamiento con H_3PO_4 (Serie NP). a) Aluminio octaédrico extra-reticular, b) Aluminio extra-reticular condensado, c) Aluminio tetraédrico reticular d) Aluminio tetraédrico altamente simétrico (AlO_4^{-5}).

Tabla 1. Relación Si/Al reticular, a partir de las intensidades de los picos de los espectros de ^{29}Si RMN MAS de los sólidos estudiados, antes del tratamiento con H_3PO_4 .

Sólido	Si/Al
(NTH)NP	3,14
(TH800)NP	4,11
(TH1000)NP	5,13

Tabla 2. Porcentajes de aluminio tetraédrico reticular (ATR), octaédrico extra-reticular (AOE), extra-reticular condensado (AEC) y aluminio tetraédrico altamente simétrico (AlO_4^{5-}), calculados a partir las intensidades de las señales, en los espectros de ^{27}Al RMN MAS de los sólidos estudiados, antes del tratamiento con H_3PO_4 .

Sólido	ATR	AEC	AOE	AlO_4^{5-}	Σ (AEC a AlO_4^{5-})
(NTH)NP	86,90	0,00	13,10	0,00	13,10
(TH800)NP	84,61	0,00	15,39	0,00	15,39
(TH1000)NP	61,48	14,39	13,90	10,23	38,52

Respecto a los resultados de la determinación de la acidez superficial por la técnica de neutralización ácido-base con KOH, se observa un decrecimiento en la acidez de los sólidos que no fueron sometidos a tratamiento con H_3PO_4 (Serie NP), con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico (Figura 2). Lo cual es consistente con el incremento de la relación Si/Al, resultante de la segregación del aluminio tetraédrico reticular, asociado con la acidez de Brönsted.

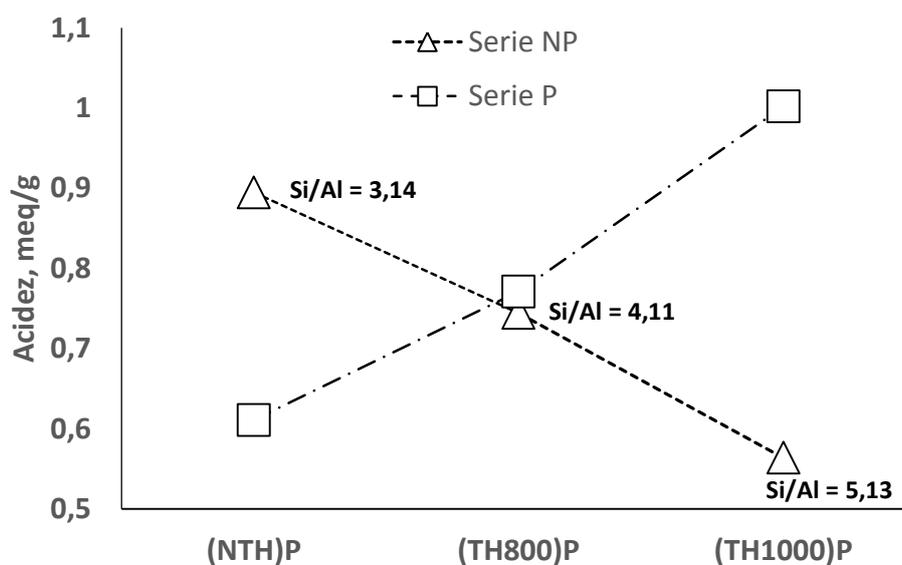


Figura 2. Comportamiento de la acidez, en los sólidos tratados (P) y no tratados (NP) con H_3PO_4 .

Por otro lado, los sólidos sometidos a tratamiento con H_3PO_4 (Serie P), presentan un incremento de su acidez con el incremento de la relación Si/Al del sólido precursor. Tales resultados no apoyan la posibilidad una interacción entre las moléculas de H_3PO_4 y los grupos Si-OH-Al en puente (asociados al aluminio tetraédrico reticular), como causa directa de este comportamiento en la acidez. Alternativamente, se insinúa la posibilidad de una creciente interacción entre las moléculas de H_3PO_4 y los grupos silanoles Si-OH o Al-OH terminales extrareticulares generados durante el tratamiento hidrotérmico a través de la probable formación de enlaces Si-O-P o Al-O-P.

La difracción de rayos-X, permitió la evaluación cuantitativa de la cristalinidad relativa (Tabla 3), calculada a partir de las intensidades de picos característicos en faujasitas [4] cercanos a $15,82$, $18,85$, $20,52$, $23,81$, $27,20$, $30,92$, $31,56$ y $34,26^\circ$ de 2θ (Figura 3); relacionados con las reflexiones en los planos [331], [511]-[333], [440], [533], [642], [660]-[822], [555]-[751] y [664]. Los patrones de difracción de los sólidos no fosforilados evidenciaron una disminución de la cristalinidad relativa, con el incremento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico, consistente con el colapso de la red cristalina por efecto de la segregación del aluminio fuera de la misma. Por otro lado, el tratamiento con H_3PO_4 , condujo a una fuerte disminución del orden estructural, que se evidencia en la disminución general de la intensidad de las picos difractométricos, acompañada por la desaparición de algunas señales y/o su división en otras nuevas; prevaleciendo aquellas señales probablemente asociadas a los planos cristalinos [511]-[333], [440], [533] y [664].

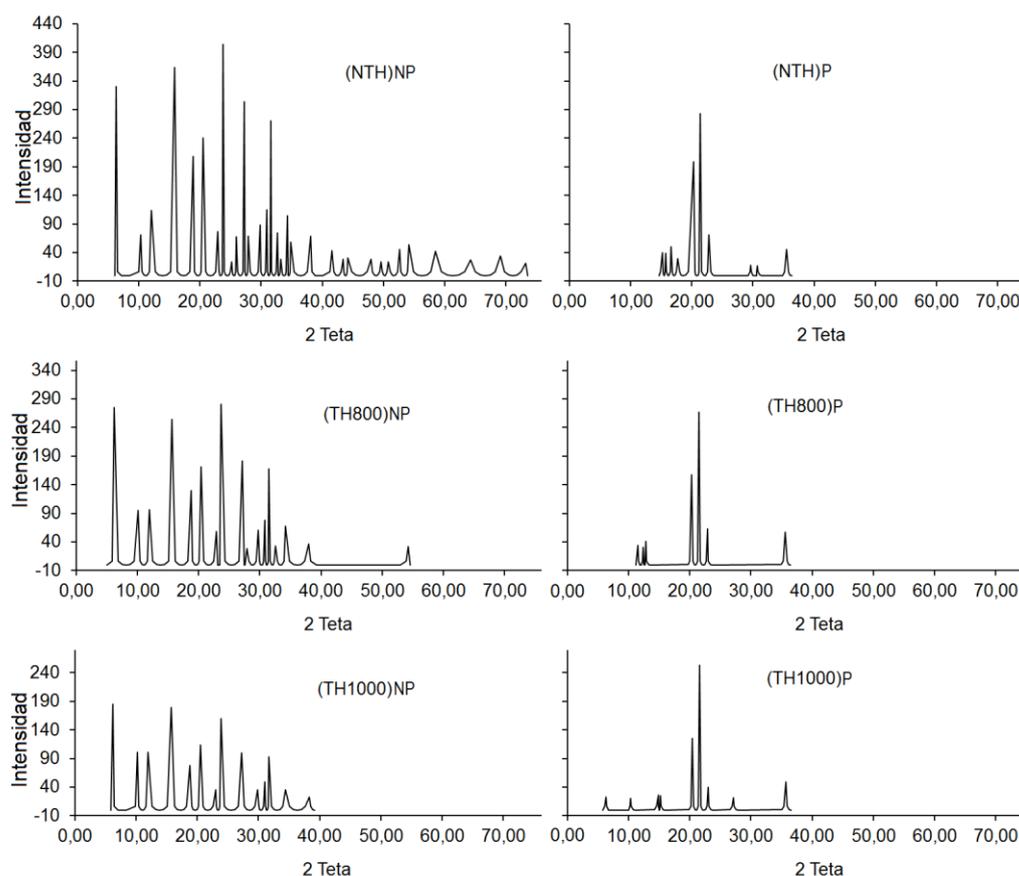


Figura 3. Patrones de difracción de los sólidos estudiados.

Tabla 3. Cristalinidad relativa (CR) calculada mediante DRX.

Sólido	Int.	%CR
(NHT)NP	3486,90	100
(TH800)NP	2047,00	59
(TH1000)NP	1291,30	37
(NHT)P	791,00	23
(TH800)P	650,20	19
(TH1000)P	582,70	17

La Figura 4 muestra como la actividad en la reacción de esterificación del ácido oleico, sigue un comportamiento similar al de la acidez: en presencia de los sólidos de la serie NP, ocurre un decrecimiento en la conversión medida a las 48 h, con el incremento de la relación Si/Al, resultante de la segregación del aluminio tetraédrico reticular (asociado con la acidez de Brönsted) por efecto del tratamiento hidrotérmico. Por el contrario, en los sólidos sometidos a tratamiento con H_3PO_4 (Serie P), con el incremento de la relación Si/Al reticular del sólido precursor sucede un incremento de la conversión.

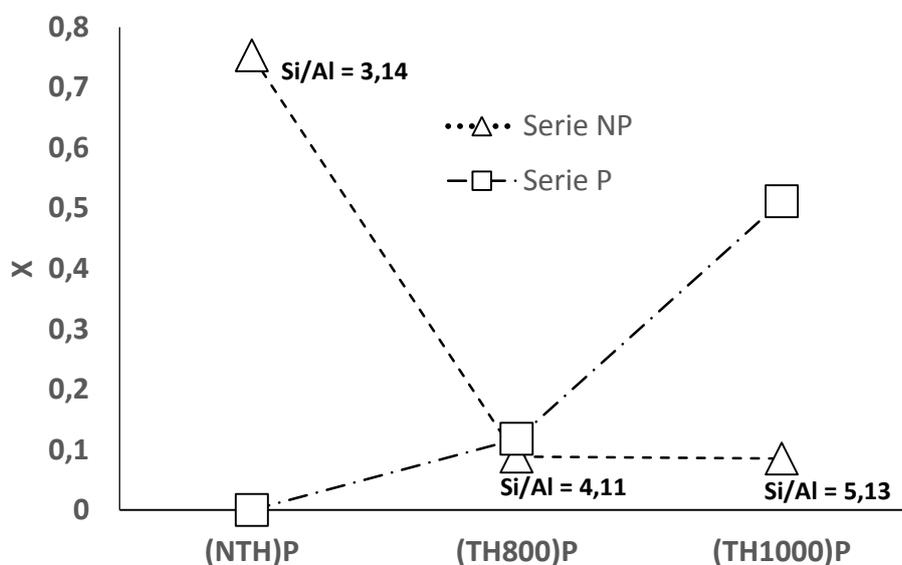


Figura 4. Comportamiento de la conversión (X) a las 48 h, en los sólidos tratados (P) y no tratados (NP) con H_3PO_4 .

CONCLUSIONES

Los resultados mostraron un decrecimiento en la acidez y la actividad catalítica de los sólidos que no fueron tratados con H_3PO_4 , con el incremento de la relación Si/Al, resultante de la segregación del aluminio tetraédrico reticular (asociado con la acidez de Brönsted) por efecto del tratamiento hidrotérmico. Por otro lado, el comportamiento contrario de la acidez y la actividad en los sólidos tratados con H_3PO_4 , insinúa una creciente interacción entre las moléculas de H_3PO_4 y los grupos silanoles Si-OH o Al-OH terminales extrareticulares generados durante el tratamiento hidrotérmico a través de la probable formación de enlaces

Si-O-P o Al-O-P. Tales resultados evidencian la participación fundamental de los sitios activos ácidos de Brönsted en la catálisis la reacción de esterificación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Carmen M. López del CCPP-UCV por el valioso aporte de la Na-Y usada y al Dr. Joaquín Brito del IVIC por su importante apoyo en la caracterización del sólido original y los derivados.

REFERENCIAS

1. J.A Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray. *J. Solid St. Chem.* 106 (1993) 66-72.
2. G.M. Arifuzzaman-Khan, S.M.Y. Arafat, M.N. Reza, S.M. Abdur-Razzaque, M. Shamsul-Alam. *Indian J. Chem. Technol.* 17 (2010) 303-308.
3. M. Riad, S. Mikhail. *J. Petrol. Technol. Altern. Fuels* 2 (2011) 55-62.
4. ASTM D3906 - 03 (2013). Standard Test Method for Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials.