

2019

EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD OPERACIONAL DE UN CATALIZADOR DE ORO SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TiO₂ UTILIZADO EN HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS DE INTERÉS FARMACÉUTICO

MAFFET SANTOS, SKARLLET DAYAN

<https://hdl.handle.net/11673/48980>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE
CONCEPCIÓN – CHILE**



EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD OPERACIONAL DE UN CATALIZADOR DE ORO SOPORTADO EN NANOTUBOS DE TiO_2 UTILIZADO EN HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS DE INTERÉS FARMACÉUTICO

SKARLLET MAFFET SANTOS

TRABAJO DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE TÉCNICO UNIVERSITARIO EN QUÍMICA, MENCIÓN QUÍMICA INDUSTRIAL

**PROFESOR GUÍA: RAFAEL SOLAR
PROFESOR CORREFERENTE: DR. CRISTIAN CAMPOS FIGUEROA**

2019

La ciencia hace a la gente tratar de luchar desinteresadamente para llegar a la verdad y la objetividad, enseña a la gente a aceptar la realidad, con asombro y admiración, por no mencionar el asombro y alegría que el orden natural de las cosas produce en el verdadero científico. - Lise Meitner

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al programa CONICYT proyecto FONDECYT Iniciación 11170095 por el financiamiento brindado en el desarrollo de este trabajo de título.

Al Dr. Cristian Campos, por la confianza y el apoyo dentro de este trabajo y a la profesora Lorena Peralta quien fue parte importante en mi formación técnica y a la vez humana.

A todas las personas que estuvieron presentes dentro de este proceso, y que me apoyaron en los momentos de mayor tensión.

A mi familia, por ser incondicional.

RESUMEN

Bajo el marco del proyecto FONDECYT 11170095 el cual tiene por título " Pd-Co and Pd-Ni Bimetallic Catalysts for Selective Hydrogenation of Halonitroarenes Used in the Production of Pharmaceuticals", se desprende este trabajo de título cuyo estudio se centra en la evaluación operacional de un catalizador que se reutilizó en ciclos de producción de anilina, donde esta última tiene especial interés farmacéutico para la producción del fármaco *momelotinib*, el cual actúa como un inhibidor en el tratamiento contra el cáncer. Siendo así surge la duda de evaluar el comportamiento de la reacción en condiciones de reciclo de catalizador, poniendo especial énfasis en su capacidad operacional.

En lo que aplica a la reacción que se genera para la producción de anilina, se trabaja a partir del sustrato nitrofenilmorfolina más agua destilada como disolvente, donde el enfoque de la investigación se basa en la capacidad de conversión del catalizador de oro soportado en nanotubos de TiO_2 , así como también en la selectividad dentro de la reacción y el tiempo que demora en convertir, a medida que termina cada reciclo, se evalúa el comportamiento del siguiente teniendo en cuenta una posible desactivación en el catalizador en tanto transcurren los ciclos de cada reacción.

De esta forma, este trabajo busca probar el máximo uso del catalizador a través de varios ciclos de reacción, donde sus resultados demostraron que esta sustancia puede seguir operando aun después de su segunda etapa de reciclo, con porcentajes de conversión notablemente considerables, lo que revela un comportamiento óptimo para la maximización de las capacidades en esta reacción de hidrogenación catalítica.

Los análisis involucrados en este trabajo tienen base en técnicas cromatográficas que proporcionan todo el material necesario para la identificación de compuestos de interés.

SIGLAS

NFM: Nitrofenilmorfolina

AU/TNT: oro soportado en nanotubos de titanio

MAn: Morfolinaanilina

NO₂: Dióxido de nitrógeno

TiO₂: Dióxido de titanio

FeO₃: Trióxido de hierro

N₂: Nitrógeno molecular

H₂: Hidrogeno molecular

O₂/N₂: Aire sintético

C₁₀H₁₂O₃: ácido carbónico

SIMBOLOGÍA

°C: grados Celsius

μL: microlitro

μm: micrómetro

bar: unidad de presión

°C/min: grados Celsius por minuto

mg: miligramos

mm: milímetro

g/mol: masa molar

g/ml: gramo por mililitro

rpm: revoluciones por minuto

Índice temático

INTRODUCCIÓN	7
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
CAPITULO I: MARCO TEÓRICO	4
1.1 Origen de la catálisis	5
1.2 Catálisis	5
1.2.1 Catálisis homogénea	7
1.2.2 Catálisis heterogénea.....	7
1.3 Componentes de un catalizador	7
1.3.1 Agente activo	7
1.3.2 Soporte	7
1.3.3 Promotor	8
1.4 Propiedades de interés.....	8
1.4.1 Actividad catalítica	8
1.4.2 Selectividad	9
1.4.3 Estabilidad.....	9
2.1 Hidrogenación catalítica	9
2.1.1 Mecanismo	10
2.2 Oro como fase activa	11
CAPITULO II: METODOLOGÍA Y MATERIALES	12
1.1 Análisis cromatográfico	13
1.1.1 Cromatografía de columna	13
1.1.2 Cromatografía planar.....	13
1.2 Cromatografía de gases	13
1.2.1 Gas portador	14
1.2.2 Muestra.....	15
1.2.3 Temperatura.....	15
1.2.4 Analito.....	15
1.3 Programa cromatográfico	16
2.1 Materiales y reactivos	17
2.1.1 Material volumétrico.....	17
2.1.2 Reactivos	17
2.1.3 Instrumentos y equipos	18
2.2 Preparación de la muestra	18
CAPITULO III: RESULTADOS Y OBSERVACIONES	19
1.1 Comportamiento secuencial del catalizador en estado de reciclo...	20

1.1.1 Primer ciclo de reacción.....	20
1.1.2 Segundo ciclo de reacción.....	21
1.1.3 Tercer ciclo de reacción	23
1.1.4 Cuarto ciclo de reacción.....	26
1.1.5 Quinto ciclo de reacción.....	27
CONCLUSIÓN	28
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	¡Error! Marcador no definido.

Índice de figuras

Figuras 1: Jöns Jakob Berzelius.....	5
Figuras 2: Velocidad de reacción.....	6
Figuras 3: Tipos de catálisis.....	7
Figuras 4: Tipos de poro.....	8
Figuras 5: Mecanismo de hidrogenación.....	10
Figuras 6: Micrografía de Au/TNT.....	11
Figuras 7: Cromatografía planar.....	13
Figuras 8: Componentes básicos de un cromatógrafo de gases.....	14
Figuras 9: Cromatógrafo de gases.....	14
Figuras 10: Micro-reactor Parr® 5513.....	16
Figuras 11: Grafico primer ciclo.....	20
Figuras 12: Grafio segundo ciclo.....	21
Figuras 13: Residuos pila de agitación.....	22
Figuras 14: Comparación colorimétrica catalizador.....	22
Figuras 15: Grafico tercer ciclo.....	23
Figuras 16: Residuos del vaso reactor.....	24
Figuras 17: Residuos pila de agitación.....	24
Figuras 18: Catalizador nuevo.....	25
Figuras 19: Catalizador reciclado dos veces.....	25
Figuras 20: Gráfico cuarto ciclo.....	26
Figuras 21: Gráfico quinto ciclo.....	27

Índice de tablas

Tabla 1: Programa cromatográfico.....	16
Tabla 2: Tiempos de retención.....	16
Tabla 3: Primer ciclo.....	20
Tabla 4: Segundo ciclo.....	21
Tabla 5: Tercer ciclo.....	23
Tabla 6: Cuarto ciclo.....	26
Tabla 7: Quinto ciclo.....	27

INTRODUCCIÓN

En química suele suceder que los compuestos pueden tener más de una denominación como referencia, tal es el caso de la anilina, que con respecto a la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) se nombra fenilamina, pero también se le conoce como aminobeno.

Su estructura atómica está compuesta por un anillo de benceno con un radical amino, y su fórmula química corresponde a $C_6H_5NH_2$. Con relación a naturaleza está catalogado como un compuesto orgánico caracterizado por ser un líquido incoloro con cierta tonalidad amarillenta, muy soluble en solventes orgánicos.

[6] Este compuesto corresponde por definición al grupo funcional de las aminas, las cuales son derivados orgánicos del amoníaco, que al igual que este último contienen un átomo de nitrógeno con un par de electrones no enlazados, lo que por consecuencia las hace básicas y nucleofílicas. Estas se encuentran distribuidas ampliamente en todos los organismos vivos, una de las más características (trimetilamina) es la que encontramos en los tejidos animales, que en parte son responsable parcialmente del olor distintivo e inconfundible del pescado.

La amina más importante de todas es la anilina, que se su prepara de varias maneras, por ejemplo, [4] para su obtención se trabaja en base a nitrocompuestos, los cuales corresponden a sustancias orgánicas que se pueden reducir de dos maneras generales, (a) por hidrogenación catalítica, o (b) por reducción química habitualmente con un metal y un ácido. En donde este último tiene lugar para su uso comercial, en la reducción del nitrobenceno mediante hierro y ácido clorhídrico. De igual forma se puede generar el mismo producto a través de la acción del amoníaco a alta presión sobre el clorobenceno en presencia de un catalizador.

En el caso de la producción industrial, se ocupa como base el benceno (hidrocarburo aromático) donde por medio de la nitración con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado, genera como producto el nitrobenceno, al que finalmente se hidrogena en presencia de catalizadores metálicos, como síntesis del proceso.

Por otro lado, este trabajo expone una vía alternativa diseñada exclusivamente para la obtención específica y selectiva de anilina, que destaca un gran porcentaje de conversión dentro de sus resultados. El diseño de este procedimiento corresponde al trabajo que se llevó a cabo específicamente por el equipo docente del departamento de físico-química de la Universidad de Concepción, quienes entre otras cosas desarrollaron un catalizador (Au/TNT) que se emplea en la hidrogenación catalítica de la molécula nitrofenilmorfolina en presencia de agua, bajo condiciones de temperatura y presión constante, las cuales están definidas conforme a los estudios

previos que se establecieron y propusieron para la producción de anilina de interés farmacéutico.

Ahora bien, este estudio se enfoca en probar la capacidad operacional del antes mencionado catalizador de oro en condiciones de reciclaje, en el que se probó cuatro ciclos de reacciones, para determinar hasta qué punto es conveniente reutilizar este componente sin que se vea afectada la reacción original por la desactivación del catalizador en cuestión, es decir definir su vida útil, para lo que se generó un análisis comparativo con respecto a el porcentaje y tiempo de conversión, con el fin de maximizar las capacidades del catalizador y/o proponer nuevas prácticas en lo que aplica a su uso.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Establecer la vida útil del catalizador de Au/TNT

Objetivos específicos

- Determinar el porcentaje de conversión en cada ciclo de reacción
- Determinar el tiempo de conversión en cada ciclo de reacción

CAPITULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Origen de la catálisis

[3] Alrededor del año 1830, el químico suizo Jöns Jakob Berzelius acuñó el término catálisis para describir el efecto de una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción, pero que no se consume en la reacción, esta sustancia recibe el nombre de catalizador, donde su opuesto se conoce como inhibidor, que corresponde a una sustancia capaz de reducir la rapidez de una reacción.



Figura 1: Jöns Jakob Berzelius

Por otra parte, desde 1980 muchas industrias químicas a nivel mundial han orientado sus investigaciones a productos especializados con alto valor añadido provenientes de la química fina, los cuales se han obtenido predominantemente usando síntesis orgánica estequiométrica no catalítica, la cual involucraba varias etapas de reacción donde se generaban rendimientos que no superaban el 80% y que además producía la acumulación de productos secundarios que terminaban afectando la ruta de interés. Sin embargo, la aplicación de la catálisis en la industria de productos en química fina incrementó sustancialmente en los últimos años, debido en gran parte a la importancia de reducir costos de producción y residuos en el área farmacéutica. Por consiguiente, este método ha contribuido en gran manera, ya que ha permitido hacer más eficiente las reacciones, bajar costos energéticos y desarrollar una mayor selectividad hacia el producto deseado.

1.2 Catálisis

[8] Un catalizador se define como una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final, sin sufrir un cambio químico. Si una sustancia disminuye la velocidad de una reacción, se denomina inhibidor o catalizador negativo.

La velocidad de una reacción está determinada por las velocidades de las diversas reacciones que componen el mecanismo, donde estas dependen de las constantes cinéticas en las etapas elementales que componen. La función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactivos puedan transformarse en productos, de manera que la reacción catalizada es más rápida, ya que tiene una energía de activación menor que el correspondiente mecanismo no catalizado.

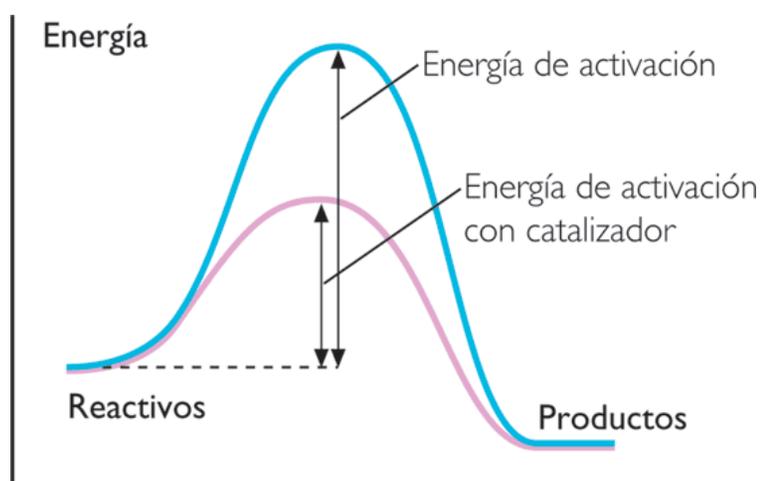


Figura 2: Velocidad de la reacción

Para que un catalizador funcione de esta manera debe entrar en combinación química con uno o más de los reactivos. Lo que involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo, dicho de otra forma, después de una serie de reacciones, tiene como fin regenerarse, para que así el catalizador pueda actuar indefinidamente. Como resultado, una pequeña porción del catalizador produce un gran aumento de reacción.

Es de vital importancia aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química, y su papel está regido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas.

[5] Un buen catalizador debería tener valores moderados de la entalpía de adsorción con respecto a los reactivos, siendo el caso, cuando ΔH es muy pequeño, se producirá poca adsorción, lo que implica una reacción más lenta. Por el contrario, si ΔH es muy grande, los reactivos se mantendrán firmemente unidos a los centros de adsorción del catalizador y tendrán poca tendencia a reaccionar entre sí. Para aumentar la superficie del catalizador, a menudo éste se extiende sobre un soporte poroso o propagador, el que puede ser inerte o bien contribuir a la actividad catalítica.

1.2.1 Catálisis homogénea

Para la catálisis homogénea la reacción se produce en una fase, en la que tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en el mismo estado, ya sea líquido o gaseoso.

1.2.2 Catálisis heterogénea

En una reacción catalizada heterogénea, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes, por lo general gas-sólido o líquido-sólido, donde la reacción se produce en la interfase entre dos fases, en la que dicha sustancia estando en estado sólido puede bajar la energía de activación sustancialmente. Para que este sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimiadsorberse en el sólido.

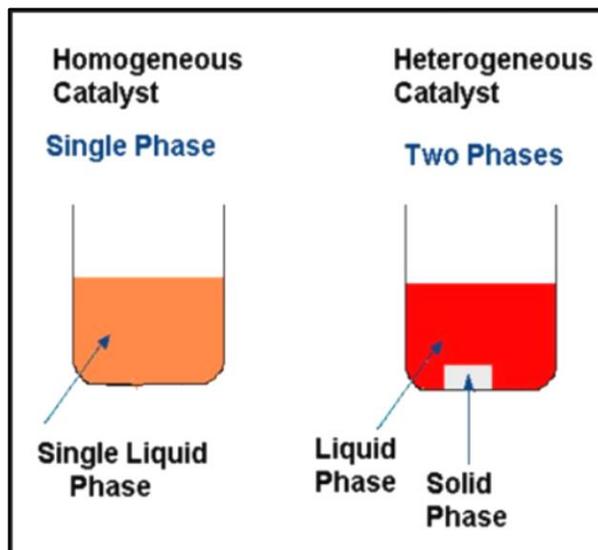


Figura 3: Tipos de catálisis

1.3 Componentes de un catalizador

1.3.1 Agente activo

[2] Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química, estos pueden ser conductores metálicos, aislante y semiconductores.

Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son por lo general no soportados.

Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir y funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

1.3.2 Soporte

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo, además de aumentar la superficie activa del catalizador. El soporte tiene como función mejorar la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura, también facilita la transferencia de calor en

reacciones frecuentemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior, que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros, los cuales se clasifican como

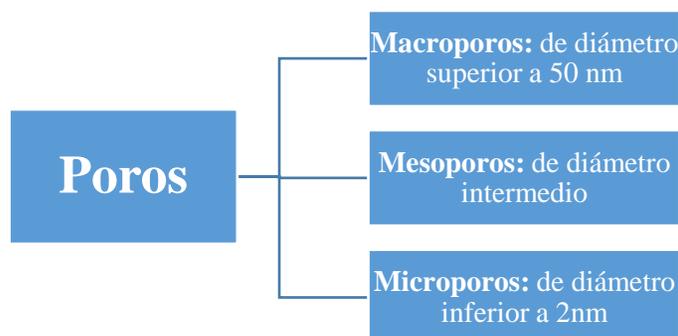


Figura 4: Tipos de poros

1.3.3 Promotor

Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

1.4 Propiedades de interés

1.4.1 Actividad catalítica

Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a una dada en ausencia de catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, entre otras. Esta actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, sin embargo, esto puede acortar la vida del catalizador o generar reacciones indeseables.

1.4.2 Selectividad

Se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados, donde esta se conoce como una medida de extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos esperados, la cual puede variar con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador; es por esto que se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

El rendimiento es un término usado industrialmente, que se refiere a la cantidad de producto que se forma por dosis de reactante que se consume en la operación global del reactor.

1.4.3 Estabilidad

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, principalmente la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo de manera industrial. Usualmente, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios ocurridos durante la reacción que pueden ser tanto físicos como químicos.

Esta estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador, donde un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un rango de tiempo en funcionamiento, según corresponda la duración de la reacción.

Para obtener sistemas catalíticos activos, selectivos y estables, el diseño de materiales es primordial, por lo que el equipo de investigación de la universidad de Concepción se ha especializado en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales que sean capaces de incorporar a la fase activa en su estructura de forma controlada.

2.1 Hidrogenación catalítica

La hidrogenación es un tipo de reacción química que se produce mediante la adición directa de hidrógeno diatómico bajo presión y en presencia de un catalizador.

Por tanto, la hidrogenación catalítica es la reacción por la cual se introducen átomos de hidrógeno a un sustrato orgánico que, dependiendo del tipo de sustrato, las condiciones de la reacción pueden ser más o menos vigorosas. Como el H_2 no es capaz de adicionarse al sustrato orgánico con una rapidez adecuada, se requiere de la presencia de un catalizador para promover la ruptura de los enlaces (H-H).

Actualmente la hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos simples plantea algunos problemas y se realiza catalíticamente a nivel industrial en escalas muy grandes en

fase líquida o gaseosa con H₂ como agente reductor, a temperaturas y presiones moderadas (entre 85-150°C y 1-25 bar) y utilizando catalizadores basados en metales nobles y sus respectivos soportes.

El interés que existe en lograr la hidrogenación selectiva de nitroaromáticos sustituidos radica en el alto valor industrial de las aminas que se obtienen, pues éstas son importantes intermediarios para química fina como polímeros, herbicidas, productos farmacéuticos entre otras sustancias. Particularmente en la industria farmacéutica se ha producido el mayor impacto debido a la obtención de fármacos de alto valor agregado como Zyvox y el inhibidor de la proteasa del virus VIH aprenvenir.

2.1.1 Mecanismo

En un catalizador metálico, que opera en fase heterogénea, la hidrogenación ocurre mediante un ataque nucleofílico al grupo -NO₂ por parte del hidrogeno quimisorbido en el centro metálico. La reacción puede seguir dos posibles rutas [1]

- Ruta directa: ocurre mediada por la formación consecutiva de los intermedios nitro-areno e hidroxilamina-areno para dar como producto final el amino-areno
- Ruta de disproporción o condensación: corresponde a la recombinación de los intermedios nitroso-areno e hidroxilamina-areno para formar subproductos del tipo azo, azoxi, hidrazo, entre otros.

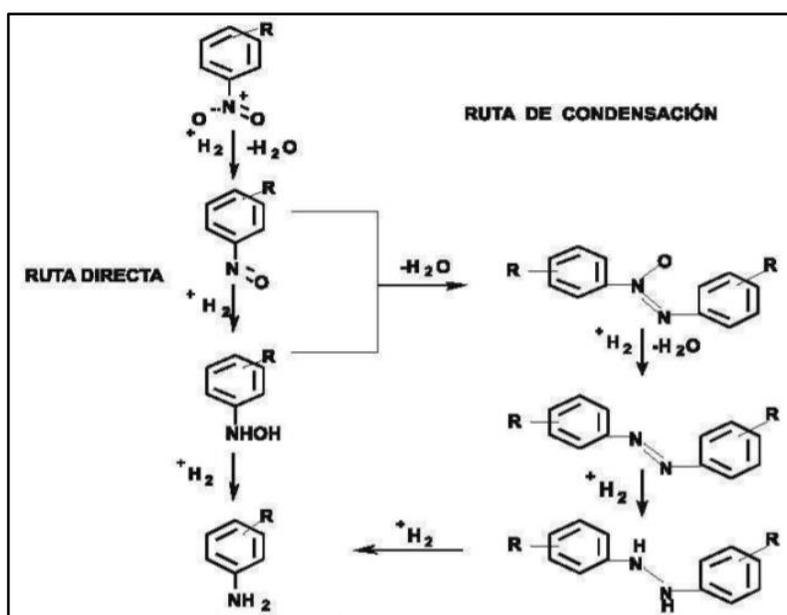


Figura 5: Mecanismo de hidrogenación

2.2 Oro como fase activa

La fase activa es la responsable de la actividad del catalizador y solo se puede llevar a cabo la reacción en condiciones específicas dadas.

El oro que es conocido como el más noble de todos los metales, fue considerado como "catalíticamente muerto" a finales de los años 60' porque no era capaz de activar el H_2 lo cual se debe a que el oro no exhibe capacidad para quimisorber H_2 y en grandes diámetros metálicos es químicamente inerte.

Poco tiempo después, aparecieron una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino más bien que dependía del modo de preparación del catalizador, concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica. La gran contribución del oro en catálisis heterogénea está vinculada a la actividad que presentan pequeñas partículas de este metal, de tamaño nanométrico, soportadas en distintos materiales.

Existen estudios que señalan que es posible la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos sustituidos sobre catalizadores de oro, donde se desarrolló un proceso alternativo para la hidrogenación quimioselectiva de nitrocompuestos sustituidos, que se basa en catalizadores de oro heterogéneos. Nanopartículas de oro se pueden soportar fácilmente sobre TiO_2 y Fe_2O_3 seguido de un procedimiento de deposición-precipitación, los sistemas Au/TiO_2 y Au/Fe_2O_3 evitan la acumulación no deseada de los productos intermedios sin necesidad de utilizar otro aditivo, y el rendimiento de selectividad es cercano al 100%, donde el catalizador de Au/TiO_2 ha demostrado ser más activo que el otro sistema. [7]

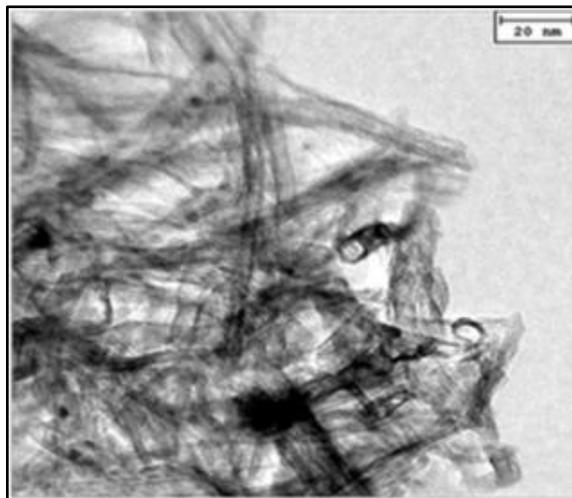


Figura 6: Micrografía de Au/TNT

CAPITULO II: METODOLOGÍA Y MATERIALES

1.1 Análisis cromatográfico

La cromatografía es una técnica analítica de separación, ampliamente utilizada en la cuantificación e identificación simultánea de mezclas complejas, mediante el uso de dos fases, una estacionaria y otra móvil, donde esta última puede estar en estado líquido o gas.

Según la distribución de la fase estacionaria, esta técnica se puede clasificar en cromatografía de columna o planar.

1.1.1 Cromatografía de columna

En la cromatografía de columna la fase estacionaria se distribuye al interior de un tubo estrecho y se eluye la fase móvil por presión o por gravedad, donde la separación se diferencia por la afinidad de la fase estacionaria y las sustancias disueltas en la fase móvil

1.1.2 Cromatografía planar

Para la cromatografía planar, la fase estacionaria se fija sobre una placa plana o en un papel y la fase móvil se desplaza a través de la estacionaria por capilaridad o gravedad, como se muestra en la figura.

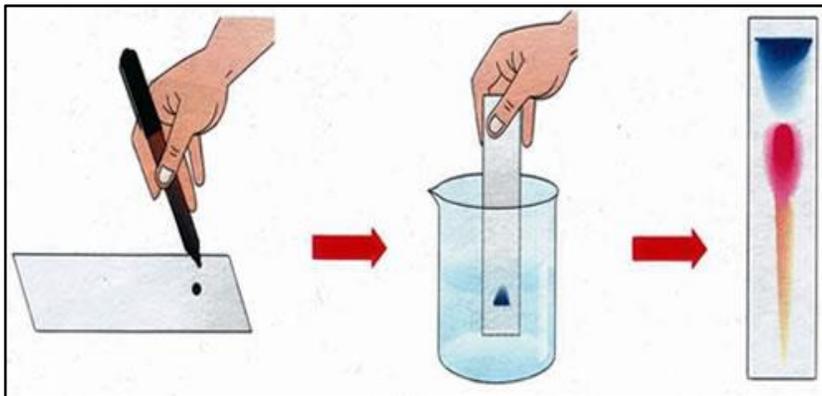


Figura 7: Cromatografía planar

1.2 Cromatografía de gases

El equipamiento empleado para este tipo de análisis se denomina cromatógrafo de gases y consiste básicamente en una entrada que permite la conexión con los gases que requiere para su operación, regulador de flujo, sistema de inyección de muestra, sistema de control de temperatura del horno, columna, detector, procesador/amplificador y registro de datos, como se muestra a continuación.

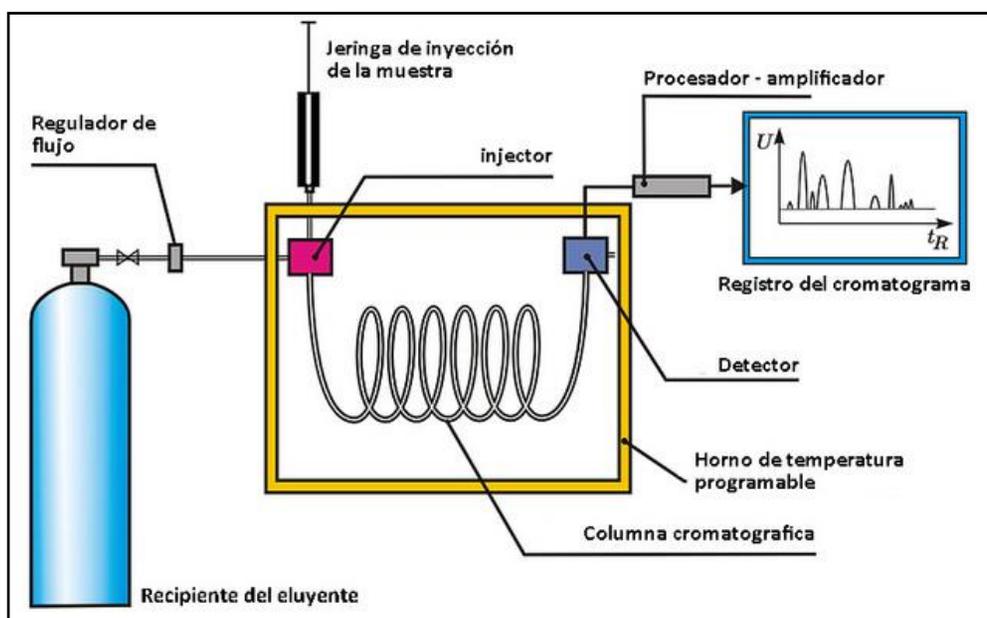


Figura 8: Componentes básicos de un cromatógrafo de gases



Figura 9: Cromatógrafo de gases

1.2.1 Gas portador

Debe ser inerte, tanto con la muestra como con la fase estacionaria y además poseer una elevada pureza, puesto que existen interferentes de tipo contaminante que pueden dañar la fase estacionaria, afectando el tiempo de análisis o un daño en el detector.

Este gas tiene como función principal, transportar los componentes volátiles de la muestra a través de todo el sistema cromatográfico, así como también aportar al detector una matriz adecuada para la medición. El caudal del gas portador debe ser controlado debido a que influye directamente en la separación y tiempo de análisis,

al igual que en la eficiencia de la columna. Un gas más pesado aumenta la eficiencia de la columna, mientras que uno más liviano, consigue un tiempo de análisis más corto.

1.2.2 Muestra

Debe ser introducida al cromatógrafo en un tamaño adecuado para las dimensiones y capacidad de la columna. Generalmente, la muestra se introduce mediante una micro jeringa, a través de un diafragma de goma de silicona autosellante, ubicada por sobre la entrada de una cámara de vaporización instantánea. La temperatura de la cámara de inyección debe ser unos 50°C mayor que el punto de ebullición del compuesto menos volátil de la muestra para conseguir que la totalidad de sus componentes ingresen en fase gas.

- **Afinidad:** Debido a su estructura y propiedades fisicoquímicas, cada compuesto tiene, distinta afinidad hacia la fase estacionaria, los compuestos con mayor afinidad a esta fase serán más fuertemente retenidos en la columna, aumentando su tiempo de retención. Por el contrario, los compuestos con menor afinidad son arrastrados más fácilmente por la fase móvil, y eluyen antes a través de la columna.

1.2.3 Temperatura

La separación, que se produce al interior de la columna cromatográfica, tiene como variable fundamental la temperatura de operación, que se controla para conseguir la adecuada separación e identificación de los componentes en una muestra. Debido a esto se hace necesario mantener la columna dentro de un horno termostatzado, el cual asegura un control máximo de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ por sobre la temperatura de ebullición promedio de la muestra.

Cuando las muestras contienen analitos con un amplio intervalo de temperaturas de ebullición, se prefiere recurrir a un gradiente de temperatura, que se va incrementando de manera gradual conforme a el transcurso del análisis, logrando una mejor separación de todos los componentes, debido a que en general, a menor temperatura mejor resolución.

1.2.4 Analito

Para confirmar la identidad del analito en una muestra, se debe comparar un cromatograma patrón de dicho analito con el de la muestra, con las mismas condiciones de operación e igual tiempo de retención. La cantidad de analito se obtiene a través de comparar la señal entregada por la muestra con la de un patrón de calibración construida con concentraciones crecientes del analito a cuantificar.

De los productos de las reacciones de hidrogenación, se inyectaron volúmenes de 0,5 μL al cromatógrafo de gases, con flujo de aire sintético e hidrógeno a presión de 5 y 1,4 bar, respectivamente.

1.3 Programa cromatográfico

Parámetro	Condiciones
Temperatura inyector	240°C \pm 1°C
Temperatura detector	260°C \pm 1°C
Temperatura horno	de 160°C hasta 210°C a una temperatura de calentamiento de 2.0 °C/min.
Gas portador	Nitrógeno, a una presión de 1,2 bar

Tabla 1

2.1 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación de NFM y se lleva a cabo en un micro-reactor batch modelo Parr® 5513 equipado con controlador de temperatura y agitador mecánico, como el que se muestra en la Figura ().

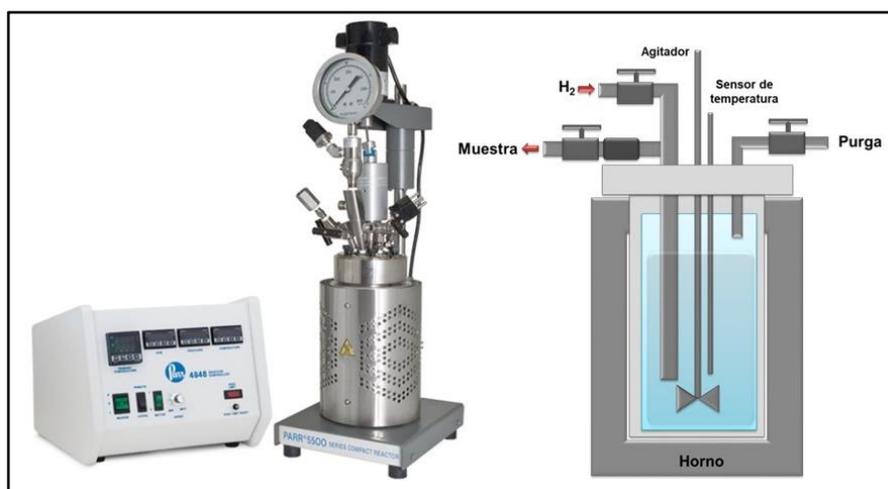


Figura 10: Micro-reactor Parr® 5513.

Para el test catalítico se utilizan 40 mg de catalizador en 50 mL de solvente (agua desionizada) como medio de la reacción a 100°C y 20 bar de H₂, en una relación molar catalizador: sustrato de 1:100.

Especie	Tiempo de retención (min)
NFM	[1,2 - 1,7]
ANILINA	[3,7 - 3,9]

Tabla 2: Tiempos de retención

La conversión y variación en la concentración de los productos durante la reacción es evaluada por medio de curvas de calibración, obtenidas a partir de los patrones de los compuestos involucrados en la reacción. La conversión y selectividad de la reacción se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

<p>CONVERSIÓN</p> $X_{NFM}(\%) = \frac{[NFM]_i - [NFM]_t}{[NFM]_i} * 100$
--

<p>SELECTIVIDAD</p> $S_{producto}(\%) = \frac{[Anilina]_t}{[NFM]_i - [NFM]_t} * 100$

2.1 Materiales y reactivos

2.1.1 Material volumétrico

- Viales de inyección 1,5 ml
- Microtubos Eppendorf® de 1,5 ml
- Microjeringa Hamilton, punta biselada, 10 ± 0,1µL
- Probeta de 100 ml

2.1.2 Reactivos

- Helio (He), Linde® gas, masa molar 4,00 g/mol, densidad 0,183 g/mL (pureza 99%)
- Nitrógeno (N₂), Linde® gas, masa molar 28,01 g/mol.
- Hidrógeno (H₂), Linde® gas, masa molar 2,02 g/mol.
- Aire sintético (O₂/N₂ 20:80), Linde® gas.
- 4-(4-nitrofenil) morfolina (NFM) para síntesis (C₁₀H₁₂N₂O₃), Aldrich®, masa molar 127,57 g/mol, densidad 1,17 g/mL, punto de ebullición 232°C, 99,0% de pureza.
- Agua desionizada
- Catalizador Au/TNT

2.1.3 Instrumentos y equipos

- Cromatógrafo Hewlett Packard (HP) 4890, detector FID, software de adquisición y manejo de datos HP3398 A, con columna HP-5 crosslinked 5%fenilmetilpolisiloxano (15m x 0,53mm d.i. x 1,5 μ m film).
- Balanza analítica Radwag AS 60/220/C2 \pm 0,1mg.
- Sonicador

2.2 Preparación de la muestra

Todas las reacciones de hidrogenación se realizaron en un reactor batch tipo Parr[®]. Para todas ellas se aseguró en trabajar en un régimen cinético evitando control difusional. Las muestras se obtuvieron directamente desde el reactor en microtubos de 1000 μ L Eppendorf[®] a diferentes tiempos de reacción evitando extraer un volumen superior al 5% del volumen de la reacción al finalizar el muestreo.

Como el medio de la reacción es acuoso, se realizó una extracción con acetato de etilo. Para ello, en un vial de 1 mL, se tomaron 200 μ L de muestra, se añadió 100 μ L de acetato de etilo. Luego se agitó y centrifugó por 5 min a 1000 rpm y se extrajo el volumen necesario para la inyección, directamente desde la fase orgánica del sistema bifásico resultante.

CAPITULO III: RESULTADOS Y OBSERVACIONES

1.1 Comportamiento secuencial del catalizador en estado de reciclo

A continuación, se detallan los datos obtenidos experimentalmente, por medio del método analítico de cromatografía de gases, el cual visualiza el tiempo de retención de cada componente que se produzca en reacción, para poder determinar el porcentaje de conversión y la selectividad del medio, según el área bajo la curva de cada componente.

1.1.1 Primer ciclo de reacción

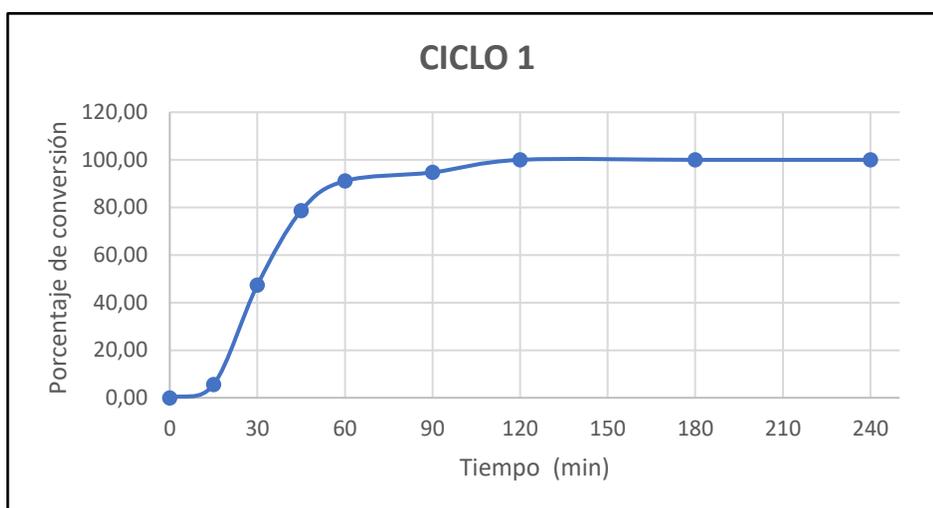


Figura 11: primer ciclo

t	MAn 1,3	NFM 3,9	Área total	Tiempo	Porcentaje Conversión	Selectividad
0		628784	628784	0	0,00	0
15	42693	722186	764894	15	5,58	100,00
30	529908	589085	1119023	30	47,36	100,00
45	1141596	311063	1452704	45	78,59	100,00
60	1155144	112676	1267820	60	91,11	100,00
90	1827160	101760	1929010	90	94,72	100,00
120	1475798	0	1475918	120	100,00	100,00
180	1297716	0	1297896	180	100,00	100,00
240	1599534	0	1599774	240	100,00	100,00

Tabla 3: Primer ciclo

- En el primer ciclo, las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo con catalizador nuevo, es decir, que no tenía ningún uso previo, donde se hicieron un total de seis reacciones bajo las mismas condiciones, para ir acumulando una cantidad considerable de material catalítico, puesto que de una reacción solo se recuperaba alrededor de un 10% de catalizador con respecto a su gramaje inicial, por lo que la suma de estas reacciones nos permitiría proyectar el análisis hacia más ciclos de reacción.

1.1.2 Segundo ciclo de reacción

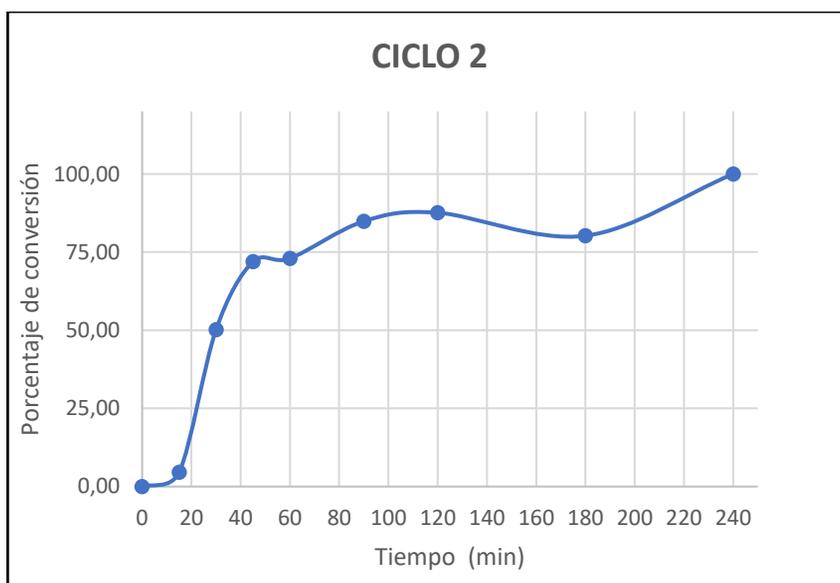


Figura 12: Segundo ciclo

t	MAn 1,2	NFM 3,7	Área total	Tiempo	Porcentaje Conversión	Selectividad
0		100002	100002	0	0,00	0
15	96045	1997898	2093958	15	4,59	100,00
30	463971	460729	924730	30	50,18	100,00
45	529644	206692	736381	45	71,93	100,00
60	1138834	421422	1560256	60	72,99	100,00
90	1290148	229855	1520093	90	84,88	100,00
120	1210247	171126	1381493	120	87,61	100,00
180	1156117	284745	1441042	180	80,24	100,00
240	1335865	0	1336105	240	100,00	100,00

Tabla 4: Segundo ciclo

- Para el segundo ciclo, el catalizador se encuentra en su primera etapa de estado de reciclo, donde se disponía de 0,1945g de sustancia que se extrajo de la secuencia anterior (ciclo 1), por lo que alcanzo para un aproximado de cuatro reacciones de reciclo bajo las mismas condiciones de hidrogenación.

Observaciones: Al finalizar la reacción y abrir el reactor, se percibe que queda una gran cantidad de catalizador adherido a la pila de agitación, comportamiento que no sucedía antes del reciclo. Por lo que se debe usar un Sonicador para recuperar todo el material aglomerado.

Por otro lado, una vez recuperado catalizador, el color de este se percibe diferente.



Figura 13: residuos pila de agitación

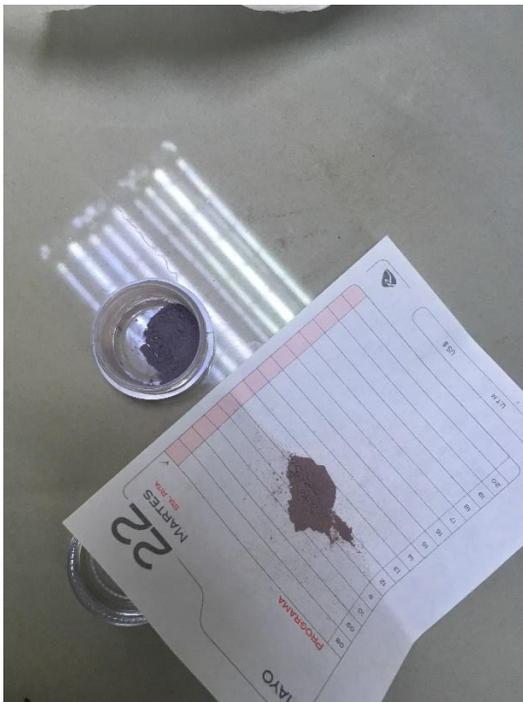


Figura 14: Comparación colorimétrica catalizador

1.1.3 Tercer ciclo de reacción

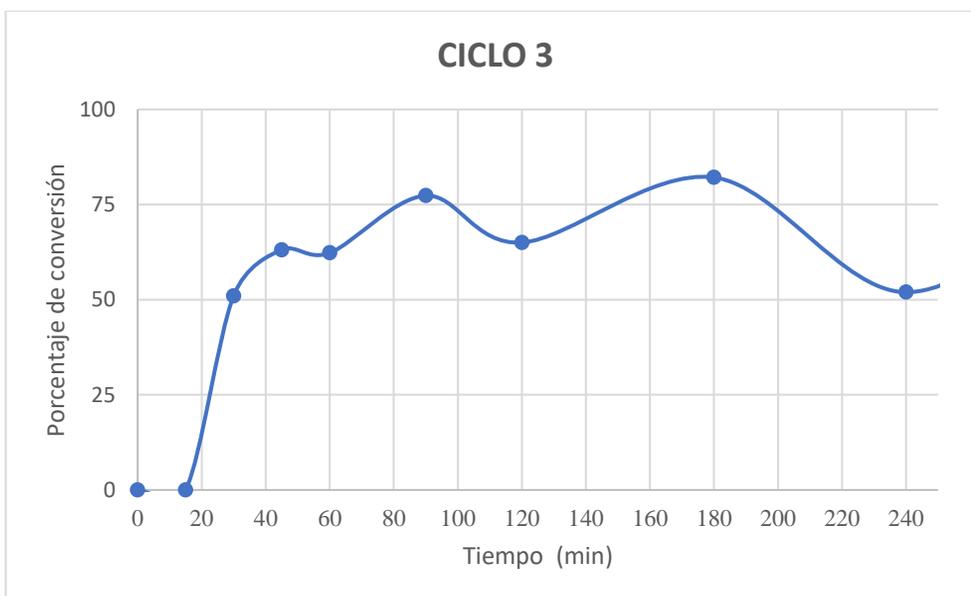


Figura 15: Tercer ciclo

t	MAn 1,2	NFM 3,8	Área total	Tiempo	Porcentaje Conversión	Selectividad
0		119569	119569	0	0,00	0
15		697584	697599	15	0,00	100,00
30	365243	350504	715777	30	51,03	100,00
45	406675	237609	644329	45	63,12	100,00
60	591851	357956	949807	60	62,32	100,00
90	837894	245479	1083463	90	77,34	100,00
120	1191030	640490	1831640	120	65,03	100,00
180	1206074	262310	1468564	180	82,14	100,00
240	537421	496402	1034063	240	51,99	100,00

Figura 5: Tercer ciclo

- Para el tercer ciclo, el catalizador se encuentra en su segunda etapa de estado de reciclo, donde se disponía de 0,1506g de sustancia que se extrajo de la secuencia anterior (ciclo 2), por lo que alcanzó para un aproximado de tres reacciones de reciclo bajo las mismas condiciones de hidrogenación. A partir de este ciclo la conversión no supera el 82% de transformación y también se torna mas lenta.

Observaciones: Cuando termina la reacción si se vuelve a abrir el reactor, el catalizador se sigue aglomerando en la pila de reacción, así como también en el fondo del vaso del reactor. Una vez recuperado el catalizador, se nota una gran diferencia en el color de la sustancia en comparación a la del primer ciclo.



Imagen 16: Residuos del vaso reactor



Imagen 17: Residuos pila de agitación



Imagen 18: Catalizador nuevo



Imagen 19: Catalizador reciclado dos veces

1.1.4 Cuarto ciclo de reacción

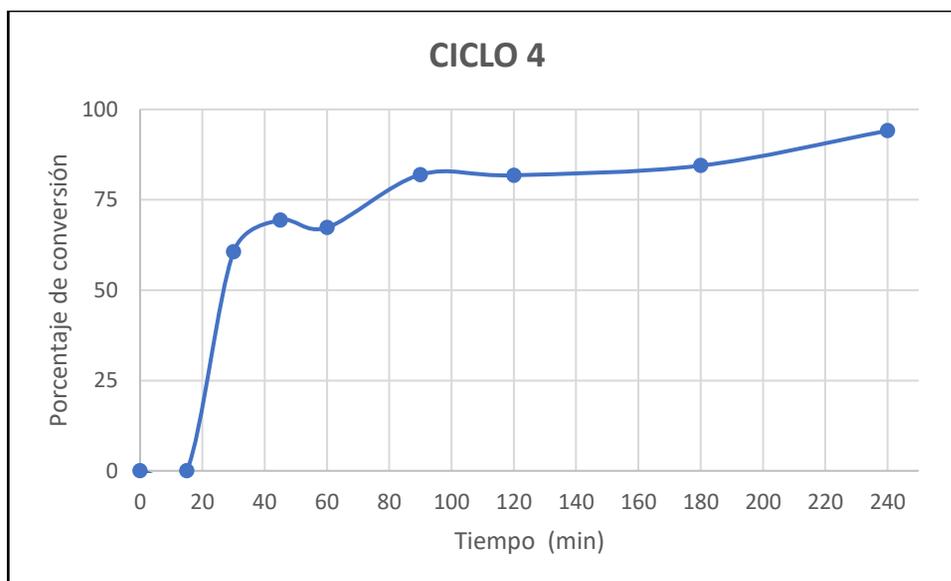


Imagen 20: Cuarto ciclo

t	MAn 1,2	Comp1 2,03	NFM 3,8	Área total	Tiempo	Porcentaje Conversión	Selectividad MAn	Selectividad Comp1
0			242644	242644	0	0,00	0	0
15			535781	535796	15	0,00	0,00	0,00
30	414251		269729	684010	30	60,57	99,99	0,00
45	786195		346862	1133102	45	69,39	99,99	0,00
60	763612		370870	370870	60	67,31	99,99	0,00
90	1028664	23321	231580	1283655	90	80,14	97,77	2,22
120	1548868	43077	354428	1946493	120	79,58	97,29	2,71
180	1187885	43227	226602	1457894	180	81,49	96,47	3,51
240	861776	46483	56849	965348	240	89,30	94,86	5,12

Tabla 6: Cuarto ciclo

- Para el cuarto ciclo, el catalizador se encuentra en su tercera etapa de estado de reciclo, donde se disponía de 0,1052g de sustancia que se extrajo de la secuencia anterior (ciclo 3), por lo que alcanzó para dos reacciones de reciclo bajo las mismas condiciones de hidrogenación.
- En este caso, el porcentaje de selectividad dentro de la reacción se ve incidido por la aparición de un segundo componente, lo que denota un desgaste en el catalizador y una posible desactivación de sus funciones. Sin embargo, su conversión supera el 80% por lo que de igual forma es significativa.

1.1.5 Quinto ciclo de reacción

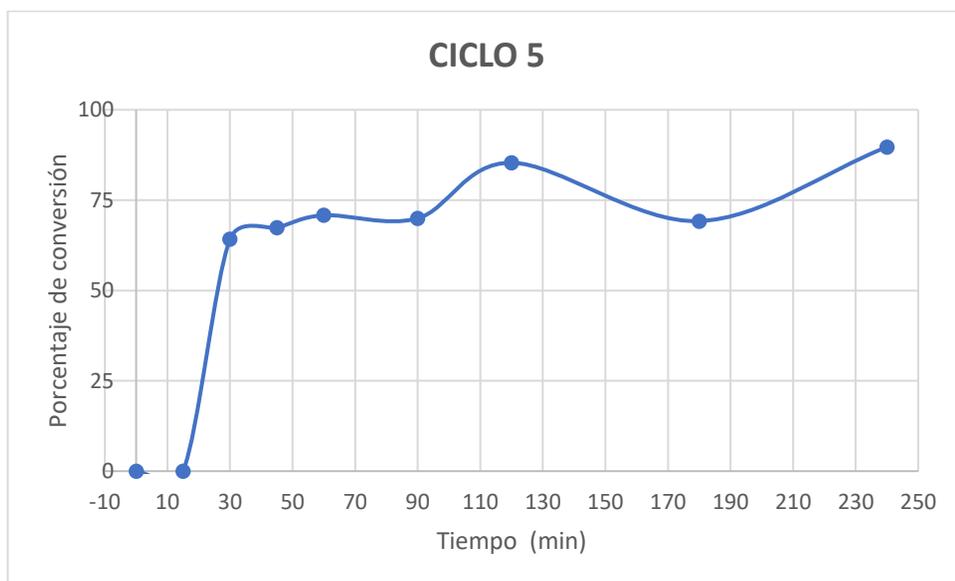


Imagen 21: Quinto ciclo

t	MAn 1,7	NFM 3,8	Área total	Tiempo	Porcentaje Conversión	Selectividad
0			279516	0	0,00	0
15			920689	15	0,00	100,00
30	468750	261435	730215	30	64,20	100,00
45	1082697	524248	1606990	45	67,38	100,00
60	987960	407246	1395206	60	70,81	100,00
90	1290241	553878	1844209	90	69,97	100,00
120	1357311	232904	1590335	120	85,36	100,00
180	989882	440561	1430623	180	69,20	100,00
240	1531553	175694	1707487	240	89,71	100,00

Tabla 7: Quinto ciclo

- Para el quinto ciclo, el catalizador se encuentra en su cuarta etapa de estado de reciclo, donde se disponía de 0,0688g de sustancia que se extrajo de la secuencia anterior (ciclo 4), por lo que alcanzó para una reacción de reciclo bajo las mismas condiciones de hidrogenación.

CONCLUSIÓN

Generalmente cuando se produce una reacción catalítica, aplicada al área industrial se ocupa esta sustancia como un compuesto de único uso, donde esta acción podría estar generando un derroche de material catalítico y una posible pérdida económica, con respecto a el catalizador en cuestión, que por lo demás, se conoce que este tipo de sustancias tienen en ocasiones un alto valor comercial en el mercado. La evaluación de la estabilidad operacional del catalizador nace en respuesta del gran fundamento teórico con que se recomienda la catálisis por sobre otros medios de reacción, donde se detallan características que hacen preferir esta vía como la más eficiente con respecto a producción.

Ahora bien, a partir de los resultados obtenidos, con respecto a las tablas número 4, 5, 6 y 7, se deduce una productiva conversión en la producción de anilina, considerando que el catalizador se encuentra en estado de reciclaje, donde estos datos revelan porcentajes de un mínimo de 80% de conversión y un máximo de 89% según respecta, lo que determina que la vida útil del catalizador de Au/TNT es viable para las cinco etapas de reciclaje, tendiendo un leve retraso en la energía de activación del sistema, pero respondiendo de igual forma a la función principal del método.

Es posible, que si se estudiara la condición de un medio que reutilizara el catalizador agregando una pequeña proporción de sustancia sin uso, podría potenciar la eficiencia de este, logrando conversiones del 100% para la producción.

De igual manera se destaca que el catalizador no se desactivara en la primera etapa de reciclaje y mantuviera un rendimiento considerable y constante dentro del medio, por lo que el objetivo general se cumplió a cabalidad, aplicando técnicas analíticas que permitieran identificar la vida útil del catalizador estudiado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Campos, C. H., Jofré, M., Torres, C. C., Pawelec, B., Fierro, J. L., & Reyes, P. (2014). *Chemoselective hydrogenation of o-p-and m-chloronitrobenzene at ambient temperature on Au/Fe₂O₃ catalysts*. Universidad de Concepción, Grupo de Energía y Química Sostenible , Grupo de Catálisis por Metales, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica , Concepción, Madrid . Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.001>
- [2] Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de ingeniería química , Bogotá.
- [3] Chang, R. (2000). *Fisicoquímica* (Tercera ed.). D.F, México: McGraw-Hill.
- [4] E.Kirk , R., & F.Othmer, D. (1961). *Enciclopedia de tecnología química* (Vol. tomo II). New York, EE.UU: UTEHA.
- [5] Levine, I. N. (1996). *Fisicoquímica* (Cuarta ed., Vol. 2). New York: McGraw-Hill.
- [6] McMurry, J. (2014). *Química orgánica*. D.F: Cengage learning.
- [7] Torres, C. C., Jiménez, V. A., Campos, C. C., Alderete, J. B., Dinamarca, R., Bustamente, T. M., & Pawelec, B. (2007). *Gold catalysts supported on TiO₂-Nanotubes for the selective hydrogenation of p-substituted nitrobenzenes*. Universidad Andres Bello, Universidad de Concepción, Grupo de energía y Química Sostenible , Departamento de Ciencias Químicas , Departamento de Fisicoquímica, Departamento de Química Orgánica, Instituto de Catalisis y Petroleoquímica , Concepción, Madrid . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12039>
- [8] W.Castellan, G. (1974,1987). *Fisicoquímica* (segunda ed.). Massachusetts, E.U.A: Pearson.