

**HIDROGENACIÓN DE *m*-DINITROBENCENO CON CATALIZADORES DE Pt
SOPORTADOS EN TITANIA, ALÚMINA Y ÓXIDO MIXTO DE TITANIA/ALÚMINA**

MARÍA HELENA BRIJALDO RAMÍREZ

CÓDIGO: 197483

**Trabajo de tesis, como requisito parcial para optar al título de:
MAGISTER EN CIENCIAS – QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Bogotá, 2010

**HIDROGENACIÓN DE *m*-DINITROBENCENO CON CATALIZADORES DE Pt
SOPORTADOS EN TITANIA, ALÚMINA Y ÓXIDO MIXTO DE TITANIA/ALÚMINA**

MARÍA HELENA BRIJALDO RAMÍREZ

CÓDIGO: 197483

**Trabajo de tesis, como requisito parcial para optar al título de:
MAGISTER EN CIENCIAS – QUÍMICA**

Director: HUGO ALFONSO ROJAS SARMIENTO

Escuela de Ciencias Químicas

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Codirector: JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS

Departamento de Química

Universidad Nacional de Colombia

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Bogotá, 2010

Este mundo de los hombres, en el que compartimos nuestra vida entre conflictos, sospechas, resquemores, pero también colaboración, solidaridad y amor, no se satisface sólo de materia y actos concretos, sino también busca satisfacer el alma, el espíritu y las ansias de vivir más allá de las cosas y la realidad inmediata

DEDICATORIA

A mi Mamá, a mi Papá, a mis hermanos: Fabio, Jaime, Martha, Freddy y Constanza, por su incalculable apoyo emocional y material y por brindarme todo y más de lo que podían.

A Camila y Santiago Brijaldo, los luceros de la familia.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por iluminarme y guiarme para iniciar, vencer los obstáculos y culminar este recorrido.

A mi Madre y a mi Abuela, por sus infinitas oraciones.

Al Dr. HUGO ALFONSO ROJAS SARMIENTO, por la dirección y orientación de esta tesis.

Al Dr. JESUS SIGIFREDO VALENCIA RIOS, por su calidad humana y apoyo incondicional hasta el último momento.

Al Dr. PATRICIO REYES NÚÑEZ, por abrirme las puertas del laboratorio de Catálisis por metales de la Universidad de Concepción-Chile.

A mis amigos del laboratorio de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia: José Jobanny, Diana, Julio Cesar, Claudia, Sonia y Nicolás, por su buena disposición para colaborar y por acompañarme en mis alegrías y tristezas.

A los compañeros del Grupo Aplicaciones Físicoquímicas del Estado Sólido (AFES) de la Universidad Nacional y del Grupo Catálisis por metales de la universidad de Concepción, por su colaboración y porque tuve la dicha de conocerlos.

A Román, Yaneth, Jairo y Marcelo, por su grata compañía.

RESUMEN

Se estudió la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno en fase líquida para la obtención de *m*-feniléndiamina, con catalizadores de Pt soportado en Nb₂O₅, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ y TiO₂-Al₂O₃. Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda al 1% en peso del metal. Se analizó el efecto del soporte y de la temperatura de reducción (alta temperatura; HT: 773 K y baja temperatura; LT: 473 K). Los sólidos resultantes se caracterizaron mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno a 77 K, quimisorción de hidrógeno a 298 K, microscopia electrónica de transmisión (TEM), temperatura programada de reducción de H₂ (TPR-H₂) y temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃). Los resultados muestran que los sistemas Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ (HT) presentan los mayores niveles de conversión de *m*-dinitrobenceno y selectividad hacia *m*-feniléndiamina. Este comportamiento se atribuye principalmente a la presencia de especies PtO_x reducidas, bajo tamaño de partícula, y acidez intermedia del soporte, así como a una moderada interacción entre el metal y el soporte.

En esta investigación también se hidrogenó *m*-dinitrobenceno hacia *m*-feniléndiamina usando un catalizador platino sobre titania. El catalizador al 5% de platino se preparó por impregnación empleando H₂PtCl₆ como precursor. Se estudió el efecto de la presión parcial de hidrógeno de 0.41-0.82 MPa, concentración inicial de reactivo en un intervalo de 0.025-0.2M, masa de catalizador, así como la temperatura de reacción en un intervalo de 333-363K para determinar la energía de activación. Se planteó un posible mecanismo cinético basado en el modelo Langmuir-Hinselwood.

ABSTRACT

The *m*-dinitrobenzene hydrogenation to *m*-phenylenediamine in liquid phase was studied with platinum supported on SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅ and TiO₂-Al₂O₃ catalysts. Incipient impregnation method was used to prepared the catalysts at 1% in weight metal. The effect of the support and the reduction temperatures (473 K or 773 K) were analyzed. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (77 K), hydrogen chemisorption (298 K), transmission electron microscopy (TEM), reduction programmed temperature (H₂-TPR), desorption programmed temperartue (TPD-NH₃) and infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ (HT) catalysts had a higher level conversion of *m*-dinitrobenzene and level of selectivity toward *m*-phenylenediamine. This behavior can be attributed to the reduction of PtO_x to metallic Pt, low particle size and the moderate strong metal-support interaction.

In this research *m*-dinitrobenzene was hydrogenated to *m*-phenylenediamine with the use of a Pt/TiO₂ catalyst. The catalyst (Pt loading = 5 %) was prepared by impregnation with H₂PtCl₆ as precussor. It was studied effects hydrogen partial pressure effect between 0.41-0.82 MPa, the concentrations of substrate en range of 0.025-0.2 M, weight of the catalyst and temperature between 333–363K interval to obtain activation energy. The kinetics reaction mechanism of liquid phase hydrogenation *m*-dinitrobenzene by a Langmuir Hinshelwood.

CONTENIDO	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE	19
1.1 QUÍMICA FINA Y CATÁLISIS	19
1.1.1 Principales características de la industria de química fina	19
1.1.2 Catálisis heterogénea en la industria de la química fina.....	20
1.1.3 Catálisis y reacciones de hidrogenación.....	21
1.2 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE HIDROGENACIÓN DE NITROAROMÁTICOS	22
1.2.1 Propiedades químicas del <i>m</i> -dinitrobenceno.....	24
1.2.2 Propiedades físicas del <i>m</i> -dinitrobenceno.....	24
1.2.3 Métodos de obtención de <i>m</i> -feniléndiamina.....	25
1.3 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE <i>m</i>-DINITROBENCENO	26
1.3.1 Efecto del metal.....	26
1.3.2 Efecto del soporte.....	27
1.3.2.1 Interacción fuerte-metal soporte.....	28
1.3.2.2 Titania como soporte.....	28
1.3.2.3 Alúmina como soporte.....	29
1.3.2.4 Óxidos mixtos.....	29
1.3.3 Efecto del método de preparación.....	31
1.3.4 Efecto del tamaño de partícula.....	31
1.3.5 Efecto del disolvente.....	33
1.3.6 Efecto de la presión parcial de hidrógeno.....	33
1.3.7 Efecto de la temperatura de reacción.....	34
1.3.8 Efecto de la temperatura de reducción.....	34
1.4 Limitaciones y perspectivas.....	35
1.5 BIBLIOGRAFÍA	36
CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	39
2.1.1 Reactivos y gases utilizados.....	39

2.1.2 Preparación de catalizadores de Pt/TiO ₂ y Pt/Al ₂ O ₃	39
2.1.3 Preparación de catalizador de soporte mixto Pt/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	40
2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	41
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	41
2.2.2 Fisisorción de nitrógeno a 77 K.....	41
2.2.3 Quimisorción de hidrógeno.....	42
2.2.4 Reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H ₂).....	43
2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	43
2.2.6 Temperatura programada de desorción (TPD)	44
2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	45
2.3.1 Sistema de reacción catalítica.....	45
2.3.2 Condiciones de reacción.....	45
2.3.3 Condiciones de análisis por cromatografía de gases	46
2.3.4 Medidas de la actividad catalítica	47
2.3.5 Estudio Cinético.....	48
2.4 BIBLIOGRAFÍA.....	40
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE CARACTERIZACIÓN DE	50
CATALIZADORES.....	
3.1 Análisis de los resultados por difracción de rayos-X (DRX).....	50
3.2 Análisis de los resultados por fisisorción de nitrógeno.....	51
3.3 Análisis de los resultados por quimisorción de hidrógeno.....	55
3.4 Análisis de los resultados por microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	58
3.5 Análisis de los resultados por temperatura programada de reducción de hidrógeno (TPR-H ₂).....	63
3.6 Análisis de los resultados por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH ₃).....	66
3.7 Análisis de los resultados de caracterización del catalizador (5%) Pt/TiO ₂	68
3.8 BIBLIOGRAFÍA.....	70
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN	71
CATALÍTICA Y ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE	
HIDROGENACIÓN DE <i>m</i>-DINITROBENCENO.	

4.1 Selección del reactor y fenómenos de transporte.....	71
4.2 Reactor tipo batch.....	72
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	73
4.3.1 Posible ruta de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.....	80
4.3.2 Posible mecanismo de hidrogenación.....	82
4.3.3 Efecto del disolvente.....	85
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ESTUDIO CINÉTICO.....	85
4.4.1 Efecto de la presión parcial de hidrógeno.....	85
4.4.2 Efecto de la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno.....	88
4.4.3 Efecto de la masa del catalizador.....	90
4.4.4 Efecto de la temperatura de reacción.....	92
4.5 Modelo cinético propuesto para la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno con el catalizador de (5%) Pt/TiO ₂	94
4.6 BIBLIOGRAFÍA.....	98
5. CONCLUSIONES.....	99
6. RECOMENDACIONES.....	101
PRODUCTOS	102

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Posibles rutas de reacción durante la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos.	22
Figura 2. Ruta de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	24
Figura 3. Reactor tipo batch empleado en la reacción.	46
Figura 4. Difractograma de los catalizadores Pt/SiO ₂ (a) y Pt/Nb ₂ O ₅ (b) (HT).	50
Figura 5. Difractograma de los catalizadores Pt/TiO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ y Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (HT).	51
Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción para catalizadores de Pt soportado (HT).	53
Figura 7. Distribución de tamaño de poro (método BJH) de catalizadores de Pt soportados (HT).	54
Figura 8. Isotermas de adsorción química para catalizadores de Pt soportado (HT).	57
Figura 9. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/Nb ₂ O ₅ . (b) Distribución de tamaños.	59
Figura 10. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/SiO ₂ . (b) Distribución de tamaños.	60
Figura 11. (a) Imagen de campo oscuro de TEM para el catalizador de Pt/TiO ₂ . (b) distribución de tamaños.	61
Figura 12. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ . (b) Distribución de tamaños.	62
Figura 13. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ . (b) Distribución de tamaños.	63
Figura 14. Perfiles de TPR-H ₂ para catalizadores de Pt/Nb ₂ O ₅ (a) y Pt/SiO ₂ (b).	65
Figura 15. Perfiles de TPR-H ₂ para catalizadores de Pt/TiO ₂ (a) y Pt/Al ₂ O ₃ (b).	65
Figura 16. Perfiles de TPR-H ₂ para el catalizador de Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	66
Figura 17. Perfiles de TPD-NH ₃ para catalizadores de Pt/Nb ₂ O ₅ (a) y Pt/SiO ₂ (b).	67
Figura 18. Perfiles de TPD-NH ₃ para catalizadores de Pt/TiO ₂ (a), Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ y (c) Pt/Al ₂ O ₃ .	68
Figura 19. Difractograma de para el catalizador de platino soportado (5%) Pt/TiO ₂ y TiO ₂ (P-25).	68
Figura 20. Perfil de TPR-H ₂ del catalizador Pt/TiO ₂ al 5%.	69

Figura 21. Nivel de conversión <i>vs</i> tiempo en la hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno a 343 K y 0,82 MPa con catalizadores de platino reducidos a baja temperatura.	63
Figura 22. Nivel de conversión <i>vs</i> tiempo en la hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno a 343 K y 0,82 MPa con catalizadores de platino reducidos a alta temperatura.	73
Figura 23. Porcentaje de <i>m</i> -feniléndiamina a 7 h de reacción en catalizadores de Pt soportado- Serie HT.	75
Figura 24. Concentraciones de reactivos y productos en la reacción con el catalizador Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (HT).	78
Figura 25. Concentraciones de reactivos y productos en la reacción con el catalizador Pt/SiO ₂ (HT).	78
Figura 26. Etapas de la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	79
Figura 27. Posible ruta de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno para la formación de <i>m</i> -feniléndiamina.	80
Figura 28. Mecanismo de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno con el catalizador Pt/Al ₂ O ₃ .	82
Figura 29. Nivel de conversión con el tiempo en la reacción de <i>m</i> -dinitrobenceno a 343K y 0,82 MPa para el catalizador Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ en diferentes disolventes.	83
Figura 30. Relación nivel de conversión de <i>m</i> -dinitrobenceno con la constante dieléctrica.	84
Figura 31. Rendimiento de <i>m</i> -feniléndiamina con el uso de diferentes disolventes 7 h de reacción.	85
Figura 32. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la presión parcial de hidrógeno.	86
Figura 33. Evolución del rendimiento de <i>m</i> -feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la presión parcial de hidrógeno	86
Figura 34. ln MPa <i>vs</i> ln r_0 con respecto a la presión parcial de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	88
Figura 35. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno.	88
Figura 36. Evolución del rendimiento de <i>m</i> -feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno.	89

Figura 37. $\ln \text{DNB}$ vs $\ln r_0$ con respecto a la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno en la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	90
Figura 38. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la masa de catalizador.	91
Figura 39. Evolución de rendimiento de <i>m</i> -feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la masa de catalizador.	91
Figura 40. Masa de catalizador vs velocidad inicial de reacción (r_0) en la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	92
Figura 41. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la temperatura de reacción.	93
Figura 42. Gráfica de Arrhenius entre 333-363 K en la reacción en la hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno.	94
Figura 43. Velocidad experimental vs velocidad teórica-etapa I.	96
Figura 44. Velocidad experimental vs velocidad teórica-etapa II.	97

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales características de la industria de la química fina.	20
Tabla 2. Sistemas catalíticos para la hidrogenación de varios nitroaromáticos.	23
Tabla 3. Reactivos empleados en la investigación.	39
Tabla 4. Gases empleados en la investigación.	39
Tabla 5. Resumen de los catalizadores preparados	40
Tabla 6. Resultados de superficie área superficial, tamaño y volumen de poro	52
Tabla 7. Relación H/Pt y superficie metálica para catalizadores de Pt soportado.	55
Tabla 8. Tamaños de partícula de catalizadores de platino soportado.	58
Tabla 9. Acidez superficial de los catalizadores de Pt reducidos a alta temperatura.	67
Tabla 10. Resultados de área superficial, relación H/Pt y tamaño de partícula para el catalizador 5% Pt/TiO ₂ .	69
Tabla 11. Conversión de <i>m</i> -dinitrobenceno a 1 h de reacción, actividad inicial y TOF al 10% de conversión para catalizadores de Pt soportado.	74
Tabla 12. Rendimiento de <i>m</i> -nitroanilina y <i>m</i> -feniléndiamina a 1, 3 y 5 h de reacción sobre catalizadores de Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Pt/TiO ₂ y Pt/Al ₂ O ₃ (LT-HT).	75
Tabla 13. Selectividad hacia <i>m</i> -nitroanilina a 1h de reacción sobre catalizadores de Pt/SiO ₂ y Pt/Nb ₂ O ₅ (LT-HT).	77
Tabla 14. Constantes de velocidad respecto a la presión parcial de hidrógeno.	79
Tabla 15. Comportamiento del disolvente frente a los resultados de actividad catalítica a 1 h de reacción y rendimiento hacia de <i>m</i> -nitroanilina y <i>m</i> -feniléndiamina a 1 y 4 h de reacción respecto a la constante dieléctrica y Pk_a .	83
Tabla 16. Constantes de velocidad respecto a la presión parcial de hidrógeno.	87
Tabla 17. Velocidad inicial (r_0) de la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno respecto a la presión de hidrógeno.	87
Tabla 18. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno respecto a la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno.	89
Tabla 19. Velocidad inicial (r_0) de la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -dinitrobenceno respecto a la concentración de <i>m</i> -dinitrobenceno.	90
Tabla 20. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de <i>m</i> -	92

dinitrobenceno respecto a la masa de catalizador.

Tabla 21. Velocidad inicial (r_0) de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la masa de catalizador. **92**

Tabla 22. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la temperatura de reacción. **93**

Tabla 23. Parámetro cinéticos reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno-etapa I. **95**

Tabla 24. Parámetro cinéticos reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno-etapa II. **96**

INTRODUCCIÓN

La catálisis es una herramienta clave para el desarrollo sostenible y la química verde, ya que a través de ella, es posible minimizar la producción de residuos. Su impacto no sólo conlleva un ahorro energético, sino que ofrece la posibilidad de plantear alternativas más limpias basadas en el desarrollo de catalizadores más activos, y especialmente más selectivos¹. La selectividad resulta crucial cuando las moléculas que reaccionan presentan más de un grupo funcional susceptible de ser modificado y uno de ellos o ambos deben ser transformados. Por lo tanto, un catalizador selectivo tiene que “reconocer” e interactuar preferentemente con el grupo químico deseado, evitando la transformación de los demás². En el caso de la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos, por ejemplo, mientras que la hidrogenación de nitrobenzono a anilina ha podido llevarse a cabo con éxito mediante una amplia gama de catalizadores y diversas condiciones de reacción³, la hidrogenación de compuestos polinitroaromáticos continúa siendo un reto científico y tecnológico.

Los compuestos nitroaromáticos, constituidos por grupos NO₂ unidos directamente a un anillo bencénico, representan importantes intermediarios de reacción en la fabricación de numerosas moléculas orgánicas⁴. Se utilizan principalmente en la síntesis de aminas aromáticas y aminas aromáticas sustituidas, cuya aplicación como precursores de polímeros, pigmentos, herbicidas, aditivos para cauchos o fármacos, entre otros, despierta un importante interés industrial⁵. En compuestos nitroaromáticos que contienen dos o más grupos nitro, la velocidad de reducción de uno de los grupos nitro es generalmente mucho más rápida que la velocidad de reducción de los grupos remanentes; en la mayoría de los casos, la velocidad de reducción subsiguiente es más lenta y el proceso se detiene levemente después de que el primer grupo nitro se ha reducido⁶.

En la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenzono se obtiene por reducción del primer grupo nitro, el compuesto intermediario *m*-nitroanilina, luego se hidrogena el otro grupo nitro para obtener *m*-feniléndiamina. La reducción de *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina es difícil debido a la presencia del grupo nitro en posición meta, el cual desactiva el anillo bencénico⁷. Por esa razón es un desafío el desarrollo de catalizadores que puedan lograr una alta selectividad hacia *m*-feniléndiamina.

Para este efecto, los catalizadores más usados son metales y metales nobles soportados sobre carbón activado o Al_2O_3 u otros sistemas convencionales de hidrogenación, como Ni Raney. Se conoce que la actividad y selectividad de un catalizador heterogéneo depende de las propiedades intrínsecas de sus componentes, de la estructura física del catalizador y de las condiciones de reacción. Además pueden tener lugar una amplia variedad de efectos tales como metal-soporte y la existencia de superficies ácidas muy pronunciadas que pueden alterar las propiedades adsorptivas y/o el comportamiento catalítico⁸.

Para este estudio se utilizaron dos óxidos que se caracterizan por interactuar de manera distinta con las fases soportadas. El óxido de aluminio, conocido por su inercia y el óxido de titanio, es un soporte que establece interacciones fuertes con las fases activas soportadas luego del tratamiento de reducción a alta temperatura. Como fase activa soportada se eligió el platino, uno de los metales nobles que mejores resultados produce en reacciones catalíticas, particularmente en las reacciones de hidrogenación selectiva.

Este trabajo tiene como propósito estudiar la influencia del soporte en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno sobre catalizadores de Pt soportado en titania, alúmina y en óxidos mixtos titania/alúmina. Todos los catalizadores se redujeron en atmósfera de hidrógeno a alta y/o baja temperatura de reducción (773 K HT y 473 K LT) con el fin de evaluar su incidencia en la actividad y selectividad hacia la obtención de la amina aromática, *m*-feniléndiamina además, se analizó el efecto del disolvente sobre un sistema representativo para determinar su comportamiento en la reacción de *m*-dinitrobenceno. También se plantea el estudio cinético empleando un catalizador de (5%) Pt/TiO₂ para determinar el posible mecanismo de reacción en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.

El primer capítulo de la presente tesis está enfocado a hacer una revisión de las tendencias en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno; se hace especial énfasis en los procesos de química fina, parámetros que afectan la reacción catalítica de *m*-dinitrobenceno (presión, temperatura de reacción, naturaleza del metal, tamaño de partícula, entre otras) también se exponen algunos resultados de sistemas catalíticos que se han empleado en este tipo de reacción,

así como algunas interacciones metal-soporte que pueden ocurrir. En el segundo capítulo se resume la metodología experimental empleada para los análisis de caracterización y se exponen las condiciones de reacción, el protocolo que se utilizó para efectuar los ensayos catalíticos y el estudio cinético; los catalizadores preparados se caracterizaron mediante difracción de rayos X para identificar las fases presentes en los catalizadores; fisisorción de nitrógeno a 77 K, para determinación de área superficial, volumen y tamaño de poro; quimisorción de hidrógeno, para hallar la relación H/Pt; microscopia electrónica de transmisión con el fin de determinar el tamaño y distribución de partícula; temperatura programada de reducción para establecer la presencia de especies reducidas; temperatura programada de desorción, para determinar la acidez total. En el tercer capítulo se presentan y discuten los resultados encontrados por las diferentes técnicas de caracterización. En el cuarto capítulo se presentan y explican los resultados de la evaluación catalítica y su correlación con los resultados de caracterización. También se describe el comportamiento cinético del catalizador de (5%) Pt/TiO₂, se determina el orden de reacción respecto al efecto de la presión parcial de hidrógeno, concentración de reactivo, masa de catalizador. Se determinan las constantes de velocidad, energías de activación y se plantea un mecanismo de reacción para las diferentes etapas en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia *m*-feniléndiamina.

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1 QUÍMICA FINA Y CATÁLISIS

Desde 1980, muchas industrias químicas del mundo han orientado su investigación hacia productos especializados con alto valor añadido; los productos de química fina⁹⁻¹¹, que se obtienen en volúmenes limitados (20-400 ton/año). Estos productos pueden agruparse en diferentes sectores de la industria química, algunos como principios activos o intermediarios sintéticos de gran uso a nivel industrial en la preparación de pinturas, aromas, perfumes e ingredientes para cosméticos, antioxidantes e inhibidores de corrosión, pesticidas, colorantes, pigmentos, tensoactivos, fármacos, productos de reacción y aditivos alimentarios.

Tradicionalmente los productos de química fina se obtienen mediante síntesis orgánica no catalítica. Esta producción tiene como principal desventaja el largo tiempo de síntesis, que implica varias etapas en la producción, debido a que el compuesto final requiere un estricto tratamiento de purificación, contribuyendo desfavorablemente a la contaminación ambiental¹³.

Las restricciones impuestas por las nuevas normativas medioambientales y las tendencias innovadoras de la química fina son los motores que impulsan la necesidad de sustituir los procesos industriales clásicos que utilizan cantidades estequiométricas de reactivos inorgánicos, por métodos catalíticos alternativos que conduzcan a un mejoramiento en el factor E y aumenten la eficiencia del proceso. Dicha eficiencia también se encuentra relacionada con el concepto de ahorro atómico¹⁴, que ofrece una idea cuantitativa respecto a la cantidad de átomos introducidos como reactivos que terminan en el producto deseado.

1.1.1. Principales características de la industria de química fina.

La elaboración de productos de química fina, especialmente fármacos y agroquímicos, se caracteriza por¹⁵:

- Síntesis orgánica clásica a excepción de la catálisis, se obtiene fármacos en varias etapas (5-10) y agroquímicos de 3 a 7 etapas con vida útil inferior a 20 años.
- Producción en solución a presión atmosférica y temperatura baja ó media en reactores tipo batch relativamente pequeños (10 L- 500 L).
- Producción a baja escala (para productos farmacéuticos de 1 a 1000 ton/año y para productos agroquímicos de 500 a 10000 ton/año).
- Elevada pureza (usualmente mayor de 99%, residuos metálicos inferiores a 10 ppm).
- Elevado valor agregado y costos de producción tolerante o elevada (especialmente efectivos a productos de pequeña escala).
- Corto tiempo en proceso de producción (menos de un mes ó de 1 a 2 años).

Los procesos a desarrollar en la industria de química fina deben tener en cuenta una serie de factores y condiciones esenciales, algunas de las cuales se enumeran a continuación¹⁶:

Tabla 1. Principales características de la industria de la química fina.

Moléculas	Procesos	Requerimientos catalíticos
Relativamente complejas	Varias etapas	Alta selectividad
Varios grupos funcionales	Reacciones orgánicas	Utilizables en diferentes reacciones
Estabilidad térmica limitada	Reactores batch y en disolución	Actividad a bajas temperaturas
Corto tiempo de desarrollo	Equipos multi-propósito	Tecnología sencilla

La creciente complejidad de las moléculas orgánicas en la industria de química fina, la coexistencia de varios grupos funcionales y la necesidad de obtener productos con altas quimio-regio e incluso estereoselectividades, son factores a tener en cuenta al momento de seleccionar un proceso de producción. Por lo general y dados los altos puntos de ebullición y la limitada estabilidad térmica de este tipo de compuestos, se prefieren reacciones en fase líquida y a temperaturas moderadas. Esto no implica que en algunos casos, los procesos en fase gaseosa sean muy eficientes, como por ejemplo la obtención de citral desarrollada por BASF utilizando O₂ y un catalizador de Ag soportado sobre SiO₂¹⁷. Por otro lado y a diferencia de los productos a gran escala que utilizan procesos en continuo y exclusivos para un único producto, los procesos en química fina suelen ser discontinuos (reactores batch) y con carácter multi-operacional, lo cual otorga a esta industria gran versatilidad y ventajas competitivas.

1.1.2. CATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA INDUSTRIA DE QUÍMICA FINA

A lo largo del siglo XX se produjo un crecimiento exponencial de procesos catalíticos principalmente en el área de química orgánica, adquiriendo relevancia especial por su utilización en la fabricación de polímeros y el sector de producción de combustibles²⁰. Sin duda, los procesos catalíticos industriales más importantes son aquéllos donde reactivos en fase líquida ó gaseosa, se ponen en contacto con un catalizador sólido con el fin de transformarlos, de forma rápida y eficaz en otros productos. Este tipo de sistema, conocido genéricamente como catálisis heterogénea, se sigue investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la calidad o coste de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado¹⁸.

La utilización de catalizadores para acelerar reacciones químicas representa una tecnología de gran interés científico y económico, no sólo si se considera el ahorro energético y temporal que ocasiona, sino también porque permite reducir de manera significativa la generación de subproductos indeseados y en consecuencia, el impacto medioambiental de las actividades industriales realizadas. En particular, la utilización de catalizadores heterogéneos activos, selectivos, estables, regenerables y recuperables, representa una solución de futuro para la obtención de productos químicos, petroquímicos y de química fina de una manera rentable y sostenible¹⁹.

Aproximadamente el 95 % de los catalizadores heterogéneos empleados en la industria son usados para procesos petroquímicos y sólo un 3-5% en la industria de la química fina. En el caso de la química fina, el uso a nivel mundial de catalizadores sólidos está cada vez más extendido,

aunque resulta aún incipiente en relación a las miles de toneladas consumidas por los procesos a gran escala. El uso de catalizadores homogéneos tiende a sustituirse, cuando es posible, por catalizadores sólidos lo que facilita el manejo, la recuperación y regeneración del catalizador, separándolo de los productos deseados por simple filtración, con evidentes ventajas económicas y medio ambientales. De esto se deriva que los estudios dirigidos a la búsqueda y optimización de catalizadores sólidos altamente selectivos sean de especial relevancia en el campo de la catálisis²⁰.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido elegido como catalizador. Para que la catálisis tenga lugar, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema de reactivos y productos, además que no modifique la naturaleza química del catalizador. La interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante (fase fluida) se produce en la superficie (mediante el fenómeno de adsorción) del primero y no involucra el interior del sólido²¹.

En cualquier proceso catalítico heterogéneo, se pueden considerar varias etapas consecutivas, desde que el reactivo llega a la superficie del catalizador hasta que se obtiene el producto final²². Estas etapas son:

- 1) difusión del reactivo (o reactivos) a través de los poros del catalizador,
- 2) adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador,
- 3) reacción química propiamente dicha con formación del producto adsorbido,
- 4) desorción del producto,
- 5) difusión del producto a través de los poros del catalizador.

En la mayoría de los procesos industriales, se considera que se debe evitar que las etapas de difusión y adsorción/desorción sean las controlantes del proceso. Sobre esta base, no resulta sorprendente que la mayor parte de los estudios catalíticos hayan (y continúen) centrando toda su atención en controlar la selectividad del proceso catalítico mediante el diseño de los centros activos y de la etapa 3, como se indicó.

1.1.3 CATÁLISIS Y REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

Se ha estudiado a lo largo de los años la hidrogenación de varios compuestos orgánicos que contienen enlaces o grupos funcionales, tales como C=C, C=O, C=N o NO₂, entre otros, utilizando catalizadores heterogéneos. Este proceso generalmente lo llevan a cabo industrias petroquímicas, alimenticias así como farmacéuticas e industrias de química fina²³.

Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos²⁴. La mayor parte de los trabajos existentes consiste en la reacción de hidrogenación en fase líquida de nitrobeneno²⁵, cloronitrobeneno²⁶ y nitroestireno²⁷ con el propósito de obtener selectivamente las correspondientes aminas aromáticas. Es bien conocido que estos compuestos se pueden obtener en pequeñas cantidades con mayor valor agregado respecto al uso de metodologías tradicionales²⁸.

1.2 INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE HIDROGENACIÓN DE NITROAROMÁTICOS

El esquema de reacción que se acepta en la reducción de compuestos nitroaromáticos se basa en el modelo electroquímico presentado por Haber²⁹. Durante la hidrogenación se proponen dos rutas diferentes de reacción. En una vía directa, el grupo nitro se reduce a grupo nitroso y éste, posteriormente, a la correspondiente hidroxilamina, siguiendo dos etapas rápidas consecutivas. Finalmente, la hidroxilamina aromática se reduce a anilina, generalmente esta etapa es la más lenta de la secuencia (ruta directa en figura 1). La segunda ruta propuesta implica la condensación de una molécula del compuesto nitroso con una molécula de hidroxilamina aromática para dar un compuesto azoxiaromático (y agua), el cual se hidrogena en una serie de etapas consecutivas que comprenden un grupo azo e hidrazo y finalmente la amina aromática (ruta de condensación en figura 1).

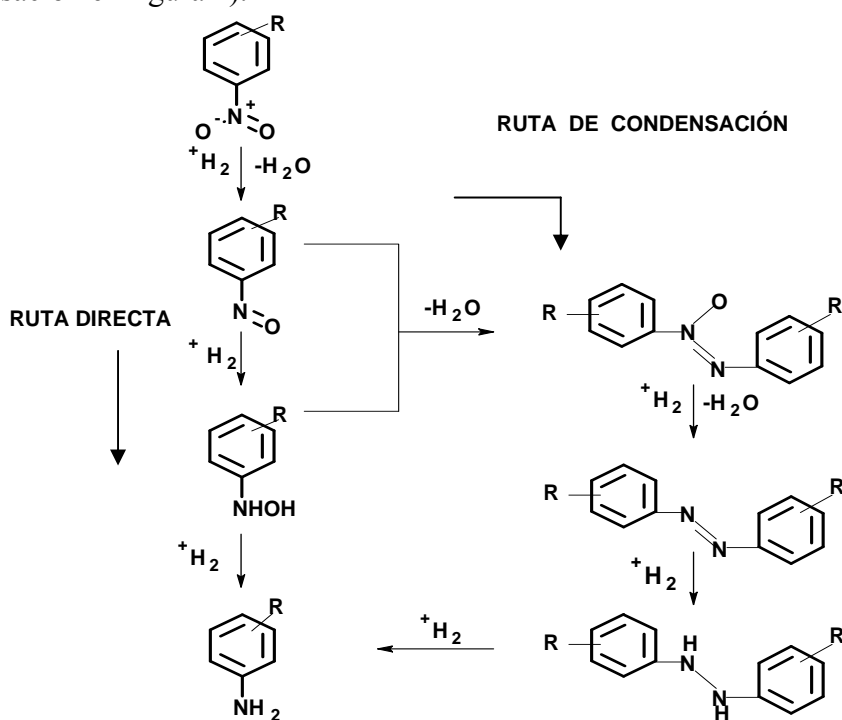
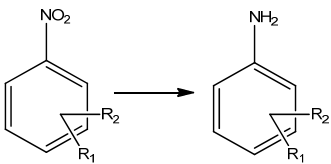


Figura 1. Posibles rutas de reacción durante la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos propuesto por Haber en 1898.

La condensación de productos azo y azoxy usualmente no ocurre, excepto cuando está presente una base fuerte, algunas veces en reacciones muy lentas y especialmente cuando a temperaturas bajas se forma altas cantidades de hidroxilamina³⁰. De acuerdo con el mecanismo aceptado de hidrogenación de grupos nitros, se presenta un intermediario que corresponde a la hidroxilamina. La acumulación de hidroxilamina no es conveniente, ya que puede resultar una mezcla explosiva debido a su fácil descomposición exotérmica aún en bajas concentraciones. Además, se pueden formar productos de condensación coloreados altamente tóxicos³¹. La supresión de la acumulación de hidroxilaminas es por consiguiente un tópico de importancia industrial.

Se ha descubierto que la adición de metales seleccionados, particularmente compuestos de hierro y vanadio, suprime la acumulación de hidroxilamina y la formación de productos laterales³⁰. Dos publicaciones^{30,32} describen que la adición de pequeñas cantidades de vanadio a catalizadores comerciales de Pt, Pd y catalizadores de Ni, conducen a la reducción en la acumulación de hidroxilamina, frecuentemente debajo del 1%. En adición, para catalizadores de Pd y Pt, la reacción con el promotor de vanadio fue rápida. Para los catalizadores de Ni la selección del promotor fue más difícil y en algunos casos, se observó una velocidad de reacción lenta. Un mecanismo llamado "by-pass" catalítico se propuso para explicar los efectos observados, por medio del cual en los catalizadores con promotores de vanadio, la desproporción de la arilhidroxilamina produjo anilina y el intermediario nitroso se re-introduce al ciclo catalítico. Como consecuencia, se evitó la acumulación de hidroxilamina y se aceleró la formación de anilina.

Tabla 2. Sistemas catalíticos para la hidrogenación de varios nitroaromáticos.

			
	Categoría 1	Categoría 2	Categoría 3
R ₁	H, NO ₂	Cl, Br, F	Grupo funcional reducible.
R ₂	H, CH ₃	H, Cl, Br, F	H, Cl, Br, F
Reacción	Lecho fijo, fluidizado y batch	Batch	batch
Catalizadores	Pd, Pt, Fe sobre carbón, Ni sobre SiO ₂ , Pd sobre alúmina.	Pt sobre carbón activado	PtV/C
Papel de modificador	Ninguno	Evita la dehalogenación	Evita la hidrogenación de otros grupos funcionales
Campo de aplicación	Polímeros	Ciencias biológicas y química fina.	Productos farmacéuticos.

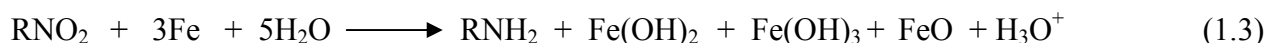
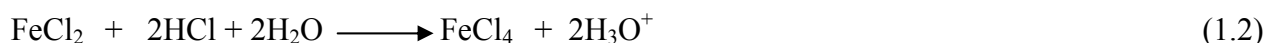
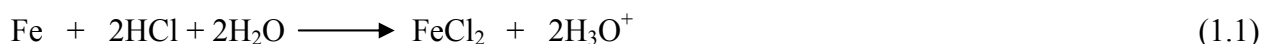
Existen tres categorías principales de hidrogenaciones de compuestos nitroaromáticos dependiendo de la presencia de otros grupos funcionales diferentes al anillo aromático (Tabla 2). La primera categoría incluye volúmenes elevados de productos, así como anilinas y toluendiaminas, con volúmenes de producción mayores a 1 millón de toneladas métricas por año. El usuario potencial de estos últimos productos es la industria de poliuretanos. Para alcanzar elevados rendimientos (99 %) con baja formación de subproductos se requieren catalizadores altamente activos y selectivos. Los sistemas para convertir nitrobenceno y dinitrotoluenos a anilinas y toluendiaminas incluyen catalizadores de paladio sobre alúmina (Bayer), níquel sobre Kieselguhr (ICI/ Johnson Matthey), cobre sobre sílice (BASF), catalizadores de hierro y platino

Punto de fusión: 363 K
 Densidad relativa (agua = 1): 1,6 g/cm³
 Solubilidad en agua: escasa
 Presión de vapor, KPa a 293K < 0,1
 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 5,8
 Punto de inflamación: 421 K

1.2.3 Métodos de obtención de *m*-feniléndiamina

La *m*-feniléndiamina es una amina aromática extensamente usada en la manufactura de tintas azo; marrón de fenileno, metil naranja, entre otras sustancias. Además es un importante material de partida para textiles como fibras de aramida, las cuales encuentran aplicación en los interiores de aeronaves donde es necesaria una fuerza tensil alta. Mientras tanto los derivados di-isocianato de *m*-PDA se usa como polímeros como en la preparación de poliuretanos³⁹.

Se han propuesto distintas técnicas para sintetizar *m*-feniléndiamina a partir de *m*-dinitrobenceno; entre ellas se cuentan la reducción en presencia de hierro y ácido clorhídrico (proceso tradicional), reducción electrolítica y mediante hidrogenación catalítica⁴⁰. Los procesos convencionales para la reducción de nitrocompuestos (comúnmente conocido como proceso Bechamp)⁴¹ emplean cantidades estequiométricas de Fe-ácido clorhídrico como agente reductor que produce cantidades casi equivalentes de lodos de sales inorgánicas indeseadas como Fe-FeO como residuo, el cual no puede ser reciclado. Además de los serios problemas de disposición de aguas, el proceso de Bechamp también presenta dificultades en la separación de los productos deseados de la mezcla de la reacción. La aplicación de este proceso está restringido en muchos países⁴², debido al uso de reactivos corrosivos y ácidos. Este proceso se realiza mediante las siguientes etapas:



El método de reducción electrolítico ha llamado la atención ya que en este caso se eliminan los problemas de polución asociados con las rutas convencionales de reducción metal-ácido. La electrólisis de dinitrobenceno, fenilhidroxilamina o azoxibenceno en disolución de ácido deoxigenado, emplea cátodos de grafito, cobre o mercurio a una diferencia de potencial de -300 a -600 mV y temperaturas de 333 a 363 K. Aquí se deben tener en cuenta varios parámetros; la naturaleza del electrodo, aditivos metálicos, electrolitos, agitación y propiedades de flujo a través de la celda⁴³. Este método tiene como principal desventaja el gran consumo de energía eléctrica y por tanto no es económico.

La reducción de moléculas orgánicas vía hidrogenación catalítica es un ejemplo ideal de cómo la catálisis ha revolucionado las prácticas de manufactura química. La hidrogenación de *m*-

dinitrobenceno en fase líquida, con el uso de catalizadores metálicos soportados, surge como una alternativa clara para el proceso Bechamp convencional con mejores resultados de actividad, selectividad y rendimiento⁴⁴. Además, la reducción catalítica es atractiva para la tecnología debido a su alto rendimiento de producción, condiciones suaves de reacción y reducción de la contaminación al medio ambiente⁴⁵.

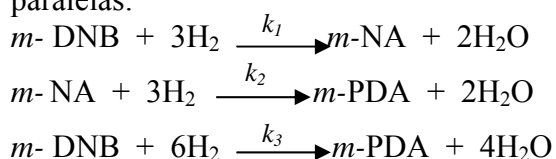
1.3 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE *m*-DINITROBENCENO

En esta sección se presenta una revisión sobre las rutas de hidrogenación catalítica de *m*-dinitrobenceno, preparación de catalizadores y algunos parámetros que inciden en este tipo de reacción.

1.3.1 Efecto del metal

La hidrogenación catalítica de *m*-dinitrobenceno a *m*-feniléndiamina se ha reportado con el uso Ni Raney⁴⁶ y catalizadores soportados de metales nobles⁴⁷. Actualmente el empleo de níquel Raney está restringido ya que ocasiona problemas de corrosión, polución y seguridad durante su almacenamiento y aplicación, por lo tanto su uso es menos atractivo¹⁵. Chen¹⁵ *et al.*, estudiaron el efecto de la adición de promotores (La₂O₃, Li₂O y K₂O) a catalizadores de Ni/SiO₂ y encontraron que estos promotores tiene un efecto sinérgico sobre el catalizador en el desempeño de la reacción. El La₂O₃ actuó principalmente como un promotor estructural para incrementar el número de sitios activos, mientras Li₂O o K₂O actuaron como promotores electrónicos y básicos, disminuyendo la cantidad de grupos hidroxilo de la superficie de Ni/SiO₂, lo cual favoreció la desorción de productos: *m*-nitroanilina y *m*-feniléndiamina. Además, estos óxidos pudieron donar electrones al orbital *d* de los átomos de níquel e incrementar la densidad electrónica del Ni, contribuyendo a la desorción de intermediarios y productos que contienen el grupo NH₂, por que el grupo NH₂ tiene electrones apareados. La fácil desorción de la amina aromática desde la superficie del catalizador contribuye a la reactividad del *m*-DNB. Generalmente, los sitios activos del níquel favorecen la actividad y formación de *m*-feniléndiamina¹⁵.

Actualmente, el uso de Au en la hidrogenación selectiva de nitroarenos está ganando gran atención por investigaciones realizadas con catalizadores de Au soportado en SiO₂⁴⁸, TiO₂, Fe₂O₃ y ZrO₂⁴⁹. Cardenas⁵⁰ *et al.*, prepararon catalizadores de Au-Ni/Al₂O₃ y Au/Al₂O₃ y los emplearon en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. Se encontró que el catalizador Au-Ni/Al₂O₃ presentó una velocidad de reacción inferior comparada con el sistema Au/Al₂O₃. Dicho comportamiento lo atribuyeron a una posible oclusión del Ni en los peldaños y borde del Au. Mientras el catalizador Au/Al₂O₃ presentó un 100% de *m*-nitroanilina, el sistema Au-Ni/Al₂O₃ generó una mezcla de productos parcial (*m*-NA) y totalmente reducidos (*m*-PDA). Este hecho, lo vincularon tentativamente a diferencias de adsorción/activación del reactivo. Por lo tanto, establecieron que la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno pudo proceder vía etapas consecutivas y paralelas:



El comportamiento del catalizador Au/Al₂O₃ que logró únicamente la reducción parcial de los grupos nitro del *m*-DNB, lo atribuyeron a que ($k_1 \gg (k_2 + k_3)$). La incorporación de Ni al catalizador Au/Al₂O₃ resultó en una modificación electrónica de los sitios activos de Ni (transferencia de electrones Ni→Au, según resultados de análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X), facilitada por la proximidad de Au al Ni, lo cual pudo tener influencia en el mecanismo de adsorción/activación en los sitios de Ni modificados que hacen que se activen ambos grupos, lo cual generó la reducción parcial y total de los grupos nitro⁵¹.

Se conoce que el uso de catalizadores bimetalicos provee una alta selectividad y actividad en muchas reacciones de hidrogenación reportadas en la literatura⁵². Telkar³⁷ *et al*, desarrollaron catalizadores metálicos y los evaluaron en la reacción de hidrogenación de *m*-DNB. Varias muestras se prepararon por incorporación de Pt sobre un catalizador de Ni/C al 10%, en el rango de concentraciones de 0,25–1%. Se encontró que la incorporación de Pt al 0,25% (w/w), aumentó la actividad por sitio (TOF, h⁻¹ Turn over frequency) en más de 10 veces con respecto al catalizador de Ni. Fue interesante notar que con los catalizadores bimetalicos se obtuvo mayor producción de *m*-feniléndiamina, a diferencia de los catalizadores monometálicos de Ni. Para el caso de los catalizadores bimetalicos el elevado TOF, sugirió un menor tiempo de residencia del sustrato sobre la superficie del catalizador, lo cual pudo conducir a una alta formación de *m*-PDA por medio de una reacción consecutiva. También se observó un mejoramiento en los sistemas Pt/C (0,25-1% w/w) los cuales mostraron elevados TOF pero baja formación hacia *m*-PDA (75-78%) comparados con los catalizadores bimetalicos. La adición de platino facilita la estabilización del níquel en estado reducido (Ni⁰). El aumento en la reducibilidad del Ni por adición de metales nobles se ha reportado en la literatura³⁷.

1.3.2 Efecto del soporte

Los soportes, además de estabilizar pequeñas agrupaciones de metal (clusters), pueden participar activamente en el proceso catalítico, modificando las propiedades electrónicas de los átomos metálicos con los que se pone en contacto⁵⁴, creando centros activos adicionales en las interfaces metal/soporte⁵⁵ o bien a través de mecanismos cooperativos⁵⁶. En un gran número de ocasiones, sin embargo, el soporte sólo se comporta como un portador inerte de las partículas de metales y las discusiones sobre su reactividad tienden a centrarse entonces sobre la influencia de la naturaleza, la morfología y tamaño de los cristales metálicos. Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica⁵⁷.

Las interacciones metal-soporte son debidas a efectos tanto físicos como químicos e influyen notablemente en el desempeño catalítico. Estos efectos son⁵⁸:

- Efectos electrónicos. Se puede producir una transferencia electrónica que da lugar a la formación de enlaces químicos.
- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie de metal.
- Formación de nuevas fases en la superficie.

Este tipo de interacciones pueden perjudicar a la capacidad de adsorción y la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas.

1.3.2.1 Interacción fuerte-metal soporte

El fenómeno interacción fuerte metal-soporte (SMSI, del inglés strong metal support interaction) fue puesto en manifiesto por primera vez en 1978 por Tauster *et al.*⁵⁹ al estudiar catalizadores metálicos soportados en titania. Ellos observaron que cuando se soportaban metales del grupo VIII sobre TiO_2 , estos perdían su capacidad intrínseca para quimisorber moléculas como H_2 y CO . Sin embargo este fenómeno solo se producía cuando el catalizador se reduce a temperaturas de 773 K ó mayores. Los primeros estudios relacionaban los efectos interacción fuerte metal-soporte con procesos de transferencia de electrones entre la especie metálica y la superficie del soporte⁶⁰. Sin embargo, investigaciones posteriores propusieron la existencia adicional de efectos geométricos⁶¹. Dichos efectos no eran sino la "decoración" o cubrimiento de las partículas de metal noble como consecuencia de la migración de especies del soporte parcialmente reducidas, denominadas genéricamente TiO_x , que se generan durante el proceso de reducción a elevadas temperaturas. Así recientes estudios basados en la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en catalizadores de Rh/TiO_2 han demostrado la existencia de migración de partículas de TiO_x , desde el seno del soporte hacia la superficie de las partículas metálicas⁶² y que ese óxido de titanio parcialmente reducido que cubre las partículas de rodio tiene una naturaleza amorfa⁶³. Actualmente se acepta que en el caso del óxido de titanio ambos efectos (electrónico y geométrico) son posibles, aunque la perturbación electrónica necesita de temperaturas de reducción más bajas que en el caso del efecto geométrico⁶⁴.

Hoy en día se sabe que el SMSI, no es solo un efecto de TiO_2 , sino que también es común a otros óxidos parcialmente reducibles como CeO_2 y Nb_2O_5 ⁶⁵. Las principales características que definen el SMSI son:

- Fuerte inhibición de la quimisorción de moléculas sonda clásicas como H_2 y CO sobre el metal.
- Existencia de fenómenos de "decoración" ó cubrimiento de las partículas de óxido sobre la superficie del metal.
- Importante cambio en las actividades catalíticas.
- Reversibilidad del fenómeno por reoxidación y posterior reducción a temperaturas suaves.

1.3.2.2 Titania como soporte

El óxido de titanio (TiO_2), se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales)⁶⁶. La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. A estas fases hay que añadir otras dos, el TiO_2 -II (ortorrómbico) y el TiO_2 -III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas⁶⁷. La brookita es muy difícil de obtener de forma sintética. Recientemente se ha conseguido sintetizarla en forma de capa fina. También se conoce que, entre 1023 K y 1273 K, la anatasa sufre una transición de fase irreversible a rutilo⁶⁸.

El catalizador más empleado hasta el momento en catálisis heterogénea es un sólido en polvo de nombre comercial *Degussa P-25*. Este material contiene un 85 % de anatasa y 15 % de rutilo y es utilizado tanto en suspensión, en el tratamiento de efluentes líquidos, como soportado sobre otros materiales, especialmente en el tratamiento de aire contaminado. A pesar de que las mayores conversiones en la degradación de contaminantes se obtienen con TiO₂ Degussa P-25, su pequeño tamaño de partícula (30-90 nm) y baja superficie específica (50 m²g⁻¹) deben ser mejorados para reducir las dificultades en su recuperación y aumentar la eficacia de los procesos catalíticos⁶⁹.

1.3.2.3 Alúmina como soporte

Entre los soportes empleados en catálisis heterogénea la alúmina es uno de ellos debido a su bajo costo, la estabilidad de su estructura y principalmente porque puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales. Estos materiales se preparan generalmente por deshidratación de diversos hidróxidos de aluminio; si el hidróxido es un gel, este se convierte fácilmente a su forma cristalina por calentamiento y/o envejecimiento. Existen diferentes fases cristalinas de las alúminas. Las más importantes en la catálisis heterogénea son la (γ) gamma por su estabilidad y la (θ) theta por su acidez. La alúmina es anfótera es decir puede actuar como ácido en medio básico o como base en medio ácido. Además, su punto de fusión es ligeramente superior a los 2273 K, característica deseable en un soporte, lo que repercute en una mayor estabilidad térmica⁷¹.

En la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobeneceno se emplearon varios catalizadores de Ni soportado en SiO₂, MgO, TiO₂, Al₂O₃ y diaomita. Como productos intermediarios *m*-nitroanilina, *m*-nitrobenenohidroxilamina y como producto final *m*-feniléndiamina, donde se observó que tanto la actividad y formación de la amina aromática se afectan por el tipo de soporte. Los catalizadores de níquel soportados en Al₂O₃ y MgO, presentaron fuerte interacción metal-soporte y baja actividad en la hidrogenación. Comparativamente, Ni/TiO₂ y Ni/diatomita, presentaron una débil interacción del soporte con las especies activas, y mostraron altas actividades, con conversiones de de *m*-dinitrobeneceno (82,6% y 50,3% respectivamente), mientras que la producción de *m*-feniléndiamina alcanzó únicamente niveles de 21,8 % y 7,0 % respectivamente, después de 6 h de reacción. Las especies TiO_x generadas por la reducción parcial del TiO₂ pudieron bloquear la superficie activa del níquel, la cual fue responsable de la baja selectividad de Ni/TiO₂. Se observó que la más alta actividad y formación de *m*-feniléndiamina la presentó el catalizador de Ni soportado en SiO₂. Después de 6 h de reacción, la conversión de *m*-dinitrobeneceno y la producción de *m*-feniléndiamina fueron 97,3% y 95,1%, respectivamente. Este resultado se atribuyó a la elevada área superficial de la sílice permitiendo una adecuada dispersión de la fase activa y a la fuerza de adsorción moderada de hidrógeno⁷⁰.

1.3.2.4 Óxidos mixtos

El óxido de titanio (en la variedad anatasa) está considerado como uno de los componentes catalíticos más promisorios en distintas reacciones. De igual forma sus óxidos mixtos son importantes no solo por su mejoramiento fotocatalítico⁷² sino también por su potencial como catalizador o soporte activo. Sin embargo, el óxido de titanio presenta algunos inconvenientes

tales como baja área superficial y estabilidad estructural relativamente pobre a altas temperaturas⁷³. Para solucionar esos problemas y mejorar sus propiedades, se han investigado una serie de materiales como óxidos mixtos o soportes sobre los que se deposita óxido de titanio y que actúan como fases activas o como soportes de catalizadores en diferentes reacciones. Así, se han estudiado las mezclas titania/sílice para la epoxidación de olefinas⁷⁴, fotocatalizadores de óxido de titanio sobre vidrio y óxidos de indio/titanio⁷⁵. También se han preparado óxidos mixtos de titania/alúmina para reacciones de hidrotreatmento (HDT)⁷⁶. Algunos de estos estudios, especialmente los de óxidos mixtos de titania/alúmina, han profundizado en el método de preparación y las características finales del material.

También se ha trabajado sobre el efecto de diferentes componentes del catalizador en la fase activa. Se prepararon catalizadores de Pt/TiO₂/SiO₂ y Pt/TiO₂/MgO y los utilizaron en la hidrogenación de aldehídos α - β insaturados, con buenos resultados. La actividad y selectividad del Pt depositado sobre soportes que habían sido modificados con óxidos de metales de transición en monocapas eran mayores que las de los sistemas clásicos Pt-óxido inorgánico; la actividad del Pt se modificó por los efectos de SMSI (interacción fuerte metal-soporte) y SOOI (interacción fuerte óxido-óxido)⁷⁷.

Se han reportado varios métodos, incluyendo la preparación de nanocompuestos con alúmina, sílica, zirconia, entre otros, para aumentar el área superficial y la estabilidad de la estructura titania⁷⁸. Los más recientes hallazgos en el papel activo del soporte titania-alúmina en los catalizadores de dehidrosulfuración⁷⁹ y fotocatalisis ha hecho necesario el desarrollo de nuevos procedimientos de síntesis, resultado en una alta área superficial y en el aumento de la estabilidad de la fase anatasa.

La síntesis del sistema titania-alúmina con diferente composición por métodos hidrolíticos^{80,81}, no hidrolíticos⁸² y sol-gel⁸³ tiene varios reportes. Entre los distintos hallazgos se encuentra que la mezcla física de los geles obtenidos por separado son inferiores⁷⁵ a los obtenidos de una mezcla de titania y sol de alúmina⁶⁵. Recientemente se han propuestos rutas sol-gel que no involucran hidrólisis y que resultan en geles con alto grado de homogeneidad⁸⁴. Tanto el método hidrolítico como el no hidrolítico involucran el uso de alcóxidos como materiales de partida o intermediarios. Se han reportado muchos intentos para identificar precursores alternativos para la síntesis de titania y sus óxidos mixtos, en la vía de superar las condiciones experimentales severas para la hidrólisis de alcóxidos y su costo relativamente alto⁸⁵. En este sentido se han identificado sales metálicas inorgánicas como TiCl₄, Ti(SO₄)₂ y titanilsulfato como precursores potenciales de sol-gel para la preparación de titania con alta área superficial⁸⁵.

De otra parte se ha puesto atención especial a las composiciones que suministran las características más destacadas usando distintas rutas de síntesis⁸⁶. Ramirez⁸⁵ *et al.*, sintetizó soportes diferentes de titania/alúmina usando métodos de "mezclado" e "impregnación". En la mezcla de titania y boehmita seguido por calcinación, observaron la formación de Ti-O-Al. La actividad de reducción catalítica así como la hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) fueron superiores que con catalizadores titania-alúmina preparados por el método de impregnación de titanio. Ellos encontraron que la formación de estructuras de titania separadas sobre la alúmina promueve las tres reacciones.

1.3.3 Efecto del método de preparación

La elección de un procedimiento de síntesis adecuado para generar pequeñas nanopartículas depositadas sobre un soporte, representa un punto clave en la obtención de materiales altamente activos⁸⁶. Se han desarrollado diversos métodos para depositar la fase activa en la superficie de los soportes, entre ellos la impregnación. La impregnación hace uso del hecho de que la superficie del soporte contiene grupos hidroxilo, los cuales pueden ser usados para anclar químicamente la fase activa en el soporte. Este método puede ser aplicado fácilmente para manufacturar catalizadores, si se cuenta con un soporte lo suficientemente hidroxilado⁸⁷.

Para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno algunos catalizadores se han preparado por dos métodos diferentes³⁷; impregnación y precipitación. Se encontró que la actividad del catalizador de níquel preparado por el método de impregnación fue más alto (TOF, 11.23 h⁻¹) (30 nm) que el que fue preparado por el método de precipitación (TOF, 9.56 h⁻¹) (38 nm). La formación de *m*-feniléndiamina para ambos catalizadores fue similar en ambos casos; 44 % con el método de precipitación y 46 % para el método de impregnación, además se obtuvo *m*-nitroanilina como único producto lateral. La diferencia en la actividad del catalizador pudo deberse a los cambios en el tamaño de cristal de Ni³⁷.

Por otro lado se encuentran reportes de preparación de dos catalizadores Ni-La₂O₃-SiO₂ empleando el método de sol-gel. A uno de ellos se le aplicó un secado convencional y al otro, un secado supercrítico⁸⁸. También prepararon un tercer catalizador de Ni-La₂O₃-SiO₂ por impregnación húmeda. La temperatura de secado y calcinación de todos los sistemas fue de 383 y 773 K, respectivamente. Estos catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. Se encontró que los catalizadores, preparados por el método sol-gel mostraron alta actividad y formación de *m*-PDA comparado con el catalizador preparado por impregnación húmeda. En particular el catalizador preparado por sol-gel con secado convencional, exhibió el mayor desempeño de hidrogenación catalítica entre todos los catalizadores estudiados (conversión *m*-DNB: 95 % y rendimiento de *m*-PDA: 93,1 %). El orden del desempeño catalítico dependió del tamaño de partícula obtenido por difracción de rayos-X. Donde el catalizador por sol-gel con secado convencional (8,2 nm) > secado supercrítico (14,7 nm) > impregnación húmeda (16,4 nm). Se sugirió que las especies de níquel quedaron mucho más dispersas sobre el catalizador de sol-gel que sobre el sistema con secado supercrítico y el que se preparó por impregnación húmeda. Por lo se observó que a medida que aumentó el tamaño de partícula de Ni, disminuyó tanto la conversión como el rendimiento de *m*-feniléndiamina⁸⁸.

1.3.4 Efecto del tamaño de partícula

El efecto en el contenido de Ni sobre la actividad y rendimiento en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, mostró que con el aumento en el contenido de Ni del 5 a 10 %, la actividad de hidrogenación aumentó más del doble, obviamente debido a la alta concentración del metal activo. El rendimiento de *m*-feniléndiamina también aumentó por más de tres veces, con un incremento en el contenido de Ni del 5 a 10 %. Sin embargo, un incremento en la concentración del metal superior al 10 % causó una disminución en el TOF por cerca del 25 %. Este comportamiento se atribuyó a la tendencia de aglomeración de las partículas del metal resultando en una baja dispersión y de ahí la reducción en la actividad. Esto se puso en evidencia por la

disminución en el área superficial de 457 a 383 m²/g para catalizadores de Ni/C al 10 al 20 %, respectivamente. También se observó que con un incremento de cargas de metal del 10 a 20 %, la actividad catalítica disminuyó cerca del 25% (TOF disminuyó de 11,23 a 8,5 h⁻¹). Esta disminución en la actividad fue proporcional al incremento en el tamaño promedio de cristal (30 a 36 nm). Así, el tamaño grande de cristal pudo disminuir la superficie de Ni expuesto, causando la disminución correspondiente en la actividad³⁷.

Cardenas⁸⁹ *et al.*, estudió el efecto del tamaño de partícula con catalizadores de Au/TiO₂ en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno en fase gas. Emplearon TiO₂ como soporte en diferente composición (antasa:rutilo). Se encontró que la composición del soporte no influencia la velocidad de reducción de los grupos nitro, la cual fue controlada por el tamaño de partícula del Au con incremento de la velocidad de reacción con partículas < 5 nm: la velocidad de reacción fue insensible a tamaños de partículas > 5 nm. La reacción de hidrogenación de *m*-DNB generó *m*-NA (reducción parcial) y/o *m*-PDA (reducción completa). La formación de *m*-NA se favoreció con partículas de Au < 5 nm. Este comportamiento se asoció con una modificación del carácter electrónico de las nanopartículas de Au que impactan sobre el mecanismo de adsorción/activación del *m*-DNB. En contraste, para los catalizadores que se caracterizaron por presentar partículas > 5 nm, se favoreció la formación de *m*-PDA. De igual forma se confirmó que la presencia de partículas pequeñas promueve una hidrogenación consecutiva, resultando en una elevada producción de *m*-NA. Se conoce que las nanopartículas de oro influyen la adsorción del reactivo e incide sobre la selectividad en las reacciones de hidrogenación. Mediante EXAFS se demostró que la formación de Au^{δ+} y Au^{δ-} están asociadas con nanopartículas grandes (9 nm) en Au/TiO₂ y Au (3 nm), respectivamente⁸⁹.

De igual forma, Liu⁹⁰ *et al.*, estudiaron las propiedades catalíticas de Ni/SiO₂ con varios contenidos de Ni (10-30 % Ni) y las comparó con el sistema Ni Raney en las reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia *m*-feniléndiamina. Se observó que los catalizadores de Ni/SiO₂ exhibieron alta actividad de *m*-DNB y formación de *m*-PDA en comparación con Ni Raney. El catalizador con 20 % de contenido de Ni y tamaño de partícula (18,4 nm) presentó mayor nivel de actividad inicial (16,98 mol/min.g) de hidrogenación de *m*-DNB. El catalizador de (10 %) Ni/SiO₂ no fue tan activo, a pesar que presentó el menor tamaño de partícula (14,5 nm), este comportamiento lo atribuyeron basados en medidas de quimisorción de hidrógeno, donde posiblemente este tamaño no es suficiente para suministrar bastantes sitios activos para la adsorción molecular. Con un incremento en el contenido de Ni cerca a 20%, la actividad del catalizador se incrementa notoriamente, debido posiblemente al incremento de la superficie activa de los sitios de Ni. Sin embargo, cuando el contenido de Ni fue superior al 20 %, la actividad catalítica disminuyó. La formación de *m*-feniléndiamina mostró un comportamiento similar al de la conversión.

En el caso de Pt, se han observado importantes efectos de morfología de las partículas metálicas en reacciones de hidrogenación de alquenos, alquinos, grupos carbonilos o carbonilos α - β insaturados^{91,92}; sin embargo, pocos ejemplos⁹³ tratan sobre la activación de grupos nitro en la superficie de Pt y muestran que dependiendo de las condiciones de reacción pueden darse modificaciones a la sensibilidad de la estructura. En algunos resultados de quimioselectividad para la reducción de un nitroaromático sustituido con un grupo vinilo, tal como 3-nitroestireno, con los catalizadores Pt/Al₂O₃ se observó un aumento de selectividad con menores cargas de

metal, aún cuando la máxima selectividad con el catalizador Pt/Al₂O₃ (0,2 % Pt) no es suficientemente satisfactoria (~60%) a altos niveles de conversión. Sin embargo, estos resultados ya indican la dirección a seguir para incrementar la quimioselectividad de catalizadores de Pt, es decir, se deben preparar catalizadores con tamaños de cristales mas pequeños⁹⁴.

1.3.5 Efecto del disolvente

Los disolventes se conocen por tener un efecto significativo sobre la velocidad de hidrogenación catalítica, la cual incluye la solubilidad del hidrógeno, la interacción del catalizador con reactivos y productos, además de la adsorción competitiva del disolventes, entre otras⁵⁵. Los hidrocarburos aromáticos y alcoholes alifáticos son usualmente los disolventes usados en las reacciones de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos. El agua y aminas aromáticas usualmente son disolventes muy pobres. La elección del disolvente depende de varios factores, como costo y facilidad de trabajo, además del efecto del disolvente en la velocidad de reacción⁹⁵.

En el estudio del efecto del disolvente en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia *m*-feniléndiamina con catalizadores de Ni/SiO₂ se encontró que el uso benceno como disolvente genera una alta actividad, mientras que la formación de la amina aromática fue baja. Utilizando etanol se observó una elevada producción de *m*-PDA. Con metanol los resultados fueron menos efectivos para la obtención de la amina aromática⁷⁰.

También se ha investigado el efecto de diferentes disolventes sobre la actividad y rendimiento en el catalizador (10%) Ni/C³⁷. La actividad de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno aumentó en el siguiente orden: metanol > etanol > n-hexano. Este patrón está de acuerdo con el aumento en la solubilidad del hidrógeno y la polaridad de los disolventes. La naturaleza del disolvente afecta tanto la actividad como la formación de *m*-PDA. Además se encontró que la producción de *m*-MDP aumenta con el incremento de la constante dieléctrica. Así, el aumento del rendimiento de la amina aromática se atribuye a la elevada solvatación del sustrato en solventes polares. La producción de compuestos intermediarios azo y azoxy se deben al empleo de disolvente apróticos como THF³⁷.

Zhao⁵³ *et al.*, reportaron algunos resultados del empleo de diferentes disolventes en la reducción de *m*-DNB hacia *m*-NA, con un catalizador de PVP-Ru/Al₂O₃ y encontraron que la conversión disminuye en el siguiente orden: metanol (93,9 %) > etanol (71,7 %) > isopropanol (65,2%) > THF (63,6 %) > tolueno (60,0 %) > ciclohexano (54,0%) > Acetato de etilo (44,2%). Se encontró una elevada producción de *m*-NA utilizando solventes proticos como metanol (100%), etanol (99,6 %) e isopropanol (97%) comparado con los disolventes no proticos como THF (85,8 %), tolueno (92,0 %), ciclohexano (89,3%) y acetato de etilo (92,3 %). Se formaron algunos intermediarios (compuestos azo y azoxy) con solventes no proticos. Ellos afirman que el metanol es aparentemente el mejor disolvente de los empleados para obtener *m*-nitroanilina⁵³.

1.3.6 Efecto de la presión parcial de hidrógeno

Algunas investigaciones reportadas estudiaron el efecto de la presión de H₂ en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno a *m*-feniléndiamina³⁷. Se empleó un catalizador (10%) Ni/C en esta reacción, empleando presiones en el rango de 2 a 7 Mpa, a 393 K. Se observó que con un

aumento de 2 a 5,3 MPa, tanto la actividad como el porcentaje de producto también crecen. A bajas presiones de H₂ (< 5,49 MPa) el *m*-DNB y el H₂ pudieron ser quimisorbidos sobre la superficie del catalizador con algunos sitios activos libres fijos disponibles. De este modo si la presión de H₂ se aumenta, la velocidad se incrementa hasta que todos los sitios de la superficie sean ocupados por hidrógeno (por encima de 5,49MPa). Con un incremento en la presión (> 5,49 MPa) no se observaron cambios significantes en la conversión y formación de la amina aromática. La readsorción del intermediario *m*-nitroanilina se impide a alta presión de H₂ y por lo tanto la formación de *m*-MPD continúa casi constante³⁷.

De igual forma, Dovell⁹⁶ *et al.*, determinaron el efecto de la presión sobre la velocidad de hidrogenación de *m*-DNB con catalizadores de Pd/C y Pd/Al₂O₃, variando la presión parcial de hidrogeno en un rango de 1 a 10 MPa. Observaron una dependencia lineal de la velocidad de hidrogenación y un orden 1, respecto a la presión de H₂. Mientras, Khilnani⁹⁷ *et al.*, evaluaron un catalizador de Pd/C en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia *m*-nitroanilina en un rango de presión de hidrógeno de 1 a 3,4 MPa y encontraron un incremento ligero en la conversión de *m*-DNB. De esta forma en este rango de presión, la velocidad es casi independiente de la presión parcial de hidrógeno.

1.3.7 Efecto de la temperatura de reacción

La comparación de la actividad y del rendimiento en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno para catalizadores mono (Ni/C) y bimetalicos (Ni-Pt/C) a diferentes temperaturas (343–423 K) permite afirmar que la actividad (TOF) de los catalizadores monometalicos de Ni aumentan desde 0,72 a 14 h⁻¹ en la medida que se incrementa la temperatura. La formación de *m*-feniléndiamina también aumentó de 10 a 56% por incremento de la temperatura. En el caso de los catalizadores bimetalicos Pt-Ni/C, la actividad (TOF, h⁻¹) sube de 9 a 149 h⁻¹ con la temperatura. El rendimiento de la amina aromática también creció desde el 73 al 99% y permaneció constante por encima de los 423 K. El producto lateral se formó a bajas temperaturas (cuando la formación hacia *m*-feniléndiamina fue menor al 99%) fue *m*-nitroanilina. En ambos casos (mono y bimetalicos) la hidrogenación de *m*-DNB a *m*-MPD es una reacción consecutiva a través de la *m*-nitroanilina como intermediario³⁷. En otro estudio, se encontró una dependencia de la velocidad de reacción de hidrogenación de *m*-DNB respecto a la temperatura de reacción en un rango de 353 a 393 K y La energía de activación fue de 1.9 Kcal/mol⁹⁸.

1.3.8 Efecto de la temperatura de reducción

El efecto de la temperatura de reducción se estudió sobre el desempeño catalítico del sistema (20 %) Ni/SiO₂ reducido a 573-723 K en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno⁹⁰. Obviamente, se observó que la temperatura de reducción tuvo una influencia notable en el desempeño catalítico. En el rango de 573-723 K, tanto la conversión de *m*-DNB como la producción de *m*-PDA aumentaron con el incremento en la temperatura de reducción. El catalizador exhibió la mayor actividad cuando se redujo a 723 K. Sin embargo, la actividad del catalizador disminuyó en gran medida con temperaturas superiores a 723 K. Mediante análisis de difracción de rayos-X, se observó que la muestra reducida a 523 K presenta la coexistencia tanto de NiO como Ni metálico. Esto sugirió que el catalizador se redujo parcialmente a esta temperatura. En el caso de la muestra reducida por encima de 673 K, las señales correspondientes

NiO desaparecieron, lo que significó que el NiO se redujo completamente a Ni metálico. Sin embargo, cuando el catalizador se redujo a una temperatura de 873 K, el tamaño de partícula aumentó. De hecho, el tamaño de cristal de Ni en (20 %) Ni/SiO₂ aumentó desde 11,8 a 24,7 nm con el incremento de la temperatura de reducción desde 773 a 873 K. Finalmente, los análisis por DRX junto aTPR-H₂, mostraron que el precursor del metal comenzó a reducirse a 571 K y se completó aproximadamente a 780 K⁹⁰.

1.4 Limitaciones y perspectivas

De todo lo señalado en la bibliografía se explica la diversidad de factores que pueden intervenir en la reacción catalítica de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, por lo que constituye un reto, el estudio de esta reacción catalítica para poder aportar nuevos resultados que colaboren en la investigación de interés. Por otro lado, en gran parte de la bibliografía encontrada se ha utilizado catalizadores de Ni y Au como únicos metales o con la incorporación de promotores que por efectos electrónicos o de otro tipo encaminen la selectividad de la reacción hacia un determinado producto. Dado que la electronegatividad del platino es similar a la del níquel, sería deseable proseguir la investigación con el platino.

La obtención de aminas aromáticas mediante reacción de hidrogenación catalítica de compuestos nitroaromáticos es una aplicación importante de la química fina. Habitualmente no es sencillo obtenerlas especialmente cuando provienen de compuestos que contienen más de un grupo nitro. En compuestos nitroaromáticos que contiene dos o más grupos nitros, la velocidad de reducción del primer grupo nitro es generalmente mucho más rápido que la velocidad de reducción de los grupos nitro que permanecen; en la mayoría de las situaciones, la velocidad de la reducción subsiguiente es más lenta y el proceso se detiene levemente después de que el primer grupo nitro se reduce¹⁰⁰. En este caso para la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, la reducción del intermediario *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina es difícil debido a la presencia del grupo nitro en posición meta, el cual desactiva el anillo³⁷; esto se debe a que la conversión de los grupos nitro en grupos amino, donadores de electrones, hace que disminuya la deficiencia electrónica del anillo, dificultando con ello la reducción del otro grupo nitro. Por esa razón es deseable el desarrollo de catalizadores que puedan lograr hidrogenar la totalidad de los grupos nitro y así suministren una alta selectividad hacia la formación de *m*-feniléndiamina.

La alúmina se considera un soporte inerte de metales nobles como el platino. Si se enriquece el sistema con el uso de compuestos organometálicos del tipo alcóxido, el catalizador formado probablemente se vería obligado, previa calcinación y reducción a temperaturas adecuadas a presentar alguna interacción metal-soporte y esta situación puede contribuir a mejorar la actividad y selectividad hacia la obtención de aminas aromáticas.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- 1 C. Bond, *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 441.
- 2 P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81.
- 3 P. Claus, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 222.
- 4 F. Figueras, B. Coq, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 223.
- 5 U. Siegrist, P. Baumeister, H.-U. Blaser. *Chem. Ind. M. Dekker.* 75 (1998) 207.
- 6 V.M. Belousov, T.A. Palchevskaya, L. Bogutskaya, *React. Kinet. Catal. Lett.* 36 (1988) 369.
- 7 H. Rojas, G. Borda, P. Reyes, J.J. Martínez, J. Valencia, J. Fierro. *Catal. Today.* 133 (2008) 699.
- 8 E. Aguilar, C. Cortes. *Catal. Today.* 36 (1996) 265.
- 9 P. Anastas, M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686.
- 10 M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II* (1991) 58.
- 11 M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II* (1993).
- 12 J. Chena, J. Zhang, J. Zhanga. *React. Kinet. Catal. Lett.* 93 (2008) 359.
- 13 H. Blaser, M. Studer. *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999) 191.
- 14 R.A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today.* 19 (1994) 215.
- 15 B. Chen, U. Dingerdissen, E. Krauter, J. Lansink, K. Möbus, J. Ostgard, P. Panster, H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein. *Appl. Catal. A: Gen.* 280 (2005) 17.
- 16 H. Blaser, *H. Catal. Today.* 60 (2000) 161.
- 17 R.A Sheldon, R. van Santen, "Catalytic Oxidation, Principles and Applications", Ed. World Scientific (NIOK), London, (1991) 1.
- 18 J. Blanco. *An. Quím.* 4 (2003) 25.
- 19 R.A. Sheldon, *Chemtech.* 24 (1994) 38).
- 20 S. Shambayati, W. Crowe, S. Schreiber. *Angew. Chem.* 102 (1990) 273.
- 21 A. Corma. *An. Quím.* 99 (2003) 99.
22. G. A. Somorjai, K. McCrea. *Appl. Catal. A: Gen.* 222 (2001) 3.
23. M. Consonni, R. Touroude, D. Yu. *Chem. Eng. Tech.* 21 (1998) 7.
- 24 H.U. Blaser, H. Steiner, M. Studer. *Chem.Cat.* 1 (2009) 210.
- 25 Y. Chen, C. Wang, H. Liu, J. Qiu, X. Bao. *Chem. Comm.* (2005) 5298.
- 26 A. Corma, P. Serna, P. Concepción, J. Calvino. *J. Am.Chem. Soc.* 130 (2008) 8748.
- 27 E. Auer, M. Berweiler, M. Gross, J. Pietsch, D. Ostgard, P. Panster. *Catal. Org. React.* 82 (2001) 293.
- 28 S. Borschiver, J. Bomtempo, M. Souza Antunes. 19 (1998). 2
- 29 F. Haber, *Z. Elektrochem.* 22 (1898) 506.
- 30 K. Hazenkamp, M. Kaufmann, M. Maeder, M. Studer. *J. Chemometrics.* 14 (2000) 737.
- 31 P. Baumeister, H. Blaser, U. Siegrist, M. Studer. *Catal. Org. React.* 75 (1998) 207.
- 32 U. Siegrist, P. Baumeister, H. Ulrich, M. Dekker. *Chem. Ind.* 75 (1998) 207.
- 33 T. Kahl, K. Schroeder, F. Lawrence, W. Marshall, H. Hoeke, R. Jaeckh (2005) "Aniline" in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.* Wiley-VCH, Weinheim
- 34 P. Baumeister, U. Siegrist, M. Studer. *US Pat* 6. 258 (1997) 982.
- 35 A. Caballero, *Catal. Today* 35 (2005) 203.
- 36 F. Joseph, R. Burnett, E. Zahler. 49 (2002) 273.
- 37 M. Telkar, J. Nadgeri, C. Rode, R. Chaudhari *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 23.

- 38 J. Cummins, U. Dolling, A. Douglas, S. Karady, W. Leonard, B. Marcume, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 6153.
- 39 A.J. Bird, D.T. Thompson, *Catalysis in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, 1980.
- 40 H. Mizuta, T. Nishimura, M. Wada, T. Nagata, *JP: 05* (1993) 113.
- 41 A. Bechamp, *Annales de Chimie (Paris)* 42 (1854) 186.
- 42 F. Joseph, R. Burnett, E. Zahler. *49* (2002) 273.
- 43 D. Lawson, and D. Satter *US Pat.* 364 (1972) 5864.
- 44 T. Mizuta, M. Nishimura, T. Wada. Nagata, *JP: 6* (1994) 511.
- 45 K. Shimazu, Y. Tateno, M. Magara, *JP: 09132536* (1997).
- 46 F. Cardenas, S. Gomez, M. Keane. *Catal. Comm.* 9 (2008) 475.
- 47 Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu. *J. Catal.* (2006) 242.
- 48A. Corma, P. Serna. *Science* (2006) 313.
- 49 D. He, H. Shi, Y. Wu, B. Xu. *Green Chem.* 9 (2007) 849.
- 50 F. Cárdenas, S. Gómez, M. Keane. *Catal. Lett.* 127 (2009) 25.
- 51 J. Sinfelt. *Bimetallic Catalysts-Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, USA, 1996.
- 52 A. Rochefort, J. Andzelm, N. Russo, D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8239.
- 53 S. Zhao, H. Liang, Y. Zhou. *Catal. Comm.* 8 (2007) 1305.
- 54 M.Valden, X. Lai, D. Goodman. *Science.* 281 (1998) 1647.
- 55 M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 16230.
- 56 A. Abad, P. Concepción, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4066.
- 57 D. Rainer, D. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998) 259.
- 58 H. Rojas, G. Borda. J. Martínez, J. Valencia, P Reyes. *J. Mol. Catal. A.* 286 (2008) 70.
- 59 J.Tauster. *J. Catal.* 100 (1978) 170.
- 60 J. Herrmann. *J. Catal.* 89 (1984) 404.
- 61 A. Datye, D. Kalakkad, M. Yao, D. Smith. *J. Catal.* 155 (1995) 198.
- 62 S. Bernal, J. Clavino, M. Cauqui, G. Cifredo, A. Jobacho, J. Rodríguez. *Appl. Catal.* 99(1993) 1
- 63 S. Bernal, J. Clavino, M. Cauqui, C. López, J. Pérez, J. Rodríguez. *Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2799.
- 64 H. Rojas, G. Borda, J. Murcia, P. Reyes, N. Roja. *DYNA.* 157 (2009) 173.
- 65 L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson. *Nature.* 410 (2001) 653.
- 66 B. Predel, *Landolt-Börnstein New Series IV/5-I*, (Springer-Berlag-New York. (1998) 92.
- 67 M. Moret, R. Zallen, D. Vijay, *S. Thin Solid Films* 366 (2000) 8.
- 68 D. Won, C. Wang, H. Jang, D. Choi. *Appl. Phys. A* 73 (2001) 595.
- 69 Blesa, M.A., *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red temática Cytod VIII-G*, Buenos Aires (2001).
- 70 L. Yingxin, C. Jixiang, Z. Jiyan, *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (2007) 63.
- 71 M. Tomkiewicz, G. Dagan, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 12651.
- 72 Z. Wei, W. Yan, H. Zhang, T. Ren, Q. Xin, Z. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 167 (1998) 39.
- 73 R.Hutter, T. Mallay, A. Baiker, *J. Catal.* 153 (1995) 1.
- 74 M. Ying, J.Qiu, Y. Cao, Z. Guan, J. Yao. *Chemosphere* 44 (2001) 1087.
- 75 E.Kaneko, S. Pulcinelli, V. Texeira da Silva, C.V Santilli, *App. Catal. A: Gen.* 235 (2002) 71.
- 76 A. Stnakheev, G. Baeva, N. Telegina, I. Mishin, T. Brueva, G. Kapustin, *Studies in surface Science and Catálisis Elsevier Science B.V* 143 (2002) 509.

- 77 X. Gao, I. Wachs. *Catal. Today* 51 (1999) 233.
- 78 M. Ying, J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan, J. Yao, *Chemosphere* 44 (2001) 1087.
- 79 A. Alejandre, M. Cruz, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramirez. *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 265.
- 80 H. Lee, H. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 316.
- 81 R. Linacero, M. Rojas, J. De, D. Lopez. *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 3269.
- 82 M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclerc, P. Hubert-Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1665.
- 83 S. Sivakumar, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warriar, *Mater. Lett.* 57 (2002) 330.
- 84 F. Garin, *Catal. Today.* 89 (2004) 255.
- 85 J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeno, A. Gutiérrez, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today.* 98 (2004) 19.
- 86 G. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London and New York (1962).
- 87 J. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gómez. *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999) 299.
- 88 Y. Liu, Z. Wei, J. Zhang, W. Yan. *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2007) 121.
- 89 F. Cardenas, S. Gomez, H. Idriss, M. Keane. *J. Catal.* 268 (2009) 223.
- 90 Y. Liu, Z. Wei, J. Zhang. *Korean J. Chem. Eng.* 23 (2006) 902.
- 91 M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* 166 (1997) 25.
- 92 M. Hongxia, W. Licheng, C. Luyang, D. Chao, Y. Weichao, T. Huang, Y. Qian, *Catal. Commun.* 8 (2007) 452.
- 93 F. Zhao, Y. Ikushima, M. Aray, *J. Catal.* 224 (2004) 479.
- 94 E. Gelder, S. Jackson, C. Lok, *Catal. Lett.* 84 (2002) 205.
- 95 U. Siegrist, P. Baumeister, H. Blaser, *Chem. Ind., M. Dekker.* 75 (1998) 207.
- 96 F. Dovell, W. Ferguson, H. Greenfield. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9 (1970) 224
- 97 V. Khilnani, S. Chandalia. *Org. Proc. Res. Dev.*, 5 (2001) 263.
- 98 V. Belousov, T. Palchevskaya, L. Bogutskaya. *React. Kinet. Catal. Lett.* 36 (1988) 369

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En el presente capítulo, se describen los materiales utilizados en la preparación de los catalizadores.

2.1.1 Reactivos utilizados

En la tabla 3 se muestran los reactivos y disolventes empleados en la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores proceden de casas comerciales.

Tabla 3. Reactivos empleados en la investigación.

Producto	Proveedor
<i>m</i> -dinitrobenceno (97,5%)	Merck
<i>m</i> -feniléndiamina (98 %)	Merck
<i>m</i> -nitroanilina (98 %)	Merck
Ácido hexacloroplatínico pentahidratado (99,9 %)	Sigma-Aldrich
Óxido de silicio	Grace Davison
Óxido de niobio	Merck
Óxido de titanio	Reciend
Óxido de aluminio	Alúmina S.A.
Isopropóxido de titanio (99,9 %)	Sigma Aldrich
Alcohol isopropílico (99,9 %)	J.T. Baker
Alcohol etílico (99,9 %)	J.T. Baker

En la tabla 4 se presentan los gases empleados, los cuales fueron suministrados por industrias Criogas y AGA.

Tabla 4. Gases empleados en la investigación.

GASES	PROVEEDOR	PUREZA
Hidrógeno	Criogas	grado 5,0
Nitrógeno	AGA	grado 5,0
Oxígeno	Criogas	99,9%
Amoniaco	AGA	99,9%
Helio	Criogas	grado 5,0
Aire seco	Criogas	grado 2,0

2.1.2 Preparación de catalizadores de Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃.

Los catalizadores de Pt soportados en TiO₂ y γ -Al₂O₃, se prepararon usando el método de impregnación húmeda del soporte con una cantidad adecuada de solución acuosa de H₂PtCl₆ para lograr un contenido fijo del precursor metálico al 1% en peso. Los sólidos impregnados se

secaron a 343 K en un rotaevaporador seguido por calcinación a 673 K por 4 h. Posteriormente se redujeron en atmósfera de hidrógeno en un sistema de flujo a 773 K (HT: alta temperatura) y 473 K (LT: baja temperatura) por 2 h.

Con el objeto de estudiar el efecto del soporte, se utilizaron otros dos soportes (sílice y niobia), para efectuar un estudio más completo y poder comparar el efecto del soporte, en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia la obtención de *m*-feniléndiamina. Los catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ se prepararon bajo las mismas condiciones de los catalizadores soportados en TiO₂ y Al₂O₃. Se empleó sílice debido a que es un soporte que se ha utilizado con frecuencia para depositar partículas de níquel y efectuar reacciones de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos, especialmente hidrogenación de *m*-dinitrobenceno hacia *m*-feniléndiamina y se han obtenido resultados satisfactorios. Mientras que la niobia, se caracteriza por ser un soporte parcialmente reducible, puede compararse con la titanía, aún no se además, todavía no se reporta el uso de este soporte en la reacción de interés.

Para realizar un estudio cinético se empleó un catalizador de Pt/TiO₂ al 5 % en contenido de metal, este se preparó mediante el método de impregnación húmeda. Se escogió esta concentración del metal, con base en resultados obtenidos en el grupo de investigación, donde se observó que este catalizador es promisorio para la obtención de la amina aromática. Antes de realizar los ensayos catalíticos este sistema se redujo en atmósfera de hidrógeno alta temperatura (773 K, HT) por dos horas

2.1.3 Preparación de catalizador de soporte mixto Pt/TiO₂-Al₂O₃

El catalizador de Pt/TiO₂/Al₂O₃ se preparó por el método de anclaje, tomando como base la metodología de preparación de Hoffman¹. Se adicionó isopropóxido de titanio en proporción de 1 mmol/g de alúmina a una cantidad conocida de γ -alúmina comercial, previamente secada a 423 K. Luego se agregó propanol. La mezcla resultante se mantuvo en agitación vigorosa en reflujo y atmósfera inerte durante 16 h, posteriormente se filtró y se realizó lavados sucesivos de propanol y agua con el fin de eliminar el alcóxido de titanio remanente. El sólido resultante se secó bajo vacío durante 3 h a 423K. Todo el material obtenido se impregnó con una solución de H₂PtCl₆ en proporción del 1% de platino y se siguió el mismo procedimiento de secado, calcinación y reducción de los catalizadores monometálicos.

Tabla 5. Resumen de los catalizadores preparados

Catalizadores preparados	Contenido de platino
Pt/TiO ₂	1 %
Pt/Al ₂ O ₃	1 %
Pt/Nb ₂ O ₅	1 %
Pt/SiO ₂	1 %
Pt/TiO ₂	5 %
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1%

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

A los catalizadores preparados se le efectuaron análisis por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno a 77 K, quimisorción de hidrógeno a 298 K, microscopia electrónica de transmisión (TEM), temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃), temperatura programada de reducción de hidrógeno (TPR-H₂) y estudios de FTIR. Las pruebas de caracterización se realizaron en la Universidad Nacional-sede Bogotá, el laboratorio de Catálisis por Metales, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción-Chile y en el laboratorio del Grupo de Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante difracción de rayos X para identificar las fases presentes y cristalinidad. Para este análisis se empleó un difractómetro Philips, modelo PW 1710, que consta de un generador, se usó una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA y un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 80° (2θ); lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma, y un registrador. Se utilizó la radiación Kα de Cu, filtro de níquel y tiempo de exposición de 6 horas.

En los análisis de los catalizadores se utilizó el método de polvo. El material a examinar fue reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de rayos-X. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl, algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg² θ (ecuación 2.1) para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

2.2.2 Fisisorción de nitrógeno a 77 K

Este análisis se efectuó para obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro de los sólidos preparados. Una vez obtenida la isoterma, un software suministrado por Micromeritics, permite analizar los datos experimentales de acuerdo al modelo Brunauer Emmet y Teller (BET)³. Para determinar al área superficial (S_{BET}) se utiliza la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot \sigma (6,023 \cdot 10^{23}) (m^2/g)}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \cdot (10^{18} \text{ nm}^2 / m^2)} \quad (2.2)$$

Donde:

V_m: Volumen adsorbido en monocapa en (cm³/g cat.)

σ: Área del sólido que cubre una molécula de adsorbato. Para este caso es nitrógeno y se tiene que σN₂ = 0,162 nm²/molec.

10¹⁸: Terminó que se introduce para que la superficie quede expresada en m²/g.

La distribución de poros se evaluó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Para la evaluación de la porosidad de la mayor parte de los materiales sólidos se emplea el método BJH (Barred-Joyner-Hallender)⁴ para el cálculo de la distribución de diámetro de poro. El método BJH asume que la geometría de los poros es cilíndrica y que el área de cada poro es constante. Para ello se aplica la ecuación de Kelvin⁵ (2.3) a un rango de diámetro de poros entre 2 nm y 300 nm.

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2V\gamma}{rRT} \quad (2.3)$$

Donde:

P/P₀: Presión relativa

V: Volumen molar del líquido cm³/mol

γ: Tensión superficial (dina/cm)

r: Radio de poro (Å)

R: Constante de los gases (8,31x 10⁷ erg/mol K)

T: Temperatura de desorción (K)

En el procedimiento de cálculo, se mide el cambio de volumen de desorción al descender de P/P₀ aprox 1 hasta presiones relativas bajas. Este cambio de volumen se relaciona con el volumen de poro (V_p). A partir de consideraciones geométricas, se tiene para el volumen de poro (ecuación 2.4):

$$V_p = \pi r_p^2 L \quad (2.4)$$

Donde:

L: longitud del poro.

r_p: radio de poro (Å)

2.2.3 Quimisorción de hidrógeno

La técnica de quimisorción de H₂ se realizó a 298 K y se utilizó para determinar la dispersión (relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos del platino) o relación H/Pt y la superficie metálica (Pt).

Los experimentos de quimisorción de H₂ se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics ASAP 2020* controlado por un software informático en sistema Windows. Para las determinaciones en el equipo *Micromeritics* se pesó aproximadamente 250 mg de cada catalizador previamente secado a 393 K para la eliminación de agua que pudiera contener. Luego el portamuestras se colocó en el equipo y se efectuó una programación que consiste en un calentamiento a 423 K en presencia de helio por 30 minutos. Posteriormente, se degasificó por 1 h a 623 K y se enfrió hasta temperatura ambiente. El equipo se programó para obtener la isoterma de adsorción, luego se adicionó un volumen conocido de hidrógeno a la muestra, a la presión de equilibrio. Se repitió la operación en un rango de presión entre 20 y 300 mm Hg.

El programa grafica la sumatoria de la cantidad adsorbida por gramo de catalizador en función de la presión de equilibrio y se obtiene la capacidad de la monocapa, C_{H_2} (volumen adsorbido de hidrógeno por gramos de catalizador en condiciones estándar de presión y temperatura) a partir de la extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma.

La dispersión metálica (D) o relación H/Pt se determinó a partir de la isoterma de adsorción, es decir, evaluando el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas por gramo de catalizador y considerando la estequiometría existente entre las moléculas de hidrógeno y las de metal, así se obtiene el número de átomos metálicos superficiales. Considerando que la dispersión metálica corresponde a la fracción de átomos metálicos y como se conoce la cantidad total de átomos metálicos en el catalizador, esta se puede obtener a partir de la expresión:

$$D = \frac{\text{Número de átomos superficiales}}{\text{Número de átomos totales}} \quad (2.5)$$

2.2.4 Reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂)

En este estudio los análisis de TPR-H₂ permitieron establecer la presencia de especies reducidas en los catalizadores. Se empleó un equipo de equipo (TPR-TPO-TPD) *Micromeritics Autochem 2910*. Como gas reductor se empleó una mezcla de hidrógeno diluido (en argón) y se observó el comportamiento de reducción de los catalizadores metálicos a medida que la temperatura se incrementa linealmente.

Se utilizaron 100 mg de muestra y se cargaron en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo. Las muestras se trataron en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente, el gas circulante se sustituyó por 5% H₂/Ar (50 mL/min) y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1100 K a una velocidad de 373 K/min. Debajo del reactor se colocó una trampa de 2-propanol/N₂ (líquido) para retener el agua formada en las reducciones y se registró el consumo de H₂ con un detector de conductividad térmica (TCD). Conforme la temperatura se aumenta las especies metálicas comienzan a reducirse, y la reducción se monitorea por el consumo de hidrógeno detectado, procesado y mostrado en pantalla en forma gráfica.

2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopia electrónica de transmisión se utilizó con el fin de determinar el tamaño y distribución de partícula. El equipo empleado fue un microscopio Jeol JEM-1200 EXII. Las muestras se prepararon mediante el método de réplicas, que consistió en suspender el sólido en etanol y llevarlo a tratamiento en ultrasonido durante un minuto. Posteriormente, la suspensión se deja decantar durante otro minuto y se extrae una gota de la parte superior para depositarla sobre una placa de vidrio. Luego se le aplica una capa de carbono y se sumerge en ácido fluorhídrico durante 3 a 4 días, hasta que el vidrio se disuelve. Luego se toma una gota de la muestra y se ubica sobre una rejilla de cobre (300 *mesh*) y se observa en el microscopio. Las microfotografías se tomaron con una amplificación de 500000X.

Las micrografías se tomaron en la modalidad de campo claro y en algunas muestras campo oscuro. Para determinar el tamaño de partícula de los catalizadores metálicos se empleó la ecuación 2.6, con ayuda del programa *image tool 3.0* y se construyó el histograma de frecuencia. Las distribuciones de tamaño de partícula metálica se obtuvieron a partir de la medida directa de mínimo 200 partículas sobre 4 o 5 micrografías diferentes tomadas en distintas posiciones de la gradilla del portamuestra.

$$\text{Diámetro promedio} = \frac{\sum n_i d^3}{\sum n_i d^2} \quad (2.6)$$

2.2.6 Temperatura programada de desorción (TPD)

Las medidas de desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃) se realizaron en un equipo *Micromeritics 2910* (TPD/TPR/TPO) con el objeto de determinar la cantidad de sitios ácidos, una estimación de la fuerza de ellos, en términos de la temperatura del máximo de adsorción.

El procedimiento utilizado en este trabajo, consistió en desgasificar la muestra en atmósfera de He a 50 cm³/min a la temperatura del reactor de 383 K por un tiempo de 30 minutos para limpiar la humedad de la superficie del catalizador. A esta temperatura se mantuvo por una hora mientras se estabilizó la línea base. Luego se introdujo pulsos de NH₃, hasta obtener picos iguales en el gráfico TPD, que indica la total adsorción de NH₃. Después se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente, se esperó la estabilización de la línea base por una hora y se aumentó la temperatura linealmente desde a 283 K/min hasta que terminó la desorción de NH₃, esto fue cuando se restauró la línea base. En los sólidos estudiados, el calentamiento se realizó hasta 1173 K.

El cálculo de la acidez total se obtuvo de la cantidad total de amoníaco adsorbido, mediante la expresión 2.7. La naturaleza de los sitios ácidos se obtuvo de los perfiles de desorción.

$$\text{Acidez total} = \frac{A \cdot F}{m} \quad (2.7)$$

Donde:

A: Área de NH₃ adsorbido (cuentas NH₃ ads.)

F: factor de respuesta (4,627 x 10⁻¹³) mol/cuenta

m: Masa de catalizador (g)

Acidez total: (moles de NH₃/g catalizador)

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

2.3.1 Sistema de reacción catalítica

En el trabajo se empleó un reactor tipo batch (figura 3) con el fin de llevar a cabo la evaluación catalítica, está construido en acero inoxidable 304, el cual está compuesto por tres partes: cuerpo cilíndrico, tapa y anillos de seguridad, tal como se observa en la figura 3. El cilindro tiene una capacidad aproximada de 300 cm³, un espesor de pared de 0,60 cm y una longitud de 25 cm; en el interior se inserta un vaso de Teflón, con pared de 1mm, que garantiza inercia frente a las reacciones y es capaz de soportar temperaturas del orden de 503 K.

En la tapa se encuentra dos llaves; una para alimentación de gases y reactivos y otra para toma de muestras; la parte superior de este aditamento se une a un manómetro de aceite y permite la introducción de un sensor de temperatura (termocupla tipo K) que está conectada a un controlador de temperatura Watlow Instruments. Para la introducción del reactivo líquido, se usa una válvula de dos vías (1/4 de diámetro interno), que además sirve para liberar la presión en el momento de terminar la reacción.

Para la alimentación y toma de muestras se utiliza una válvula de 3 vías, conectada mediante un tubo de 1/8" a un filtro de 100 mallas, (0,15 mm) que evita la pérdida de catalizador en el momento de tomar muestras. El cilindro y la tapa del reactor se ajustan a través de un flanche que se sujeta con un anillo de seguridad para garantizar la hermeticidad del reactor. La agitación se realiza con una barra imantada. La temperatura del reactor se logra con una camisa calefactora que rodea el cilindro del reactor, la cual se regula utilizando un control Watlon serie 901 tipo PID, que garantiza una inercia menor al 1%.

2.3.2 Condiciones de reacción

Los estudios de evaluación catalítica permitieron conocer el desempeño de catalizador en cuanto a actividad, selectividad y rendimiento, estos resultados fueron útiles para correlacionarlos con los resultados de caracterización y de esta forma explicar el comportamiento catalítico. Las condiciones iniciales de reacción fueron 343 K de temperatura de reacción y 0,82 MPa de presión parcial de hidrógeno, empleando como disolvente etanol y una concentración de *m*-dinitrobenceno 0,1 M. La reacción se mantuvo a una agitación constante de 1000 rpm, esta condición asegura que la reacción no esté gobernada por efectos difusionales y de transporte de masa, para lo cual se comprobó con la tendencia lineal de la conversión al variar la masa del catalizador. Se realizó seguimiento a la reacción por 7 h.

Cada catalizador se redujo durante dos horas en flujo de hidrógeno (40 ml/min) a presión atmosférica a 473 K (LT) o 773 K (HT) de acuerdo a los requerimientos de temperatura de reducción. Antes de cada reacción catalítica, se efectuó una pre-reducción *in situ* por 30 minutos a las condiciones de reacción para lo cual se hizo pasar un flujo de hidrógeno a 343 K para eliminar cualquier posible oxidación superficial. Luego se inyectó *m*-dinitrobenceno a la concentración requerida calentando previamente hasta alcanzar la temperatura de reacción, se cerró la salida del reactor y se permitió la entrada de hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo. Se activó el funcionamiento del sistema de agitación y se inició la reacción. Las muestras tomadas sistemáticamente del reactor permitieron analizar la composición de reactivos y productos mediante cromatografía de gases. Solo en un caso se empleó cromatografía de gases

acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), esto fue en una reacción de hidrogenación de *m*-nitroanilina con el catalizador (1%) Pt/TiO₂ HT a las mismas condiciones de reacción de la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno



Figura 3. Reactor tipo batch empleado en la reacción

2.3.3 Condiciones de análisis por cromatografía de gases

El análisis de los productos de la reacción se efectuó en un cromatógrafo de gases Varian 3400, equipado con un detector FID (Detector de ionización por llama) alimentado con aire e hidrógeno. Las condiciones de temperatura del inyector, horno de la columna y detector se determinaron experimentalmente. La temperatura del inyector fue de 573 K, la temperatura del detector fue de 323 K. La separación de los productos resultantes se realizó en una columna HP5 (30 m x 1,0 μ m), la cual se calentó mediante una rampa de temperatura desde 383 K hasta 473 K a una velocidad de 283 K/min y luego vuelve a retomar la temperatura inicial. Como gas de arrastre se empleó helio a un flujo de 1,0 cm³/min. Bajo estas condiciones cromatográficas los tiempos de retención de *m*-dinitrobenceno y sus productos hidrogenados fueron: *m*-dinitrobenceno (13 minutos), *m*-nitroanilina (17 minutos) y *m*-feniléndiamina (8 minutos). Estos tiempos se determinaron por comparación de patrones comerciales de estas sustancias.

Se tuvo en cuenta como variables de respuesta la conversión de *m*-dinitrobenceno, selectividad y/o rendimiento o porcentaje de producto de *m*-nitroanilina y *m*-feniléndiamina. Para los casos en donde la reacción de hidrogenación de *m*-DNB, formó únicamente *m*-NA, esta se reportó en términos de porcentaje de selectividad hacia *m*-NA. Cuando en la reacción de hidrogenación de *m*-DNB se observó la formación tanto de *m*-NA como de *m*-PDA, estas se reportaron como

rendimiento o porcentaje de producto de *m*-NA y *m*-PDA. Se indicó así por tratarse de una reacción consecutiva.

Igualmente, se determinó la actividad por sitio (Turnover frequency, TOF) y actividad inicial (γ_0) para cada sistema estudiado.

2.3.4 Medidas de la actividad catalítica

Actividad por centro activo: TOF (factor de *turn-over frequency*)

El TOF es el tiempo en que toma lugar la reacción catalítica por sitio catalítico por unidad de tiempo para unas condiciones fijas (temperatura, presión y concentración). En catálisis heterogénea se puede expresar por unidad de área total. Resulta muy difícil determinar el número de sitios activos en catalizadores heterogéneos, entonces el TOF se toma como una medida de actividad catalítica sensible, que se expresa como el número de moléculas formadas en una reacción catalítica por unidad de tiempo por átomo superficial. El número total de moléculas formadas en una reacción catalítica por unidad de tiempo es la suma de la producción de cada sitio activo, de esta manera el TOF de la reacción puede ser expresado así como la suma de los productos de los sitios específicos.

$$\gamma_0 (\mu\text{mol}/\text{s} * \text{g. catal}) = n_0 * X\% * (1/t) * (1 * 10^6/\text{m}) \quad (2.8)$$

$$\gamma_0 (\text{átomos}/\text{s} * \text{g. metal}) = (\mu\text{mol}/\text{s} * \text{g. catal}) * 6,023 \times 10^{23} \quad (2.9)$$

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \gamma_0 (\text{átomos}/\text{s} * \text{g. metal}) / (\text{d}/\text{m}_{\text{catal}}) \quad (2.10)$$

Donde:

γ_0 : Actividad inicial

n_0 : Número de moles iniciales de *m*-DNB

X%: Porcentaje de conversión

t: Tiempo en segundos al porcentaje de conversión

d: Número de átomos superficiales

m: masa de catalizador en gramos.

Conversión (X)

$$(\% X) = \frac{n_{m\text{-DNB T}}}{n_{m\text{-DNB A}}} * 100 \quad (2.11)$$

Donde:

$n_{m\text{-DNB T}}$: moles de *m*-dinitrobenceno transformado

$n_{m\text{-DNB A}}$: moles de *m*-dinitrobenceno alimentado

Selectividad (S)

$$(\% S) = \frac{n_{m\text{-NA o } m\text{-PDA}}}{n_{m\text{-DNBT}}} * 100 \quad (2.12)$$

Donde:

$n_{m\text{-NA o } m\text{-PDA}}$: moles de amina aromática formada

$n_{m\text{-DNBT}}$: moles de *m*-dinitrobenceno transformadas.

Rendimiento o porcentaje de producto (Y)

$$(\%)Y = X(\%) * S(\%) * 100 \quad (2.13)$$

Donde:

X: Conversión (%)

S: Selectividad (%)

2.3.5 Estudio Cinético

Para el estudio cinético en todas las reacciones, se utilizó 50 ml de una disolución de *m*-dinitrobenceno en etanol y se siguieron por 7 horas, en todo el tiempo de la reacción se mantuvo una agitación constante de 1000 rpm con el propósito garantizar ausencia de control difusional. Para llevar a cabo el estudio cinético solo una variable se modificó, manteniendo constantes las demás. El efecto de la concentración de *m*-dinitrobenceno se estudió en el rango de 0,025 M a 0,1 M, presión parcial de hidrógeno entre 0,68 Mpa y 0,82 MPa, temperatura de reacción entre 333 K y 463 K y masa de catalizador en el rango de 0,05 g a 0,2 g.

2.4 BIBLIOGRAFÍA

- 1 H. Hoffman, P. Stavatt, T. Costa, C. Moro, E. Benvenuti. Surf. and Interface Anal. 33 (2002) 631.
- 2 B. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Ed. Addison-Wesley Inc. (1967).
3. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
4. E. Barret, L. Joyner, P. Halenda. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
5. P. Webb, O. Clyde, Analitical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics 1997.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.1 Análisis de los resultados obtenidos por difracción de rayos-X (DRX)

Los difractogramas de los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (HT) se muestran en la figura 4. El sistema Pt/SiO₂ presenta un difractograma donde no se observan líneas de difracción correspondientes al soporte, lo cual indica que se trata de especies amorfas. En el catalizador de Pt/Nb₂O₅ se distinguen reflexiones características de un soporte cristalino. Las señales correspondientes a 2θ; 22.5°, 28.5°, 37° y 46° son propios de la niobia TT. No obstante en estos mismos catalizadores se pueden apreciar señales en 2θ = 39,5° y 46°, 66° y 81° que corresponden al platino¹. Teniendo en cuenta el bajo contenido de metal (1%) que se empleó para la impregnación de los soportes y se observan líneas de difracción características del metal sobre los dos soportes, podría suponerse tamaños de partícula superiores a 5 nm.

En la figura 5 se observan los difractogramas de los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ (HT). En el caso del catalizador de platino soportado en titania, se observan las líneas de difracción correspondiente al soporte. La titania, existe en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brokita; el TiO₂ que se usa normalmente como soporte para estudios catalíticos contiene las fases de anatasa y rutilo. Para esta tesis se utilizó Degussa P-25 TiO₂ que contiene aproximadamente 85% de anatasa y 15% de rutilo a la temperatura de calcinación del soporte (673 K). Las señales de difracción indican la presencia de las fases tetraédricas anatasa (2θ = 25,2°, 38,2°, 48,3°, 55°, y 63,1°) y rutilo (2θ = 27,4°, 36°, 41°, 54°, 56° y 69°)². Los resultados concuerdan con los reportados por Montes³ *et al.*, para TiO₂ (P-25), donde la mayor proporción en el pico anatasa respecto al de rutilo, se debe a que en el tratamiento de calcinación a 673 K se favorece la formación de los cristales de anatasa. Las señales del sistema Pt/Al₂O₃ son anchas y difusas. Se observaron picos de difracción a 2θ = 37.8°, 47.3°, 67° características de γ- Al₂O₃⁴.

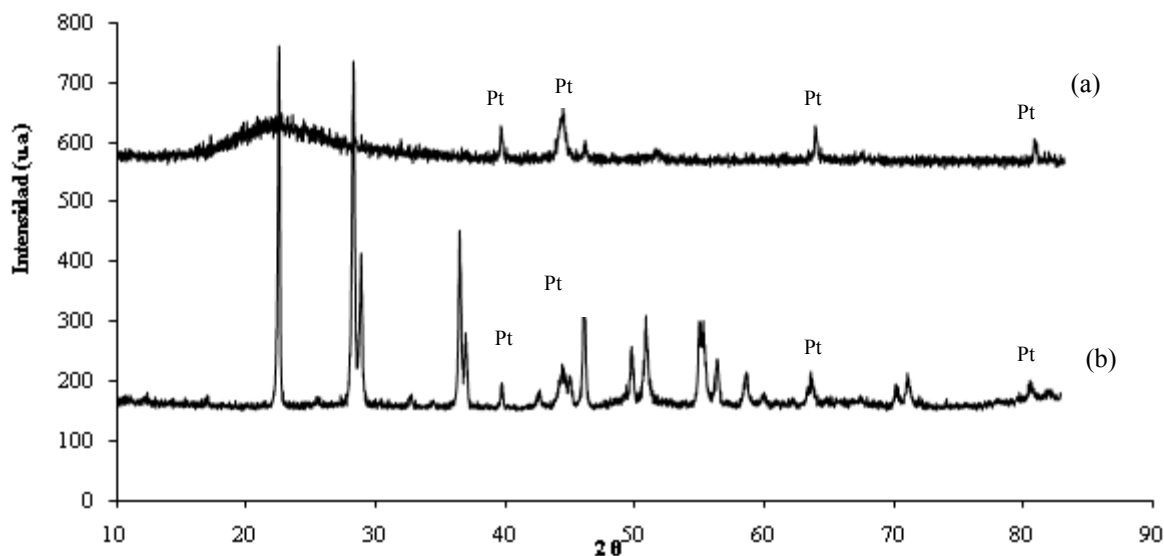


Figura 4. Difractograma de los catalizadores Pt/SiO₂ (a) y Pt/Nb₂O₅ (b) (HT).

En el difractograma del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ se mantienen las reflexiones típicas a γ -Al₂O₃ y adicional a ellas se observan líneas de difracción que pertenecen a TiO₂. La presencia de las reflexiones de la fase anatasa predomina sobre la fase rutilo. Este hecho es lógico si se tiene en cuenta que el catalizador se calcinó a 673 K y a esta temperatura predomina la fase anatasa. También este comportamiento puede suponer que durante las etapas de preparación del soporte mixto, la titanía quedó adsorbida sobre la superficie de la alúmina. Dicha situación también se ha observado en varios reportes de la literatura^{3,4}. En ninguno de estos catalizadores se observaron señales correspondientes al platino, situación que muestra que el metal activo está muy disperso en la superficie de los soportes y no alcanza a ser detectado por esta técnica.

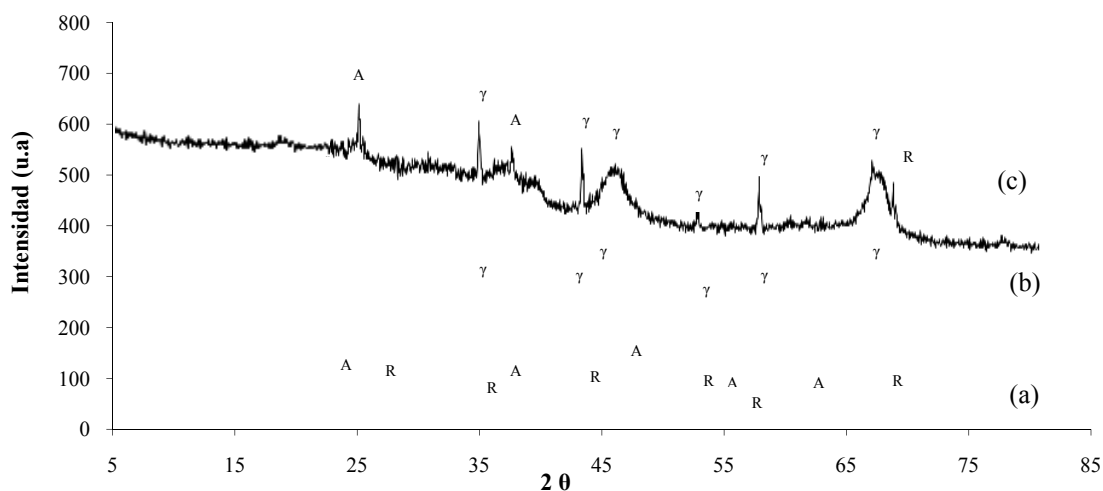


Figura 5. Difractograma de los catalizadores Pt/TiO₂ (a), Pt/Al₂O₃ (b) y Pt/TiO₂-Al₂O₃(c) (HT). R: Rutilo, A: Anatasa.

Los difractogramas de los catalizadores reducidos a baja temperatura (LT=473K) temperatura no mostraron diferencias significativas comparados catalizadores reducidos a alta temperatura (HT=773 K).

3.2 Análisis de los resultados obtenidos por de fisisorción de nitrógeno

La textura superficial de los materiales preparados se estudió mediante adsorción de N₂ a 77 K, determinando el área superficial a partir de los datos de adsorción por aplicación de la ecuación BET. En la tabla 6 se presentan los resultados de área superficial (S_{BET}), volumen total de poro y diámetro de poro de catalizadores de platino soportados, reducidos a alta temperatura (HT) y a baja temperatura (LT). En general no se observó una disminución significativa del área superficial y volumen total de poro en los sistemas reducidos alta temperatura, comparados con los catalizadores que se redujeron a baja temperatura.

El sistema Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) presenta áreas superficiales de 7,4 y 6,8 m²/g respectivamente, siendo las áreas más bajas de todos los catalizadores preparados, con un volumen total de poro de 0,040 y 0,036 cm³/g, respectivamente. El catalizador Pt/SiO₂ (LT-HT) posee áreas superficiales de 225 y 222 m²/g mientras que Pt/TiO₂ (LT-HT) presenta cerca de 53 y 50 m²/g. El área superficial de Pt/Al₂O₃ (LT-HT) es de 188 y 185 m²/g y al adicionarle TiO₂, para preparar el catalizador de soporte mixto Pt/TiO₂-Al₂O₃ (LT-HT), la alúmina no presenta reducción en el área

superficial, sino que muestra un incremento hasta alcanzar 208 y 207 m²/g, respectivamente. Este aumento en el área superficial del soporte mixto TiO₂-Al₂O₃ concuerda con los resultados obtenidos por Li⁵ *et al.*, y Duan⁶ *et al.*, al preparar catalizadores de Ag/TiO₂-Al₂O₃ y soportes mixtos TiO₂-Al₂O₃ donde también observaron un incremento del área superficial de Al₂O₃ al adicionarle TiO₂. Ellos atribuyeron que este aumento en el área superficial puede ser ocasionado por la interacción de Al₂O₃ y las partículas TiO₂. Se cree que el TiO₂, se ubica sobre la superficie de cristalitos de Al₂O₃ y no hay deposición de especies de titanía sobre la superficie interna de la alúmina. Sin embargo, en el caso del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ estudiado en este trabajo, el incremento en el área superficial posiblemente se debe a que partículas de TiO₂, se ubican mayoritariamente en los poros más pequeños de la Al₂O₃, de tal forma que la titanía superficial depositada contribuye a un aumento significativo en el área superficial de la alúmina.

Tabla 6. Resultados de superficie área superficial, tamaño y volumen de poro

Catalizador	S_{BET} (m²g⁻¹)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm³/g)
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	7,4	151	0,040
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	6,8	153	0,036
Pt/SiO ₂ LT	225	78	0,67
Pt/SiO ₂ HT	222	80	0,63
Pt/TiO ₂ LT	53	108	0,41
Pt/TiO ₂ HT	50	110	0,33
Pt/Al ₂ O ₃ LT	188	54	0,45
Pt/Al ₂ O ₃ HT	185	55	0,36
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ LT	208	36	0,33
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ HT	207	37	0,31

Las isothermas resultantes de la caracterización por adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de Pt soportados (HT) se muestran en la figura 6. Las isothermas obtenidas para los sistemas de Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂-Al₂O₃ y Pt/TiO₂ corresponden al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Lo cual indica que son típicas de materiales mesoporosos. El sistema Pt/Nb₂O₅ muestra una isoterma tipo V. Con respecto a la forma de poros de los catalizadores Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂-Al₂O₃ y Pt/TiO₂ según el ciclo de histéresis y con base en la clasificación adoptada por la IUPAC, la geometría corresponde al tipo H2, que caracteriza a estructuras tipo "cuello de botella". Mientras que el sistema Pt/Nb₂O₅ muestra con ciclo de histéresis tipo H4 que corresponde a poros en forma de rendija.

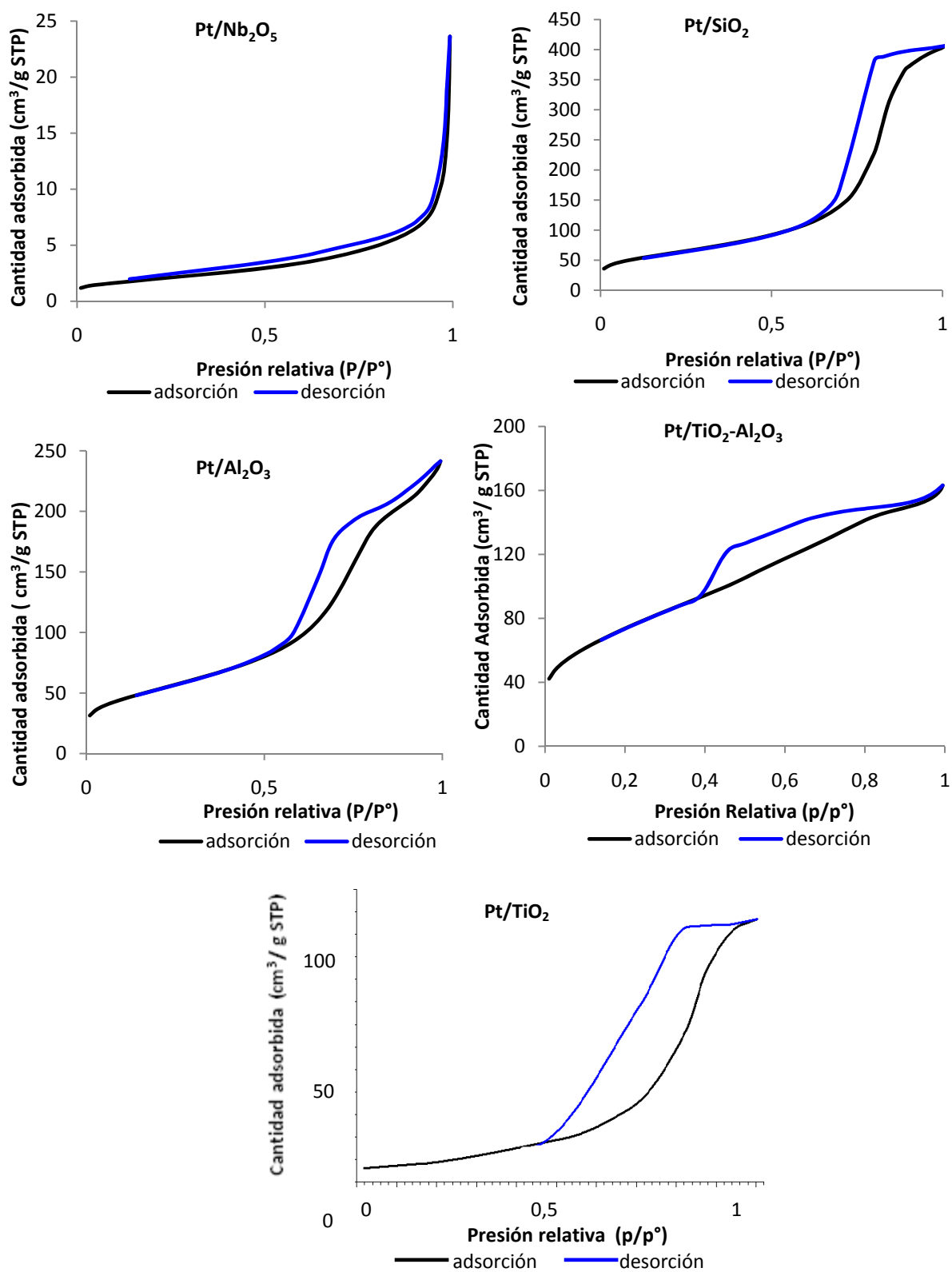


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción para catalizadores de Pt soportado (HT).

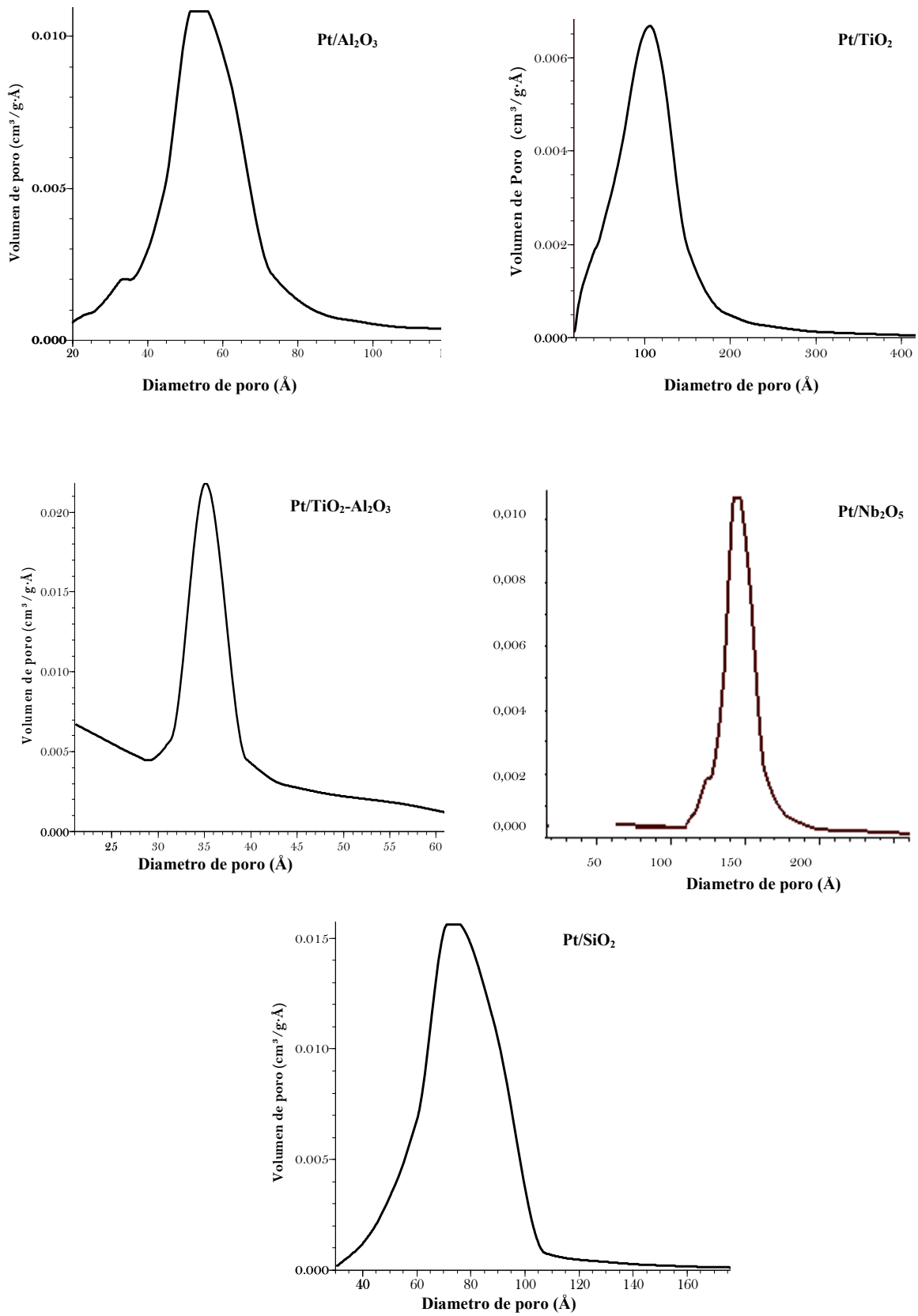


Figura 7. Distribución de tamaño de poro (método BJH) de catalizadores de Pt soportados (HT).

La Figura 7 muestra la distribución por el método BJH de tamaños de poro, para los catalizadores de Pt soportado reducidos a alta temperatura. Las curvas de volumen de poro ($\text{cm}^3/\text{g} \text{ \AA}$) versus diámetro de poro (\AA) presentan una distribución monomodal y bimodal de diámetro de poro.

El catalizador Pt/TiO₂ HT presenta una distribución de poro monomodal con un diámetro un 110 \AA , el sistema Pt/Al₂O₃ HT muestra una distribución de poro bimodal; con diámetros a 35 \AA y en gran mayoría presenta poros de diámetros de poro de 55 \AA . De igual forma el sistema Pt/TiO₂-Al₂O₃ HT posee una distribución de poro bimodal; con diámetros de poro de 37 \AA , pero también hay evidencia de poros menores de 28 \AA . De los anteriores resultados se puede inferir que la adición de titanio sobre alúmina cambia las propiedades texturales de Al₂O₃ y provoca una disminución en el tamaño de poro, situación que se ve reflejada en el aumento del área superficial. Dicho comportamiento indica que durante el proceso de preparación del soporte mixto, el TiO₂ se está enlazando con el Al₂O₃.

En los catalizadores Pt/Nb₂O₅ y Pt/SiO₂ HT se observa una distribución de poro más homogénea comparado con los sistemas anteriormente descritos; el catalizador Pt/Nb₂O₅ presenta un diámetro de poro 151 \AA , siendo este sistema el que mayor diámetro de poro ostenta de todos los catalizadores estudiados, por lo tanto este resultado concuerda con la menor área superficial presentada, mientras que Pt/SiO₂ exhibe poros de 80 \AA de diámetro.

3.3 Análisis de los resultados obtenidos por quimisorción de hidrógeno

En la tabla 7 se presentan los resultados de la relación H/Pt, estimada para los catalizadores de Pt soportados, la cual se determinó por quimisorción de hidrógeno. En la figura 8 se observan las isotermas de los catalizadores reducidos a alta temperatura (HT). Los catalizadores LT presentaron isotermas similares.

Tabla 7. Relación H/Pt para catalizadores de Pt soportado.

Catalizador	H/Pt
Pt/TiO ₂ LT	0,25
Pt/TiO ₂ HT	0,16
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	0,02
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	0,0092
Pt/SiO ₂ LT	0,18
Pt/SiO ₂ HT	0,20
Pt/Al ₂ O ₃ LT	0,76
Pt/Al ₂ O ₃ HT	0.85
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ LT	0,61
Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ HT	0,55

En los catalizadores de Pt soportado en TiO₂ y Nb₂O₅ reducidos al alta temperatura se observó que la relación H/Pt disminuye con el incremento de la temperatura de reducción, este cambio en

la razón H/Pt puede atribuirse principalmente a la decoración del cristal metálico por especies del soporte parcialmente reducido, del tipo TiO_x y Nb_2O_x , a temperaturas cerca de 773 K, este fenómeno se denomina SMSI⁷⁻⁹. Dichas especies tienen alguna movilidad y pueden migrar desde la interfase metal-soporte, produciendo un cubrimiento parcial de la partícula metálica, lo que ocasiona una disminución en la capacidad para quimisorber hidrógeno y por ello la razón H/Pt disminuye. Este comportamiento fue más notable en el caso del sistema $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, ya que presentó la menor relación H/Pt. En el catalizador de soporte mixto $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LT-HT) se presentaron relaciones H/Pt de 0,61 y 0,55 respectivamente. También se observó una disminución de la razón H/Pt, este hecho se debe a que la presencia de TiO_2 sobre Al_2O_3 , lo cual pudo ocasionar que el sistema $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentara el efecto interacción fuerte metal-soporte. Se aclara que la quimisorción de hidrógeno indica esencialmente la cantidad de átomos de Pt expuestos. Por lo tanto los catalizadores que muestran más baja relación H/Pt presentan un efecto de cubrimiento superficial y no un cambio en la dispersión del metal.

En el caso de los sistemas Pt/SiO_2 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se tratan de catalizadores soportados en óxidos no reducibles a temperaturas iguales o menores a 773 K, por lo tanto estos catalizadores no presentan el efecto de recubrimiento del Pt por especies del soporte. El catalizador Pt/SiO_2 (LT-HT), presentó una dispersión de 0,18 y 0,20 respectivamente, valores bajos comparados con el sistema $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LT-HT) que exhibió una dispersión de 0,76 y 0,85. Este comportamiento indica que en el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LT-HT) se obtuvo alta dispersión del platino sobre el soporte y en virtud de ello es de esperarse un tamaño de partícula bajo, mientras que en el catalizador Pt/SiO_2 posiblemente se obtengan diámetros de partícula elevado.

No se incluye en la tabla la estimación de superficie metálica a partir de quimisorción de H_2 , ya que determinarla con esta técnica puede llevar a resultados poco confiables, especialmente en soportes parcialmente reducibles (TiO_2 y Nb_2O_5). En ellos, los catalizadores al ser reducidos en hidrógeno pueden provocar también una reducción parcial del soporte, el que por migración puede cubrir parcialmente los cristallitos metálicos. Si se determinara la superficie metálica por quimisorción se encontrarían valores extremadamente bajos y si se emplean estos datos para hallar tamaño de partícula según la expresión $d = (5 \cdot 10^{14}) / (S_{\text{met}} \cdot \rho)$, donde S_{met} es la superficie metálica y ρ es la densidad del Pt consecuentemente llevara a tamaños elevados de cristal, lo que no concuerda con los valores determinados por TEM. En virtud de esta razón se determinaron los tamaños de cristal y superficie metálica de todos los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión.

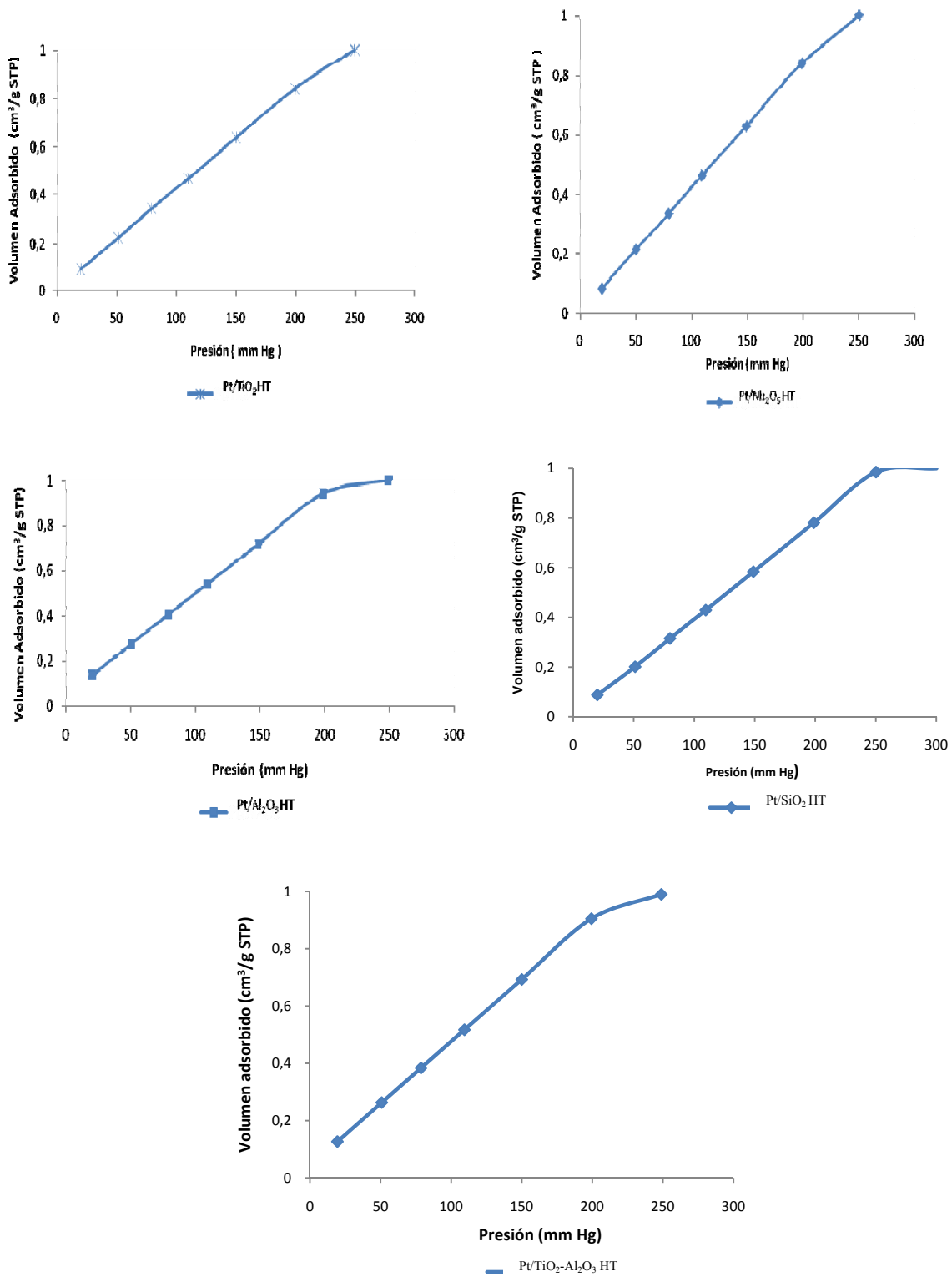


Figura 8. Isothermas de adsorción química para catalizadores de Pt soportado (HT).

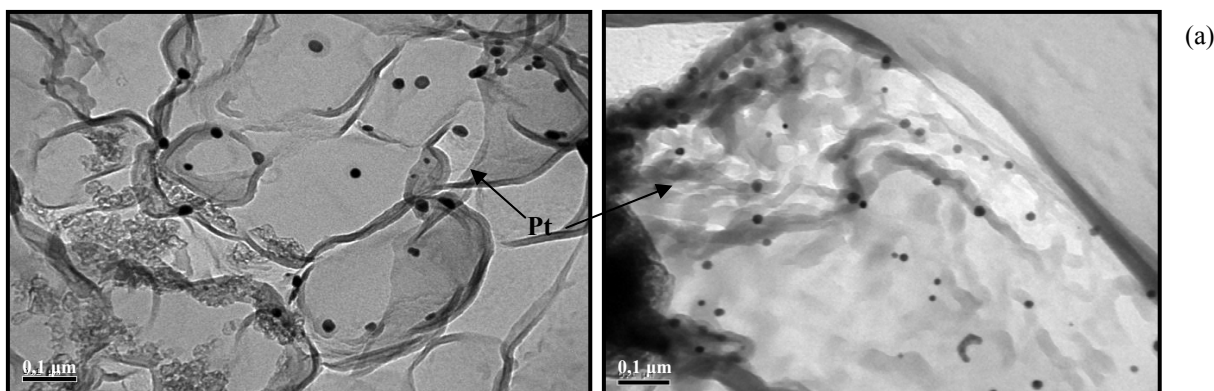
3.4 Análisis de los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la tabla 8 se presentan los resultados de tamaño promedio de partícula y superficie metálica de los catalizadores de Pt soportados, reducidos a baja y alta temperatura. Estos tamaños se determinaron por microscopia electrónica de transmisión. Se observó que no existe diferencia significativa del tamaño de partícula y de la superficie metálica durante el tratamiento de reducción.

Tabla 8. Tamaños de partícula de catalizadores de platino soportado.

CATALIZADOR	Tamaño de partícula (TEM) (nm)	Superficie metálica (m^2/g metal)
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	9,6	4,9
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	9,8	4,8
Pt/SiO ₂ LT	8,1	6,9
Pt/SiO ₂ HT	8,1	6,7
Pt/TiO ₂ LT	3,2	61,3
Pt/TiO ₂ HT	3,3	59,6
Pt/Al ₂ O ₃ LT	1,7	210,5
Pt/Al ₂ O ₃ HT	1,7	209,4
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ LT	1,3	213,0
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ HT	1,3	212,6

En la figura 9(a) se muestran dos micrografías de TEM en campo claro del catalizador Pt/Nb₂O₅. Se observa que las partículas de platino poseen forma esférica y están poco distribuidas sobre el soporte. En la figura 9(b) se presenta la distribución de tamaños de partículas y en ella se revela una distribución heterogénea de tamaños del cristal metálico en el rango de 2 a 22 nm, con un diámetro promedio de partícula de 9,8 nm. Este valor elevado fue debido a la baja área superficial que posee la niobia, dicho comportamiento era esperado, si se tiene en cuenta que a menor área superficial existe la posibilidad que las partículas de platino formen "cluster" o aglomerados. El tamaño promedio de partícula obtenido en este catalizador es el más alto de todos los catalizadores estudiados y concuerda con el menor valor de superficie metálica ($4,8 \text{ m}^2/\text{g}$ metal).



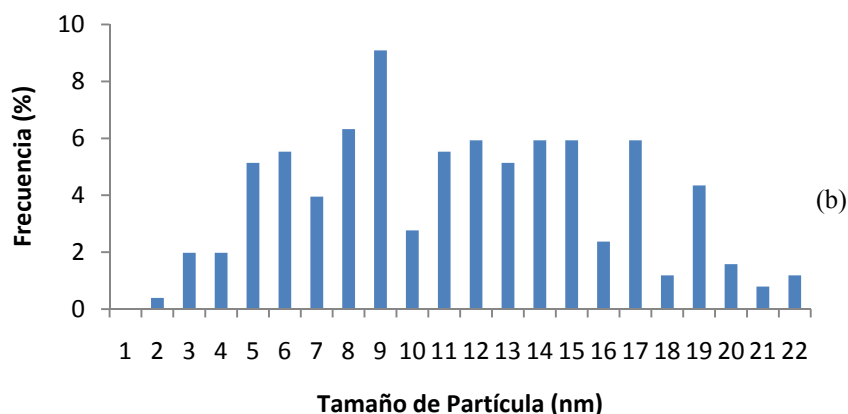


Figura 9. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/Nb₂O₅. (b) distribución de tamaños.

En las micrografías del catalizador Pt/SiO₂ (figura 10a) se observa que las partículas de platino no están adecuadamente distribuidas y dispersas (figura 10a₁) y en algunos casos se observa la formación de aglomerados (figura 10a₂). En la distribución de tamaños se aprecia que las partículas metálicas varían desde 1 nm hasta 16 nm. El diámetro promedio de partícula en este catalizador fue de 8,1 nm. También se observó que hay un gran número de partículas de diámetros menores de 6 nm con un máximo tamaño de cristales de 3 nm, este comportamiento es razonable por la elevada área superficial de la sílice sin embargo, existen ciertas partículas de platino con elevados tamaños de partícula (>9 nm). Este hecho se debe a que la sílice posee un punto isoeléctrico cercano a 2 y si se tiene en cuenta la naturaleza del precursor metálico empleado en la preparación del catalizador, que es el H₂PtCl₆, por lo tanto las especies (PtCl₆)²⁻ provenientes del precursor son de naturaleza aniónica y la superficie del soporte por encima del punto isoeléctrico (> 2) se encuentra cargada negativamente, estas circunstancias hacen que no exista un enlace fuerte entre el metal y el soporte. En la etapa de calcinación puede ocurrir procesos de sinterización del metal, ya que este estado depende fundamentalmente de la naturaleza de la interacción metal-soporte, ejemplo de ello son las fuerzas relativas metal-metal, versus las energías de enlace metal-soporte. Se sabe que metales depositados en óxidos irreducibles (SiO₂), la fuerza de enlace metal-metal es significativamente más grande que la del enlace metal-soporte, conduciendo a una interacción metal-soporte relativamente débil y fácil sinterización térmica. De ahí que se presentaran elevados tamaños de cristal (> 9 nm) en el catalizador Pt/SiO₂.

Los elevados tamaños de partículas obtenidos en los catalizadores de Pt/Nb₂O₅ y Pt/SiO₂, concuerdan con las señales de platino que se observaron en los difractogramas de rayos-X, ya que los tamaños promedios de partículas para estos sistemas superaron los 5 nm. Otro hecho que refuerza estos resultados, son las bajas dispersiones que se obtuvieron por las medidas de quimisorción de hidrógeno, especialmente en el caso de Pt/SiO₂.

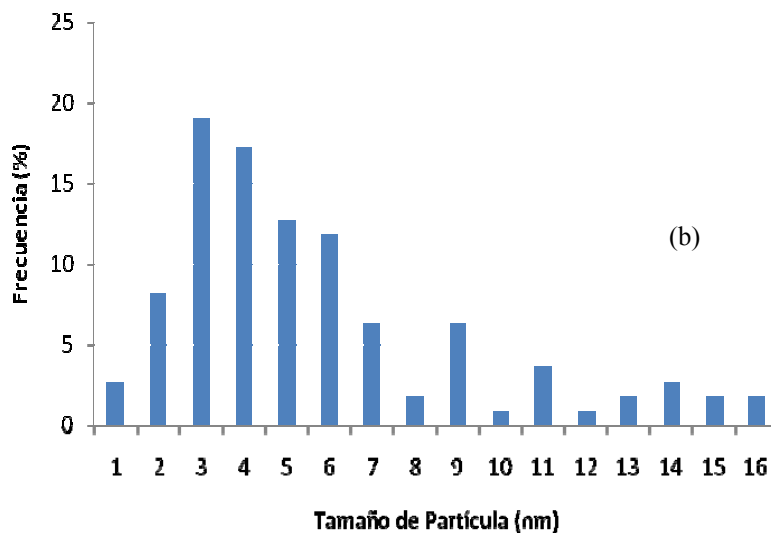
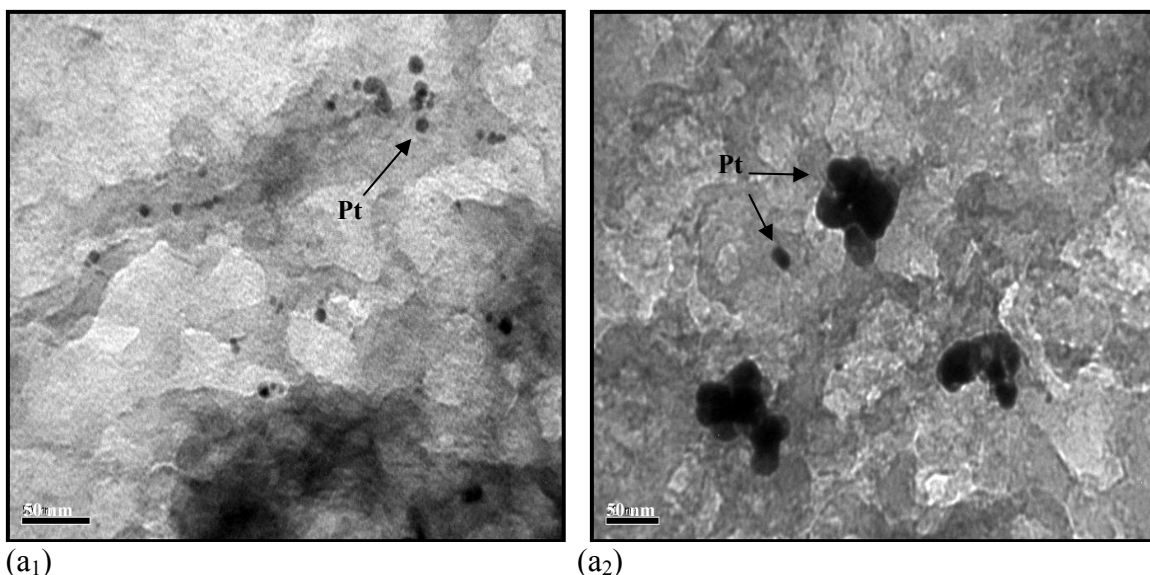


Figura 10. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/SiO₂. (b) Distribución de tamaños.

En la figura 11a se observan dos micrografías representativas del catalizador Pt/TiO₂, tomadas en campo oscuro y en ellas se aprecia una distribución de partículas relativamente alta. La distribución de tamaños obtenida para el catalizador de Pt/TiO₂ fue más homogénea que en los catalizadores de Pt/Nb₂O₅ y Pt/SiO₂. En el sistema Pt/TiO₂ los tamaños varían en el rango de 1 a 6,5 nm, en este caso se observó una distribución bimodal, con dos máximos cercanos a 4 y 5 nm y un diámetro promedio de partícula de 3,3 nm (figura 11b). Este valor fue inferior al tamaño de partícula promedio del catalizador Pt/SiO₂, debido a que la titania como tiene un punto isoelectrico, aproximadamente 5.8, superior al punto isoelectrico de la sílice, existe un mayor rango de pH, donde la superficie esta cargada positivamente, por lo tanto hay menor posibilidad de que el metal se repele con la superficie del soporte y que formen aglomerados.

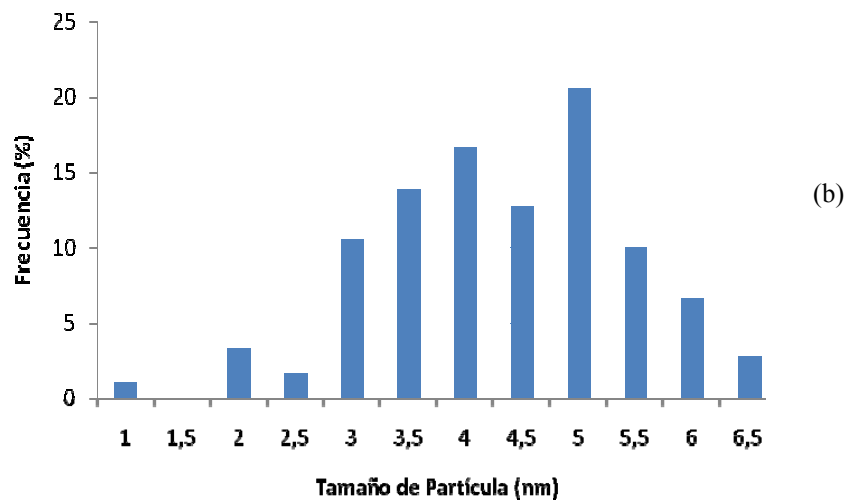
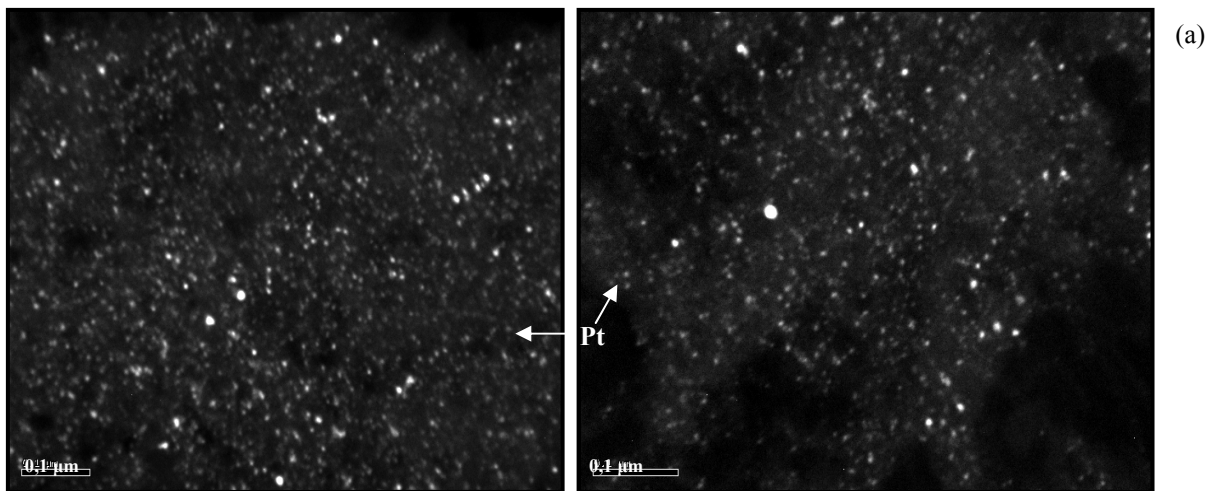


Figura 11. (a) Imagen de campo oscuro de TEM para el catalizador de Pt/TiO₂. (b) Distribución de tamaños.

En la figura 12a se presenta una micrografía representativa tomada en campo claro del catalizador Pt/Al₂O₃, en ella se observa una distribución y dispersión adecuada de las partículas de platino. Las partículas de platino poseen en su mayoría forma esférica. La distribución de tamaño promedio se encuentra en un rango estrecho (1-6,5 nm), similar al presentado por el sistema Pt/TiO₂. La mayor parte de las partículas metálicas se encuentran entre tamaños de 1 a 3,5 nm. El diámetro promedio de partícula para este catalizador fue de 1,7 nm y va acompañado de la alta superficie metálica obtenida (209,4 m²/g metal). Este resultado confirma la dispersión elevada del platino sobre la alúmina y concuerda con los valores de la relación H/Pt obtenidos por quimisorción de hidrógeno indicando un gran número de átomos superficiales metálicos.

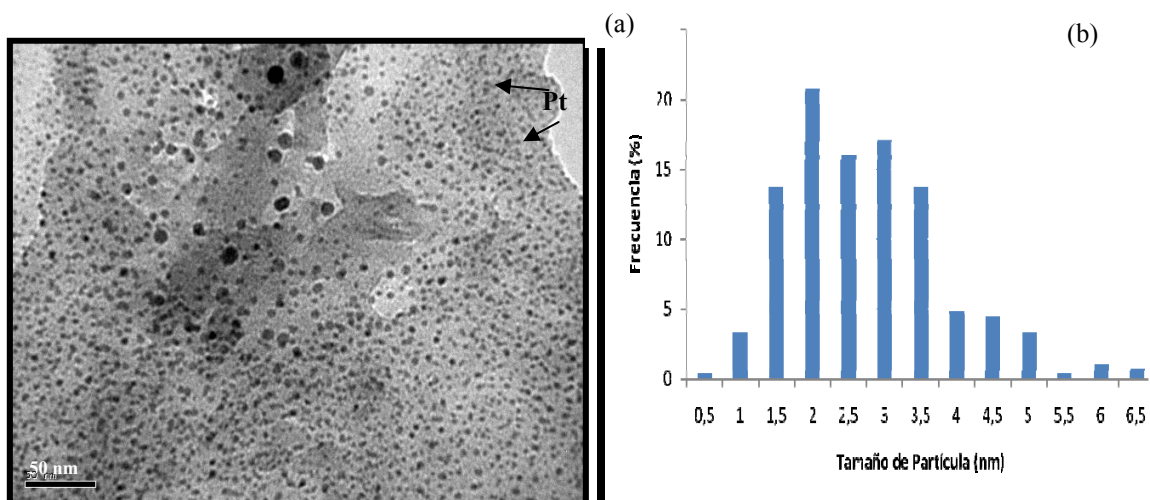
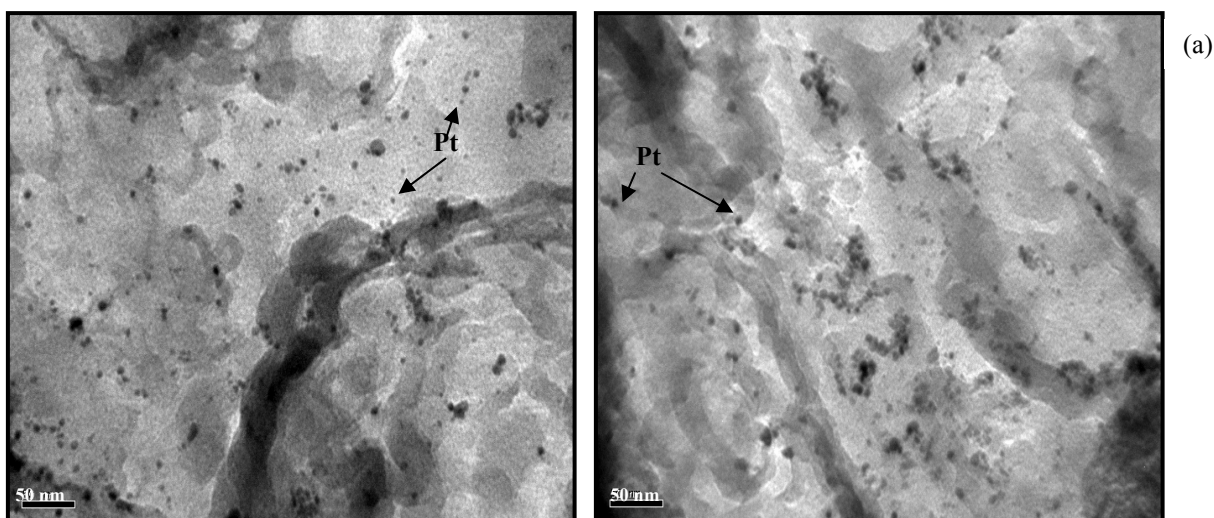


Figura 12. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/Al₂O₃. (b) Distribución de tamaños.

En las micrografías en campo claro del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ se pueden observar las partículas de platino (Figura 13a). Se observa que el platino no presenta formación de aglomerados, sino que al contrario, se aprecia una adecuada dispersión del metal. La distribución de tamaños de partícula en este sistema es estrecha, tipo *gaussiano* bimodal; dos máximos en 2 y 3 nm (figura 13b). En el rango de 1-4 nm se concentra la mayoría de tamaños de partícula. El diámetro promediado del cristal para el catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ es de 1,3 nm. Este tamaño es el menor de todos los catalizadores preparados, incluso es inferior al tamaño de partícula obtenido en el catalizador Pt/Al₂O₃. El bajo tamaño de partícula metálica obtenido en el catalizador de soporte mixto, es contribución de la elevada área superficial (207 m²/g) del soporte obtenido en las medidas de fisisorción de N₂ y concuerdan con los resultados de superficie metálica determinados (212 m²/g metal). De lo anterior se puede inferir que el método de anclaje, empleado para la preparación del soporte mixto TiO₂-Al₂O₃ es adecuado para obtener elevadas áreas superficiales, situación que lleva a obtener altas distribuciones y dispersiones de la fase activa.



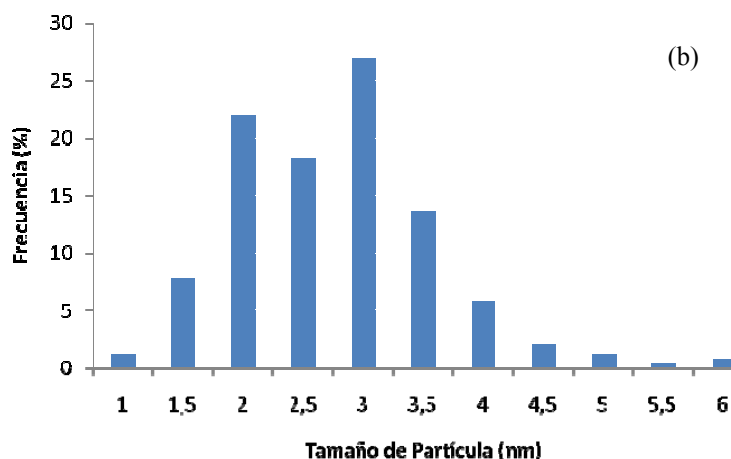


Figura 13. (a) Imagen de campo claro de TEM para el catalizador de Pt/TiO₂-Al₂O₃. (b) Distribución de tamaños.

Los resultados del tamaño de partícula obtenidos en los catalizadores de Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ son bajos y están de acuerdo con el análisis por difracción de rayos-X, donde no se observaron señales correspondientes al platino, esta situación confirma la adecuada dispersión de la fase metálica lograda durante las etapas de preparación de los catalizadores. También se observó que una relación H/Pt alta presenta consecuentemente una elevada superficie metálica por gramo de metal, como es el caso de los sistemas Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃

3.5 Análisis por temperatura programada de reducción de hidrógeno (TPR-H₂)

El comportamiento de la reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores de platino se presenta en las figuras 14 y 15, en un intervalo de temperatura entre 300 y 900K. Los perfiles correspondientes de reducción, muestran diferencias muy significativas en la reducibilidad de las partículas de platino en los distintos catalizadores. En todos los sistemas se observan picos de reducción de especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y).

El perfil del catalizador Pt/Nb₂O₅ presenta dos picos de reducción, cuyo consumo de hidrógeno es muy leve cercano a 400 y 650 K, el primero se atribuye tentativamente a la presencia de un complejo superficial de oxiclорoplato¹⁰ y el segundo pico a 650 K se relaciona con la reducción parcial del soporte¹¹. Las especies reducidas (Nb₂O_x) probablemente son responsables por los cambios en las propiedades catalíticas y quimisorbtivas de los catalizadores después de la reducción a altas temperaturas¹²⁻¹⁴. El sistema Pt/SiO₂ manifiesta un pico agudo a 500 K, correspondiente a especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y) y no se observa ninguna señal de reducción del soporte. La temperatura a la cual se manifiesta el pico correspondiente a las especies PtO_xCl_y en el catalizador Pt/Nb₂O₅ es menor que en el sistema Pt/SiO₂. Este hecho se atribuye a que la niobia como es un soporte reducible a 773 K posiblemente facilita la reducción de estas especies a diferencia de cuando se trata de soportes inertes.

Otro aspecto a tener en cuenta en los sistemas Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ fue el elevado tamaño de partícula y la baja dispersión que presentaron, los cuales se determinaron por TEM y medidas de

quimisorción de H₂ respectivamente. Este hecho pudo incidir en las bajas señales de consumo de H₂ por las especies presentes en estos catalizadores.

La muestra de Pt/TiO₂ presentó tres picos de consumo de H₂ con máximos a 350, 560 y 640 K. El pico de consumo de hidrógeno alrededor de 350 K corresponde al complejo superficial de oxiclouroplatino, el pico a 560 K fue asociado a la reducción de cristalitos de PtO_x superficial a platino metálico¹⁵ y el pico alrededor a 640 K puede atribuirse a la reducción de oxígeno superficial de TiO₂¹⁶⁻¹⁸. Esos resultados sugieren que la presencia de Pt facilita la reducción de especies de oxígeno sobre la superficie de TiO₂. Un efecto similar de metales nobles (Au, Pt, Rh y Pd) fue bien conocido sobre CeO₂¹⁹.

Es bien conocido que el dióxido de titanio se reduce parcialmente a especies TiO_{2-x} por hidrógeno a altas temperaturas (por encima de 673 K), de acuerdo a la siguiente ecuación²⁰:



El proceso se promueve por la presencia de cristalitos de metal dispersos y se cree que alcanzan a originar el efecto SMSI²¹.

En el caso del catalizador de Pt/Al₂O₃, el complejo de oxiclouroplatino se reduce a 460 K²². También se observa una zona de consumo de hidrógeno cerca 523 K, el cual puede ser asignado a la reducción de PtO₂ a PtO^{23,24}. A 640 K aparece otro pico el cual es característico de la reducción de especies PtO a Pt⁰^{23,24}.

Un comportamiento similar se ha observado en investigaciones realizadas por Reyes²³ *et al.* y Arteaga²⁴ *et al.* Quienes prepararon catalizadores de Pt/Al₂O₃ utilizando como precursor H₂PtCl₆. Una posible asignación de estos picos podría basarse en la reducción del complejo de Pt en dos etapas (Pt⁴⁺ → Pt²⁺ → Pt⁰), donde el pico a 523 K corresponde a la reducción de Pt⁴⁺ a Pt²⁺ y el segundo (640 K) se asigna a la reducción de Pt²⁺ a Pt⁰. Sin embargo, la gran diferencia en los consumos de H₂ observados en el perfil de TPR es que el área del primer pico (523 K) es significativamente mayor que la del segundo (640 K) por lo tanto no es válida esta asignación, debido a que se requiere una equivalencia en los consumos de H₂ en ambas etapas de reducción. Luego, se sugiere que el primer pico se debe a la reducción de una parte de especies PtO₂ directamente a Pt⁰ y que el segundo pico corresponde a la reducción de especies de Pt²⁺ estabilizadas por la alúmina (Pt²⁺-Al₂O₃) a Pt⁰²³⁻²⁶.

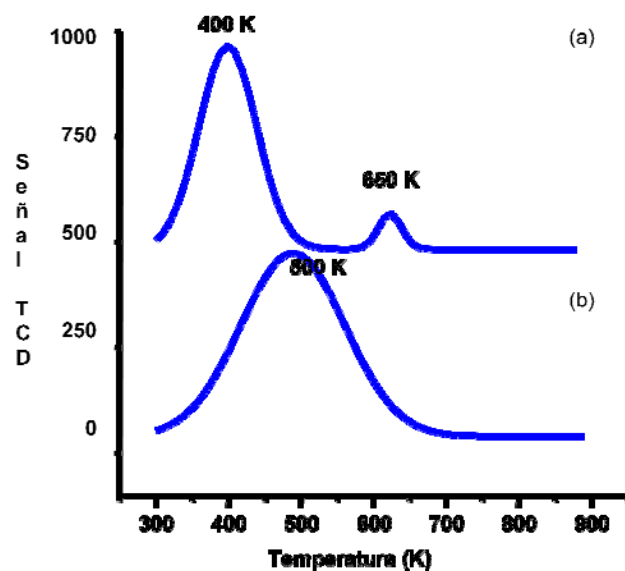


Figura 14. Perfiles de TPR-H₂ para catalizadores de Pt/Nb₂O₅ (a) y Pt/SiO₂ (b)

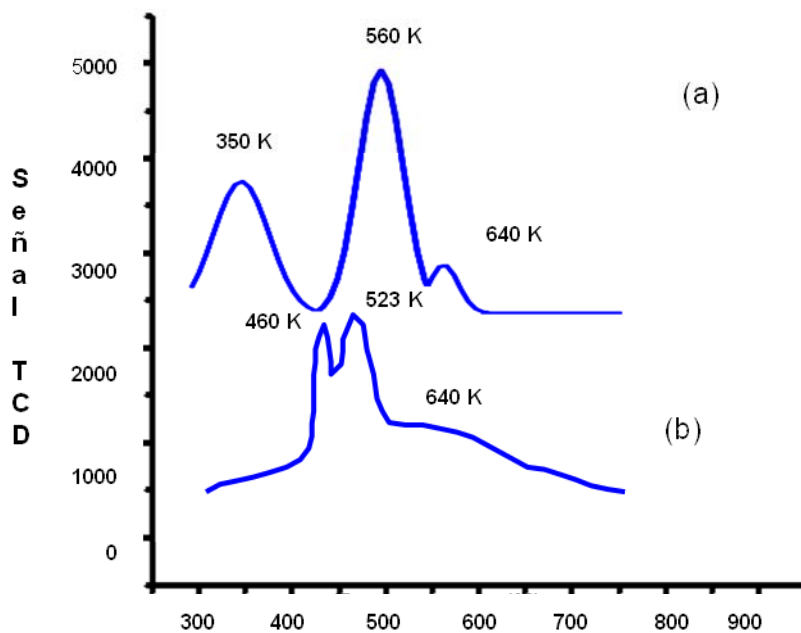


Figura 15. Perfiles de TPR-H₂ para catalizadores de Pt/TiO₂ (a) y Pt/Al₂O₃ (b).

En el sistema Pt/TiO₂-Al₂O₃, el complejo de oxiclouroplatino se reduce a 460 K²². También se observa pico pequeño cerca 550 K, el cual puede ser asignado a la reducción de PtO₂ a PtO^{23,24}. A 650 K aparece una señal característica de la reducción de especies PtO a Pt⁰^{23,24}. También se observa un pico de consumo de hidrógeno cerca a 680 K, que corresponde a la reducción de titanía (figura 16).

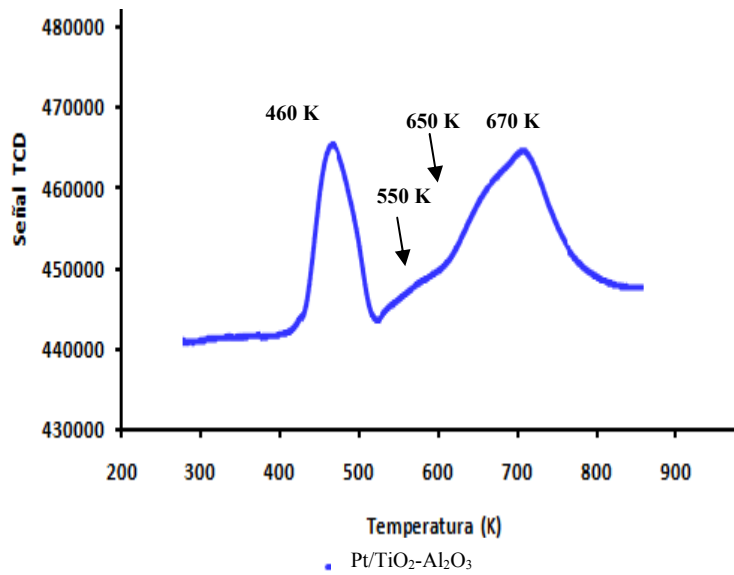


Figura 16. Perfiles de TPR-H₂ para catalizadores de Pt/TiO₂-Al₂O₃.

Adicionalmente, se puede destacar que en los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃, si bien existen complejos oxiclорados de platino, también exhiben especies de óxido de platino, la presencia de estas últimas puede atribuirse a la dispersión elevada y distribución de tamaños de partícula estrecha, que facilitan una mayor eliminación de cloro en las etapas de calcinación y reducción y a la vez provocan la formación de especies de óxido de platino que posteriormente se transforman en platino metálico durante el proceso de reducción. Adicionalmente, los estudios de TPR-H₂ permiten concluir que el platino en estos catalizadores está esencialmente reducido en las condiciones de tratamiento del catalizador (773 K).

Las especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y) pueden formarse durante el secado y calcinación, debido a que iones de cloro residual permanecen sobre la superficie del soporte después de la síntesis del catalizador especialmente catalizadores preparados por impregnación húmeda con solución de H₂PtCl₆²². La presencia de estas especies también han sido observadas en investigaciones reportadas por Hwang²⁷ *et al.*, quienes reportaron que estas especies se reducen en el rango entre 400 y 573 K.

3.6 Análisis de resultados obtenidos por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃)

La acidez superficial de los catalizadores de platino soportado se evaluó por adsorción de NH₃, de la forma como se indicó en el capítulo 2. En la tabla 9 se resume la acidez total (sitios débiles y fuertes), expresada como moléculas de NH₃ adsorbido por gramo de sólido. Cuantitativamente la mayor cantidad de sitios ácidos la presentó el catalizador Pt/SiO₂ con 7,2 x 10¹⁹ moléculas/g de sólido, seguido de Pt/Al₂O₃ con 6,8 x 10¹⁹ moléculas/g. La menor acidez total la presentó el catalizador de soporte mixto Pt/Nb₂O₅ con tan solo 3,2 x 10¹⁹ moléculas/g, en este caso la adición de titania a la alúmina hace que disminuya la acidez de la alúmina. Esto puede ser porque la interacción de las dos fases ocasiona que disminuyan los H tipo Brønsted y Lewis.

Tabla 9. Acidez superficial de los catalizadores de Pt reducidos a alta temperatura

CATALIZADOR	Moléculas NH ₃ adsorbidas/g x 10 ¹⁹
Pt/SiO ₂	7,2
Pt/Nb ₂ O ₅	3,2
Pt/TiO ₂	5,4
Pt/Al ₂ O ₃	6,8
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,3

En las figuras 17 y 18 se presentan los perfiles de desorción de los catalizadores. La posición de la temperatura máxima de cada curva es un indicio cualitativo de la fuerza de acidez relativa del sitio particular. De acuerdo con Berteu²⁸ los sitios que desorben el amoníaco a temperaturas superiores a 673K se consideran sitios ácidos fuertes, los sitios de fuerza intermedia desorben amoníaco entre 473 K y 673 K y los sitios débiles desorben el amoníaco a temperaturas inferiores a 473 K.

Considerando los perfiles de desorción de NH₃ de los catalizadores de platino en la figura 16, se puede observar que para Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ presentan dos máximos de desorción; el primero a 380 K que corresponde a un tipo de acidez débil, y otro de mayor intensidad a 500 K en el caso de Pt/Nb₂O₅ y en el caso de Pt/SiO₂, el segundo pico se aprecia a 610 K. Estos últimos picos corresponden a una acidez intermedia.

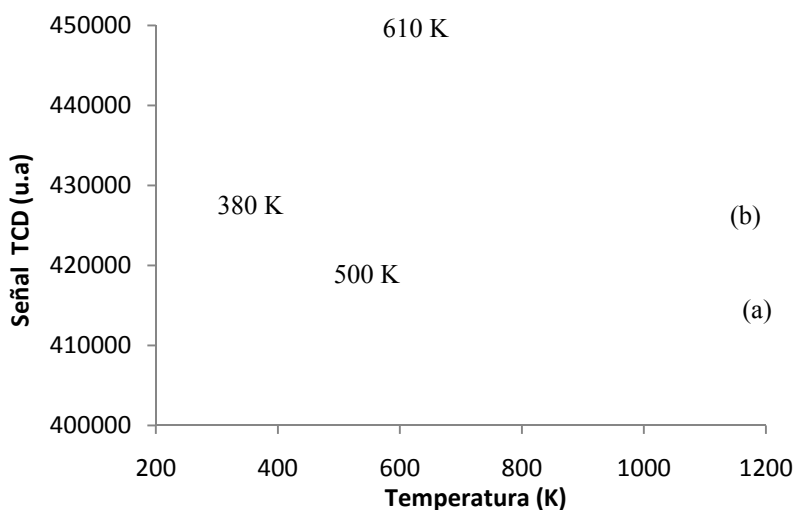


Figura 17. Perfiles de TPD-NH₃ para catalizadores de Pt/Nb₂O₅ (a) y Pt/SiO₂ (b).

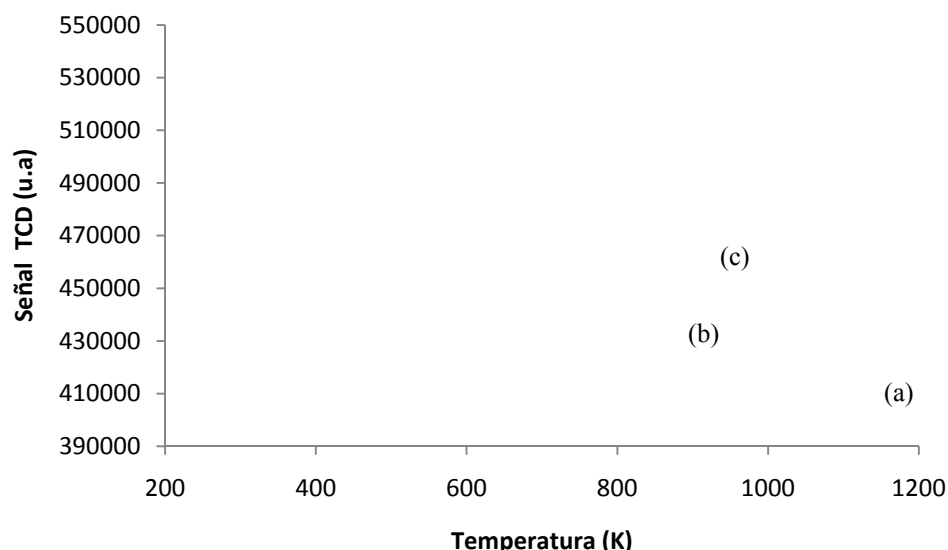


Figura 18. Perfiles de TPD-NH₃ para catalizadores de Pt/TiO₂ (a), Pt/TiO₂-Al₂O₃ (b) y Pt/Al₂O₃ (c).

En los perfiles de termodesorción de amoníaco de los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ se observa un comportamiento similar, que pertenece al tipo de acidez intermedia (figura 18). La intensidad de las señales de desorción siguen este orden; Pt/Al₂O₃ > Pt/TiO₂-Al₂O₃ > Pt/TiO₂. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que aproximadamente la mayoría de los sitios en los soportes corresponden a sitios de fuerza ácida intermedia.

3.7 Análisis de resultados de caracterización del catalizador (5%) Pt/TiO₂

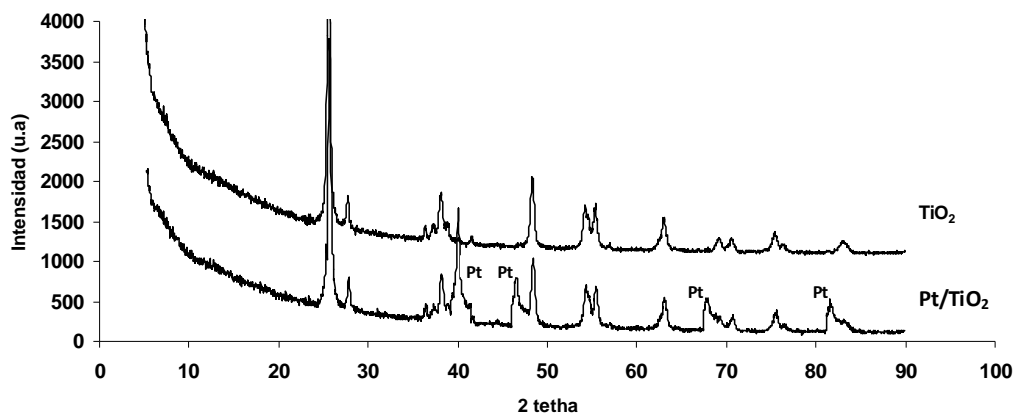


Figura 19. Difractograma de para el catalizador de platino soportado (5%) Pt/TiO₂ y TiO₂ (P-25).

En la figura 19 se muestra un difractograma del soporte (TiO₂-P-25) y se compara con el difractograma del catalizador (5%) Pt/TiO₂. En el caso de la titania (P-25)²⁹, se observan las líneas de difracción, que indican las presencia de las fases tetraédricas correspondientes a anatasa y rutilo respectivamente, las mismas observadas en el catalizador Pt/TiO₂ al 5% en donde además se encuentran señales a correspondientes a platino en 2θ=40°, 46°, 67.3° y 81.1° una situación

similar se encontró por Hoang³⁰ *et al.*, al preparar catalizadores de platino soportado en alúmina y zirconia para la dehidrociclización de *n*-octano, los resultados concuerdan con las señales de Pt observadas en el sistema Pt/TiO₂ al 5%.

Tabla 10. Resultados de área superficial, relación H/Pt y tamaño de partícula para el catalizador 5% Pt/TiO₂.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	H/Pt	Tamaño de partícula (nm)
(5%) Pt/TiO ₂	60.2	0.11	6,5 nm

Los resultados de caracterización de adsorción de nitrógeno a 77 K y la relación H/Pt, así como el tamaño de partícula (TEM) se muestran en la tabla 10. El catalizador de Pt/TiO₂ al 5% presentó un área superficial de 60 m²g⁻¹, muy similar a la reportada por Kalamaras³¹ *et al.*, donde reportaron para catalizadores de Pt/TiO₂ al 1% un área superficial de 59 m²g⁻¹. Situación que indica que la impregnación con diferentes concentraciones del metal no afecta de manera notable el área superficial de los catalizadores.

La relación superficial (H/Pt) del catalizador Pt/TiO₂ al 5% fue 0.11, relativamente baja, se atribuye este resultado a una cobertura parcial de la superficie metálica por especies de TiO_{2-x} generadas en el tratamiento de reducción a alta temperatura (773 K), indicando la presencia del efecto interacción fuerte metal-soporte (SMSI).

La figura 20 muestra el perfil de reducción del catalizador Pt/TiO₂ al 5%. Se observaron cuatro picos; uno a 340 K el cual puede estar relacionado con especies de platino oxiclorado procedentes del precursor (H₂PtCl₆) que no fue eliminado en el proceso de calcinación y reducción, un pico de elevada intensidad a 440 K correspondiente a reducción de especies PtO_x, un pico mediano a 580 K debido a la reducción de PtO a Pt⁰, y una última protuberancia a 670 K que podría ser atribuida a la reducción parcial del soporte³².

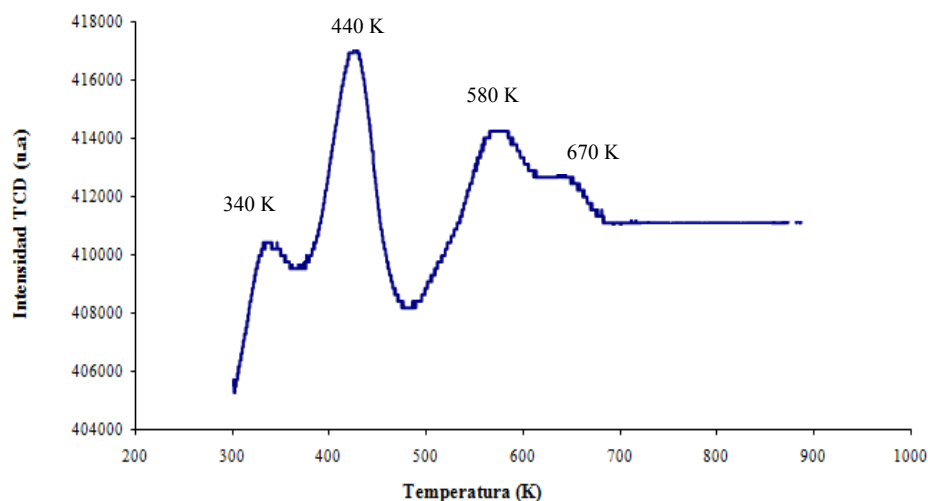


Figura 20. Perfil de TPR-H₂ del catalizador (5 %) Pt/TiO₂.

3.8 BIBLIOGRAFÍA

- 1 D. Hoang, S. Farrage, J. Radnik, M. Pohl, M. Schneider, H. Lieske, A. Martin. *Appl. Catal.* 333 (2007) 67.
- 2 V. Rodríguez, R. Zanella, G. Angel, R. Gomez. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 93.
- 3 F. Montes, P. Getton, W. Vong, A. Sermon. *Journal of sol-gel Revision Science and Techonology.* 8 (1997) 131.
- 4 J. Choi, J. Kim, K. Sang, T. Gyu. *Powder Technology.* 181 (2008) 83.
- 5 J. Li, Y. Zhu, R. Ke, J. Hao *Appl. Catal. B: Environmental* 80 (2008) 202.
- 6 A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wana, D. Zhang, W. Huang, H. Chung. *Catal. Today.* 140 (2009) 187.
- 7 P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 59.
- 8 P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro. *J. Mol. Catal.* 179 (2002) 293.
- 9 G. Borda, H. Rojas, J. Murcia, J. L. G. Fierro, P. Reyes, M. Oportus. *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2007) 369.
- 10 G. Pajonk. *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 157.
- 11 A. Donato, D. Aranda, D. Ramos, F. Passos, M. Schmal. *Catal. Today.* 28 (1996) 19.
- 12 D. Aranda, F. Noronha, M. Schmal, F. Passos. *Appl. Catal.* 100 (1993) 77.
- 13 D. Aranda, F. Noronha, M. Schmal F. Passos. *Catal. Today.* 16 (1993) 397.
- 14 F. Noronha, R. Frety, M. Primet, M. Schmal, *Appl. Catal.* 78 (1991) 125.
- 15 G. Schatz, A. Weidinger, *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*, Wiley, New York, 1996.
- 16 N. Resende, J. Eon, M. Schmal, *J. Catal.* 183 (1999) 6.
- 17 W. Epling, P. Cheekatamarla, A. Lane. *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 61.
- 18 R. Pérez, A. Gómez, J. Arenas, S. Rojas, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, G. Díaz, *Catal. Today.* 107(2005) 149.
- 19 A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. De Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1311.
- 20 L. Wang, M. Sakurai, H. Kameyama. *J. Hazard Matt.* 167 (2009) 399.
- 21 P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis D. Kondarides, S. Boghosian, S. Tauster *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- 22 H. Lieske, G. Lie, H. Spindler, J. Volter, *J. Catal.* 81 (1983) 17.
- 23 P. Reyes, M. Oportus, G. Pechi, R. Frety, B. Moraweck. *Catal. Lett.* 37 (1996) 193.
- 24 G. Arteaga, A. Medina, O. Colina, D. Rodríguez, F. Domínguez, J. Sánchez. *Ciencia.* 16 (2008). 354.
- 25 J. Huerta, J. Tarazona. *Tesis de Maestría* (2002) 65.
- 26 F. Domínguez, J. Sánchez, G. Arteaga, E. Choren. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 319.
- 27 C. Hwang, C. Yeh. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 295.
- 28 P. Berteau, B. Delmon *B. Catal. Today.* 5 (1989) 121.
- 29 M. Inarivelo, R. Corriu, D. Leclerc, P. Mutin, A. Vioux. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1665.
- 30 C. Hoang, O. Zegaoui. *Appl. Catal. A:* 164 (1997) 91.
- 31 A. Kalamaras, M. Christos, M. Angelos. *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- 32 L. Wang, M. Sakurai, H. Kameyama. *J. Hazard Matt.* 167 (2009) 399.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA Y ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE *m*-DINITROBENCENO

En este capítulo se presenta una explicación del sistema de reacción empleado en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. También se realiza una correlación entre los resultados de caracterización y los estudios catalíticos para cada sistema (Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/Nb₂O₅ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ al 1%). De igual manera, se entregan los resultados del estudio cinético de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, empleando un catalizador (5%) Pt/TiO₂. Se estudian como variables: efecto de la presión parcial de hidrógeno, concentración de *m*-DNB, temperatura de reacción y masa de catalizador. Finalmente se plantea un posible mecanismo de reacción.

4.1 Selección del reactor y fenómenos de transporte

Las reacciones de hidrogenación catalítica son un ejemplo de la síntesis y fabricación de sustancias de alto valor agregado, generalmente con el uso de catalizadores soportados¹ y el uso de reactores apropiados a las condiciones de reacción toda vez que las variables operacionales y características del reactor empleado pueden afectar la reacción. Entre las variables operacionales de las reacciones de hidrogenación se cuentan la presión de hidrógeno, concentración inicial de reactivo y temperatura. La actividad y rendimiento dependen de estos parámetros.

Diferentes publicaciones dan importancia del tipo de reactores utilizados para llevar a cabo reacciones de hidrogenación¹⁻⁶. Las variables y atributos del reactor empleado pueden afectar la reacción; de acuerdo con Forni⁷; la isothermicidad, limitaciones de transporte, forma de muestreo para el análisis de datos, dificultad de construcción y costo operacional son variables a tener en cuenta. La isothermicidad tiene que ver con los gradientes de calor dentro del lecho catalítico y junto con las limitaciones de transporte, (transferencia de masa y calor entre las fases reaccionantes) son factores que afectan la velocidad de reacción. La toma de muestras depende del tipo de reactor empleado.

En la evaluación experimental de catalizadores, además de los reactores PFR (reactor de flujo), los reactores tipo STR (reactor de tanque agitado) son muy utilizados⁸ tanto en investigación básica como en muchos procesos industriales de química fina⁹. La producción en serie se lleva a cabo en equipos tipo estándar que pueden adaptarse de acuerdo con una reacción en particular. Las limitaciones de transporte de masa y de calor pueden superarse con una alta velocidad de agitación pues hacen que incrementen la transferencia de masas desde la fase gaseosa a la fase líquida y desde esta a la superficie del catalizador y tamaño de partícula adecuado, generalmente pequeño que permite minimizar efectos difusionales; existen algunos criterios como el de Weisz-Prater¹⁰ y el ensayo de Madon Boudart¹¹ que permiten evaluar la incidencia de estos fenómenos.

El ensayo de Madon Boudart¹¹, asegura la presencia ó ausencia de fenómenos de transporte de masas usando catalizadores soportados. Este ensayo se basa en el hecho que en ausencia de todas las limitaciones de transporte la velocidad de reacción es proporcional al número de sitios activos. En reacciones de catalizadores soportados esta prueba requiere al menos de la preparación de dos catalizadores con un alto grado de variación de concentración de los átomos

superficiales metálicos. Si la reacción es insensible a la estructura, la densidad de los sitios activos deberá ser proporcional al número de átomos superficiales metálicos. Si es sensible a la estructura entonces la dispersión metálica deberá mantenerse constante ó similar dentro de todos los catalizadores. En ausencia de limitaciones de transporte una grafica de \ln de actividad vs \ln de concentración de átomos superficiales deberá tener una línea recta con pendiente igual a la unidad.

Otro criterio importante también usado, para verificar la ausencia de fenómenos de transporte es el de Weiz Prater¹⁰. La ventaja de este criterio es que usa valores que pueden ser directamente medidos ó calculados, este parámetro es un número dimensional que representa la relación de la velocidad de reacción a la velocidad de difusión interna. Se puede entonces afirmar que el acercamiento a la cinética deberá contemplar aspectos de transferencia de masa, que si bien han sido ya estudiados sirven como base para estudiar sistemas que aun no han sido investigados.

4.2 Reactor tipo batch

El reactor batch clásico es un vaso de mezcla perfecta en el cual los reactivos son convertidos a productos durante el curso del un ciclo por lotes. Todas las variables cambian dinámicamente con el tiempo. Los reactivos son cargados dentro del vaso. El calor y/o catalizador se adiciona para iniciar la reacción. Las concentraciones de los reactivos disminuye y las concentraciones de los productos disminuyen con el tiempo.

Características especiales del impacto del control del reactor por lotes:

1. El proceso es intrínsecamente variable con el tiempo. No hay estado de equilibrio. Este parámetro del proceso causa cambio con el tiempo, lo que significa que los parámetros de control pueden cambiar por el tiempo.
2. Los modelos rigurosos no lineales se usan en análisis de reactores por lotes debido a los cambios de parámetros en el proceso. Los reactores continuos operan alrededor de algún nivel del estado estacionario, así los modelos lineales son algunas veces adecuados para establecer el control de ajustes constantes.
3. Seleccionar la mejor trayectoria de tiempo-temperatura es el reto de optimización dinámica con limitaciones. Existen rigurosos criterios de programación no lineal para este problema, pero también hay muchos más métodos simples y prácticos que pueden ser empleados¹².

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE EVALUACIÓN CATALÍTICA

En la figuras 21 y 22 se muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo de reacción durante la hidrogenación del *m*-dinitrobenceno a 343K y 0,82 MPa para los sistemas de platino en los diferentes soportes, reducidos a baja temperatura y alta temperatura. Todos los catalizadores exhibieron una tendencia similar; la conversión aumenta progresivamente a medida que transcurre el tiempo de reacción, tanto para series LT como HT.

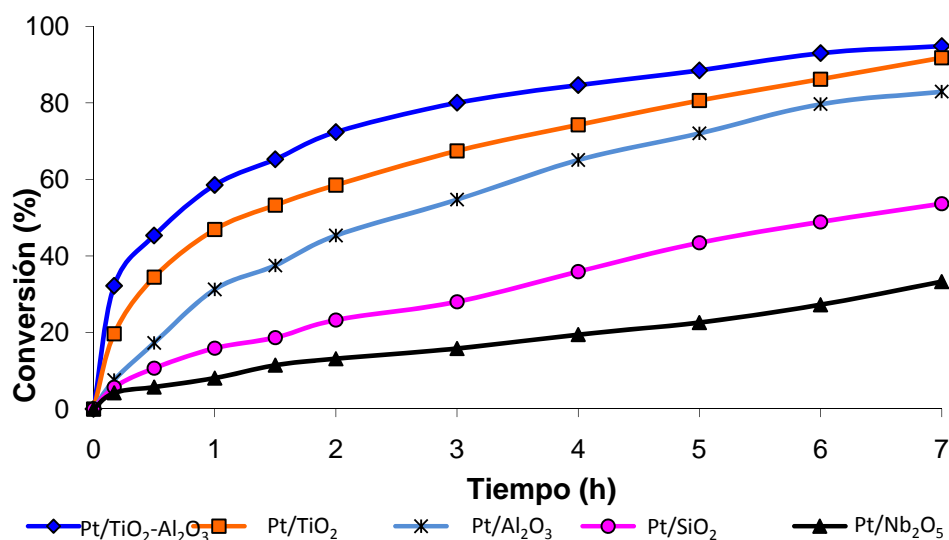


Figura 21. Nivel de conversión vs tiempo en la hidrogenación de *m*-dinitrobenzono a 343 K y 0,82 MPa con catalizadores de platino reducidos a baja temperatura.

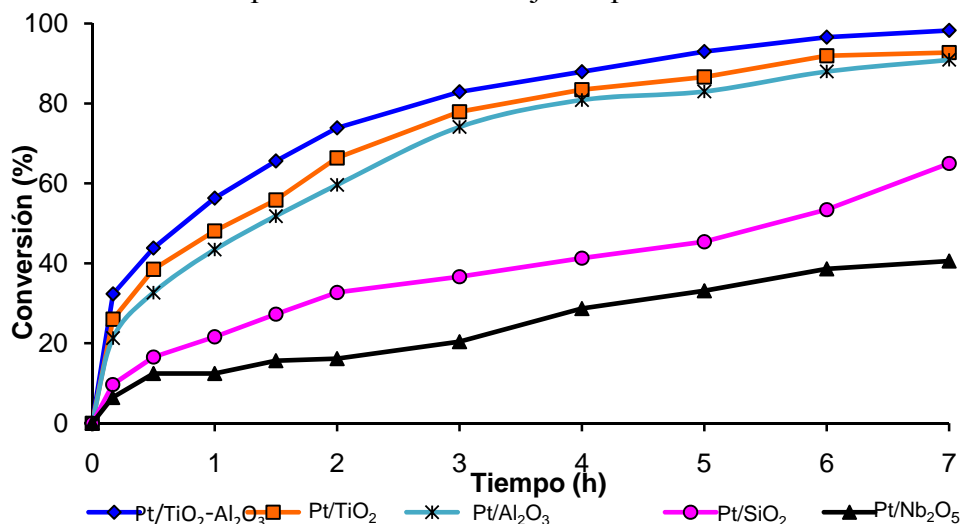


Figura 22. Nivel de conversión vs tiempo en la hidrogenación de *m*-dinitrobenzono a 343 K y 0,82 MPa con catalizadores de platino reducidos a alta temperatura.

En la tabla 11 se presentan los resultados del nivel de conversión a 1 h de reacción para los catalizadores de platino soportado (LT-HT). Se observó que los sistemas Pt/TiO₂-Al₂O₃ (LT-HT) exhibieron los mayores niveles de conversión de *m*-dinitrobenzono con 55,5 y 58,6 % respectivamente, seguido de los sistemas de Pt/TiO₂ (LT-HT) con 46,9 y 48,1 % y los catalizadores Pt/Al₂O₃ (LT-HT), mientras que los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) exhibieron niveles de conversión inferiores, siendo los sistemas Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) los que menor conversión presentaron de todos los catalizadores estudiados en la reacción *m*-dinitrobenzono, con tan solo 8,0 y 12,5 % respectivamente a 1 h de reacción.

En la tabla 11 se presentan los resultados del nivel de conversión a 1 h de reacción para los catalizadores de platino soportado (LT-HT). Se observó que los sistemas Pt/TiO₂-Al₂O₃ (LT-HT) exhibieron los mayores niveles de conversión de *m*-dinitrobenceno con 55,5 y 58,6 % respectivamente, seguido de los sistemas de Pt/TiO₂ (LT-HT) con 46,9 y 48,1 % y los catalizadores Pt/Al₂O₃ (LT-HT), mientras que los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) exhibieron niveles de conversión inferiores, siendo los sistemas Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) los que menor conversión presentaron de todos los catalizadores estudiados en la reacción *m*-dinitrobenceno, con tan solo 8,0 y 12,5 % respectivamente a 1 h de reacción.

Tabla 11. Conversión de *m*-dinitrobenceno a 1 h de reacción, actividad inicial y TOF al 10% de conversión para catalizadores de Pt soportado.

Catalizador	X (%) t= 1h	Actividad inicial ($\mu\text{mol/s.g cat}$)	TOF (s ⁻¹)
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ LT	55,5	9,92	2,73
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ HT	58,6	13,9	3,05
Pt/TiO ₂ LT	46,9	6,94	2,15
Pt/TiO ₂ HT	48,1	9,92	2,54
Pt/Al ₂ O ₃ LT	31,2	1,74	0,22
Pt/Al ₂ O ₃ HT	43,4	5,57	0,72
Pt/SiO ₂ LT	14,5	4,34	0,96
Pt/SiO ₂ HT	17,5	8,17	1,91
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	8,0	0,50	0,09
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	12,5	4,63	0,44

X: Conversión (%)

Los resultados de actividad inicial se expresaron en micromoles convertidos por segundo por gramo de catalizador y la actividad por sitio o TOF en s⁻¹ a un nivel de conversión del 10% de conversión, resultados obtenidos a partir de los valores de conversión vs tiempo que presentaron los catalizadores estudiados en la hidrogenación del *m*-dinitrobenceno. A partir de estos resultados se aprecia que en los catalizadores de Pt reducidos a baja temperatura, tanto la actividad inicial como el TOF son menores que los que fueron reducidos a alta temperatura.

De los sistemas reducidos a alta temperatura, el que mayor actividad inicial presenta es el catalizador de soporte mixto Pt/TiO₂-Al₂O₃ con 13,9 ($\mu\text{mol/s.g cat}$), seguido del sistema Pt/TiO₂ con 9,92 ($\mu\text{mol/s.g cat}$) y Pt/Al₂O₃ con 8,17 ($\mu\text{mol/s.g cat}$). Este resultado los convierte en catalizadores que poseen sitios muy activos para la reacción de hidrogenación de grupos nitro. Un factor que pudo influir en los resultados de actividad inicial es el tamaño de partícula, el cual fue determinado por TEM, se observa que los catalizadores que presentaron mayor actividad fueron los que exhibieron tamaños de partículas pequeños y altas dispersiones metálicas, generando bastante número de sitios expuestos a las moléculas de *m*-dinitrobenceno e hidrógeno atómico. En último lugar se encuentran Pt/SiO₂ con 5,57 ($\mu\text{mol/s.g cat}$) y Pt/Nb₂O₅ con 4,63 ($\mu\text{mol/s.g cat}$). Estos catalizadores poseen tamaños de partículas superiores a 5 nm y formaron agregados

metálicos, indicando la presencia de menor número de sitios activos, calculados por la relación H/Me (Hidrogeno/metal).

Los resultados de TOF siguen el mismo comportamiento de conversión y actividad inicial. Los catalizadores presentan valores de TOF en el siguiente orden: Pt/TiO₂-Al₂O₃ > Pt/TiO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂ > Pt/Nb₂O₅. Se observan que el TOF disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula, es decir probablemente puede tratarse de reacciones sensibles a la estructura.

En la tabla 12 se presentan los resultados de rendimiento o porcentaje de producto a 1, 3 y 5 h de reacción para los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ (LT-HT). Se expresa el producto obtenido en términos de rendimiento o porcentaje de producto por tratarse de reacciones consecutivas. Para este caso los productos de reacción obtenidos fueron *m*-nitroanilina (*m*-NA) y *m*-feniléndiamina (*m*-PDA), esto indica que inicialmente se produjo una hidrogenación parcial y posteriormente una hidrogenación total de los grupos nitro en la molécula de *m*-dinitrobenzeno.

Tabla 12. Rendimiento de *m*-nitroanilina y *m*-feniléndiamina a 1, 3 y 5 h de reacción sobre catalizadores de Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ (LT-HT).

Catalizador	Y (%) t=1 h		Y (%) t=3 h		Y (%) t=5 h	
	<i>m</i> -NA	<i>m</i> -PDA	<i>m</i> -NA	<i>m</i> -PDA	<i>m</i> -NA	<i>m</i> -PDA
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ LT	55,5	0	72,7	7,2	67,2	21,2
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ HT	49,5	7,0	54,7	28,3	26,4	66,6
Pt/TiO ₂ LT	46,9	0	65,7	4,6	73,6	7,0
Pt/TiO ₂ HT	43,0	5,0	59,2	18,7	47,1	39,5
Pt/Al ₂ O ₃ LT	31,2	0	54,7	2,7	67,6	4,6
Pt/Al ₂ O ₃ HT	43,4	0	68,2	3,4	65,6	16,4

De estos resultados se puede apreciar para todos los catalizadores, que a 1 h de reacción el rendimiento hacia *m*-nitroanilina fue mayor que el rendimiento de *m*-feniléndiamina y solamente los catalizadores Pt/TiO₂/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ HT manifiesta una leve producción de *m*-PDA; a medida que transcurre el tiempo (3 h) la formación de *m*-nitroanilina sigue aumentando hasta 5 h de reacción en donde el rendimiento de *m*-nitroanilina disminuye, esto se debe a que la *m*-NA se consume para producir *m*-feniléndiamina.

Los sistemas reducidos a alta temperatura presentan los mayores niveles de rendimiento de la amina aromática a 7 horas de reacción (Figura 23); Pt/TiO₂-Al₂O₃ con 87,2 %, seguido de Pt/TiO₂ con 56 % y Pt/Al₂O₃ con 35,7 % de *m*-feniléndiamina. En estos catalizadores se observa que la hidrogenación de compuestos polinitroaromáticos es una reacción consecutiva. Primero hay formación de *m*-nitroanilina como consecuencia de la reducción del primer grupo -NO₂ a -NH₂ y posteriormente ocurre la hidrogenación del otro grupo -NO₂ para así obtener *m*-feniléndiamina.

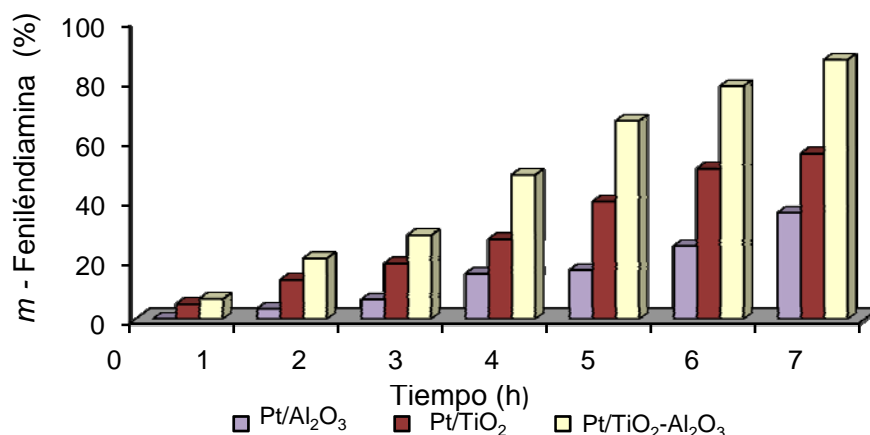


Figura 23. Porcentaje de *m*-feniléndiamina a 7 h de reacción en catalizadores de Pt E soportado-serie HT. Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃ (LT-HT), el rendimiento de la amina aromática tiene cierta dependencia del nivel de conversión de *m*-dinitrobenceno, ya que estos sistemas presentaron los mayores niveles de conversión y lograron efectuar la hidrogenación total de los grupos nitro y formar *m*-feniléndiamina. Este hecho, puede estar relacionado con la presencia de especies de Pt reducidas ya que en estos catalizadores se observaron estas especies con el uso de la técnica TPR-H₂, como se aprecian en las figuras 15 y 16.

Otro factor que pudo incidir en la formación de la amina aromática fue la elevada dispersión y distribución de las partículas de Pt sobre la superficie de TiO₂-Al₂O₃ y Al₂O₃, con tamaños de partícula de 1,3 nm y 1,7 nm respectivamente, este hecho fue favorecido por la elevada área superficial de los soportes. Un estudio que reafirma la influencia del tamaño de partícula en la hidrogenación de nitrocompuestos, lo realizó Shimizu¹³ *et al.*, ellos encontraron que nanopartículas de oro sobre γ -Al₂O₃ con tamaños de 2,5 nm presentaron elevada quimioselectividad para la reducción del grupo nitro del nitroestireno. Un comportamiento similar se observó con nanopartículas de oro para la hidrogenación selectiva de 4-nitroestireno¹⁴ y para la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno en fase gas¹⁵, donde se obtienen elevadas actividades con partículas menores de 5 nm.

En el sistema Pt/TiO₂ HT, se obtuvieron tamaños promedios de partícula mayores (3,2 nm) respecto de los catalizadores Pt/TiO₂-Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃, con resultados de conversión y rendimiento hacia *m*-feniléndiamina similares a los catalizadores mencionados, probablemente debido a la creación de sitios metal-Ti en la interfase metal-soporte y a la existencia de una moderada decoración de las partículas de Pt por especies del soporte parcialmente reducidas (TiO_x), las cuales se generaron en la activación del catalizador a 773 K. La presencia de este fenómeno contribuye favorablemente a la reducción de compuestos nitroaromáticos, como se ha demostrado en varios estudios realizados por Corma^{14,16} *et al.*, al emplear catalizadores de Au/TiO₂ en la hidrogenación de 3-nitroestireno y nitrobenzono. Ellos también demostraron que la decoración del metal activo (Pt, Ru y Ni) por especies del soporte parcialmente reducidas (TiO_x), resultó en una producción elevada de la amina aromática correspondiente. Un comportamiento diferente es encontrado por Yingxin¹⁷ *et al.*, quienes utilizaron un catalizador Ni/TiO₂ para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno y encontraron que la formación de *m*-feniléndiamina se afectó desfavorablemente por las especies TiO_x que se generaron en la

reducción parcial del TiO₂, explicaron este comportamiento indicando que las especies de TiO_x bloquearon la superficie activa del níquel, generando un bajo rendimiento de la amina aromática.

La conversión de *m*-DNB y el rendimiento de *m*-PDA, también fue afectado por las características acido-base del soporte. Los resultados de acidez total, determinada por TPD-NH₃ indicados en la tabla 9, mostraron que los catalizadores Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂ presentaron una acidez total intermedia, comparados con los otros sistemas (Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅) con un mejor desempeño del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃, los resultados de actividad y rendimiento de *m*-feniléndiamina presentados en las Tabla 11 y 12 así lo indican. En un estudio realizado por Shimizu¹³ *et al.*, se afirma que soportes de carácter básico fuerte y soportes de carácter acido fuerte presenta baja actividad en la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos, ellos sugieren que en la superficie del soporte son necesarios tanto sitios ácidos como básicos para este tipo de reacciones.

En los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (LT-HT) el único producto de reacción que se detectó fue *m*-nitroanilina (*m*-NA), indicando que se reduce solamente un grupo nitro de la molécula de *m*-DNB. La selectividad hacia *m*-nitroanilina en estos dos sistemas fue del 99,9%. Este comportamiento se observó durante todo el transcurso de la reacción (tabla 13).

Tabla 13. Selectividad hacia *m*-nitroanilina a 1h de reacción sobre catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (LT-HT).

Catalizador	Selectividad (%) <i>m</i> -NA
Pt/SiO ₂ LT	99,9
Pt/SiO ₂ HT	99,9
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	99,9
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	99,9

En los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Nb₂O₅ (LT-HT), la formación de un único producto (*m*-nitroanilina) puede explicarse por varias razones, primero, porque para estos sistemas no se evidenció la presencia de especies PtO_x reducidas, únicamente se observaron especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y), de acuerdo a los perfiles obtenidos en los análisis de TPR-H₂, (Fig 14), indicando que estas especies no son activas para la reacción de formación de la amina aromática, lo anterior puede atribuirse a que estos sistemas catalíticos presentaron elevados tamaños de partículas, como se indicó en la tabla 8 (tamaños superiores a 5 nm) y evitan la formación de *m*-feniléndiamina. Es decir es probable un efecto de tipo estérico, además que debe considerarse que el segundo grupo nitro se encuentra en posición meta, que lo hace más difícil de reducir en sistemas con tamaño de partícula mayor de 5 nm. Sin embargo, en un estudio de hidrogenación de *m*-hidrogenación reportado por Cardenas¹⁸ *et al.*, encontraron que la formación de *m*-NA se favoreció con partículas de Au < 5 nm. Este comportamiento lo asociaron con una modificación del carácter electrónico de las nanopartículas de Au que influyen sobre el mecanismo de adsorción/activación del *m*-DNB.

El catalizador Pt/SiO₂ presentó la mayor acidez total de todos los catalizadores estudiados y los resultados de conversión de *m*-DNB fueron bajos. Este comportamiento está acorde con reportes que muestran que el empleo de soportes de carácter ácido relativamente fuerte (SiO₂) exhiben bajas actividades en la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos¹⁹

En la figura 24 se observa un ejemplo del comportamiento de la evolución del reactivo (*m*-DNB), intermediario (*m*-NA) y producto final (*m*-PDA) en el caso del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ (HT) durante el transcurso de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenzeno. Puede apreciarse que la concentración de *m*-dinitrobenzeno disminuye con el tiempo de reacción, mientras la concentración de *m*-nitroanilina aumenta hasta alcanzar una concentración máxima (aprox 0,062 M) y posteriormente disminuye, mientras que la concentración de *m*-feniléndiamina se incrementa continuamente. A bajos tiempos de reacción con el uso del catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ (HT), la concentración calculada de *m*-nitroanilina es elevada, de ahí que haya una mayor producción de *m*-feniléndiamina a un tiempo de reacción muy corto (1 h). Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de especies PtO_x reducidas, bajo tamaño de partícula y acidez intermedia del soporte mixto. Para los catalizadores Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ (LT-HT) el comportamiento es similar.

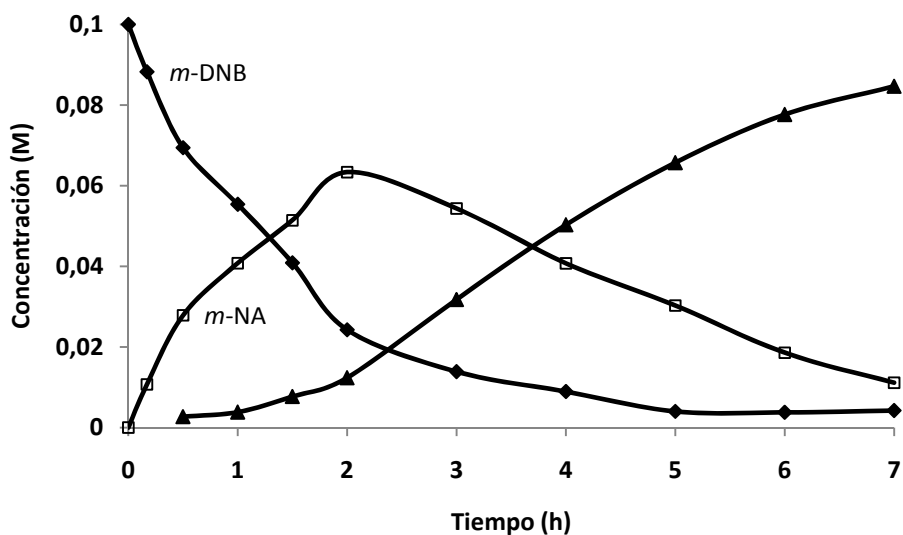


Figura 24. Concentraciones de reactivos y productos en la reacción con el catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ (HT).

En la figura 25 se observa el comportamiento de las concentraciones de reactivo y producto a través del tiempo en el catalizador Pt/SiO₂ (HT), donde se apreció que la concentración de *m*-nitroanilina creció continuamente a medida que transcurre la reacción, llegando hasta 0,065 M, no se observó decaimiento de su concentración y no se detectó la formación de la amina aromática. En el catalizador Pt/Nb₂O₅ se presentó una situación similar, con características similares de presencia de elevadas tamaños de partícula y ausencia de PtO_x. En cuanto a acidez parece confirmarse la necesidad de sistemas con acidez intermedia.

Pt/SiO ₂ HT	7,3 x10 ⁻⁴	-
Pt/Nb ₂ O ₅ LT	3,0 x10 ⁻⁴	-
Pt/Nb ₂ O ₅ HT	5,0 x10 ⁻⁴	-

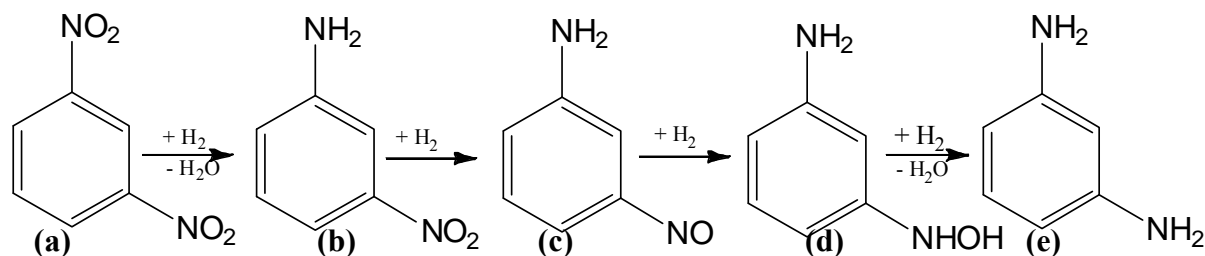
Las constantes de velocidad de la primera etapa de reducción de *m*-DNB (k_1) en todos los catalizadores reducidos a 773 K son mayores a las k_1 de los catalizadores que se redujeron a 473 K. En la serie HT, las k_1 presentan el siguiente orden; Pt/TiO₂-Al₂O₃ > Pt/TiO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂ > Pt/Nb₂O₅. Este orden coincide con la tendencia presentada respecto del tamaño de partícula, acidez del catalizador y presencia de especies PtO_x reducidas, ya que a medida que disminuye el tamaño promedio de partícula aumenta la constante de velocidad. Con catalizadores de acidez intermedia y con especies PtO_x reducidas se obtienen elevadas k_1 .

En los catalizadores Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ que fueron los que formaron *m*-feniléndiamina, se observó que las constantes de velocidad de la segunda etapa de reducción (k_2) de *m*-DNB son menores que las constantes de velocidad de primera etapa (k_1), por lo tanto la etapa limitante de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno es el paso del intermediario *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina.

Este resultado, está de acuerdo a lo reportado en la literatura para compuestos nitroaromáticos que contienen dos o más grupos nitro, la velocidad de reducción de uno de los grupos nitro es generalmente mucho más rápida que la velocidad de reducción de los grupos nitro remanentes; en la mayoría de los casos, la velocidad de la reducción subsiguiente es más lenta^{20,21}.

4.3.1 Posible ruta de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno

Como se indicó en algunos de los catalizadores de platino (1%) estudiados, la hidrogenación de compuestos polinitroaromáticos es una reacción consecutiva. Para todos, primero hay formación de *m*-nitroanilina y posteriormente ocurre la hidrogenación del otro grupo -NO₂ para obtener *m*-feniléndiamina. Se demostró por el cálculo de las constantes de velocidad que la reducción del primer grupo nitro de *m*-dinitrobenceno es una etapa rápida y directa (sin intermediarios) en cambio en la etapa de hidrogenación de *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina se presentaron algunos intermediarios. Para comprobar esto se realizó la reacción de hidrogenación de *m*-nitroanilina, bajo las mismas condiciones de reacción del *m*-dinitrobenceno (0.1M, 0.82 MPa, 343 K y 1000 rpm) con el uso de un catalizador representativo (Pt/TiO₂ HT). Se observó que además de *m*-feniléndiamina, hay formación de trazas de otros dos productos (*m*-nitrosoaminobenceno y *m*-hidroxilaminobenceno). Estos dos intermediarios fueron identificados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo de investigación se propone una posible ruta de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno con los catalizadores estudiados (Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂-Al₂O₃) mediante una serie de reacciones consecutivas, que coincide con un estudio reportado en la literatura¹⁷, donde el primer grupo nitro del *m*-dinitrobenceno se reduce y forma *m*-nitroanilina, luego esta se hidrogena y forma *m*-nitrosoaminobenceno, el cual posteriormente se transforma a *m*-hidroxilaminobenceno. Estos productos intermediarios, actúan sobre sitios activos del catalizador y luego se desorben como el producto final (*m*-feniléndiamina). Se asume que la adsorción del intermediario nitroso e hidroxilamina aromática es muy rápida, ya que no alcanzan a ser detectados en la mezcla de la reacción cuando se parte de *m*-dinitrobenceno (figura 27).



(a) *m*-dinitrobenzenceno (b) *m*-nitroanilina (c) *m*-nitrosoaminobenceno (d) *m*-hidroxilaminobenceno (e) *m*-feniléndiamina

Figura 27. Posible ruta de hidrogenación de *m*-dinitrobenzenceno para la formación de *m*-feniléndiamina.

Por último, no se detectaron compuestos de condensación entre los intermediarios nitroso y las moléculas de hidroxilamina aromática para producir compuestos azo o azoxiaromático, como sucede en algunas reacciones de hidrogenación de nitroaromáticos^{22,23}. De igual manera no se observaron altas concentraciones de hidroxilamina aromática, la cual se caracteriza por ser explosiva²².

4.3.2 Posible mecanismo de reacción

Un posible mecanismo se plantea teniendo en cuenta lo reportado en la literatura respecto de la reducción de grupos nitro¹³. Se ha establecido un mecanismo cooperativo entre los átomos del metal y los sitios ácido-base del soporte. Se plantea un mecanismo de interacción entre el catalizador metálico soportado y el compuesto nitroaromático; a manera de ejemplo para el sistema catalítico Pt/Al₂O₃ (figura 28), en donde la alúmina es un soporte bifuncional ácido-base, que por efecto del disolvente el grupo nitro del *m*-dinitrobenzenceno se polariza, este grupo se acerca a la superficie del soporte, en presencia de hidrógeno molecular, ese H₂ se disocia en la interfase metal-soporte produciendo un átomo de H^{δ-} sobre el átomo del metal (Pt) y un H^{δ+}, esta última especie llega a ser un protón estabilizado sobre el átomo de oxígeno (base de Lewis) cerca del sitio ácido Lewis, esta interacción catalizador-*m*-DNB produce *m*-nitroanilina. Posteriormente la *m*-nitroanilina se orienta de tal forma que permita la reducción de su grupo nitro, está nuevamente se aproxima a la superficie del catalizador y mediante una hidrogenación del grupo nitro se produce nitrosoaminobenzenceno, este compuesto rápidamente se desorbe y nuevamente se adsorbe sobre el catalizador para formar *m*-hidroxilaminobenzenceno, el cual se reduce por acción de las especies electrofilicas (H^{δ+}) sobre el soporte y las especies nucleofilicas (H^{δ-}) sobre el átomo del metal y se transfieren al grupo nitro para producir la amina aromática. La amina aromática se desorbe al medio y quedando libre el sitio del catalizador para hidrogenar otra molécula de *m*-dinitrobenzenceno.

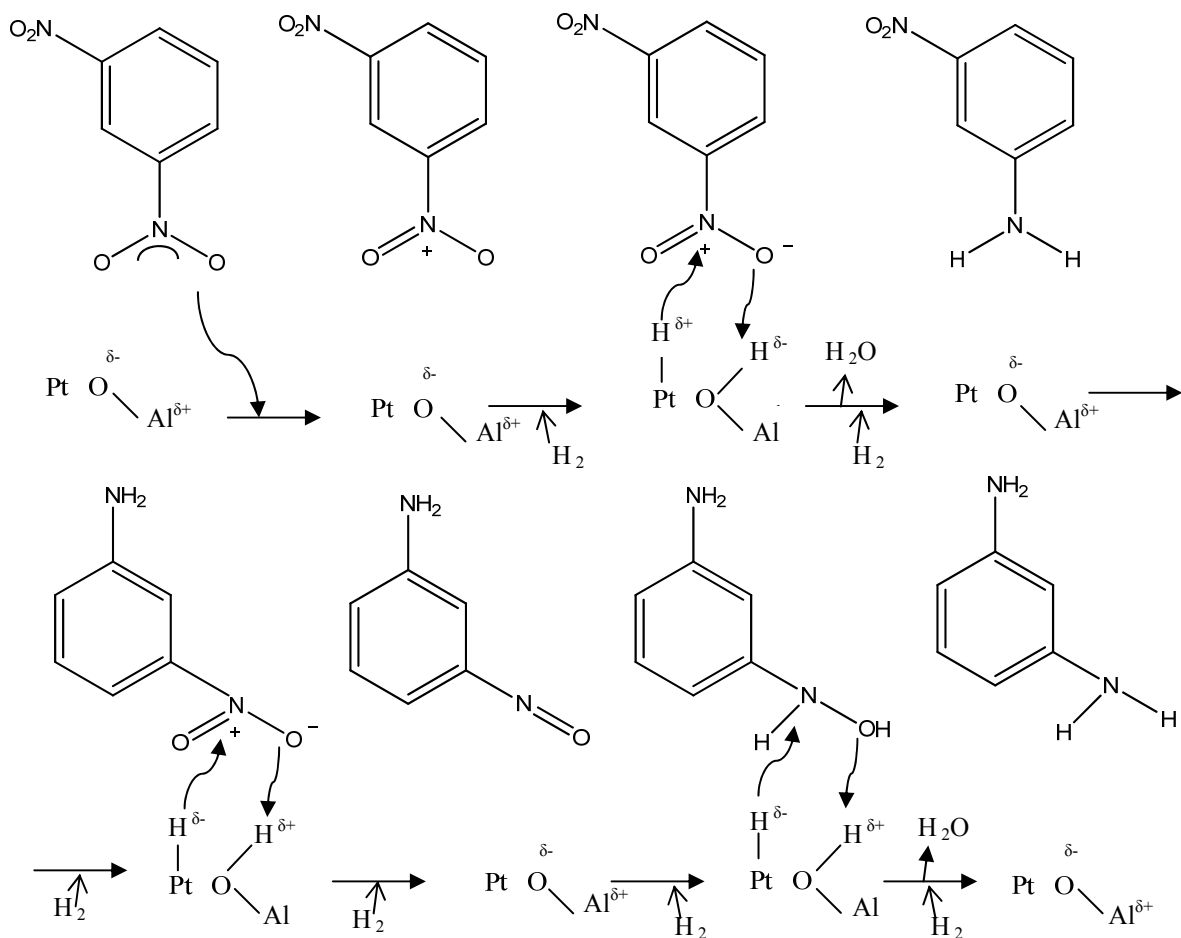


Figura 28. Mecanismo de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno con el catalizador Pt/Al₂O₃.

4.3.2 Efecto del disolvente

Con el objeto de estudiar el efecto del disolvente con respecto a la actividad catalítica, se compararon 4 solventes con diferentes polaridad o constante dieléctrica para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. Se empleó el catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ HT porque este sistema alcanzó los resultados más favorables en cuanto a conversión de *m*-DNB y rendimiento de *m*-feniléndiamina.

La hidrogenación de *m*-dinitrobenceno se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción con que se evaluaron todos los catalizadores (enunciadas en el capítulo 2), usando disolventes: metanol, etanol, propanol y acetonitrilo. El catalizador se redujo en atmosfera de hidrógeno a alta temperatura (773 K). La evolución de las concentraciones de reactivos y productos se siguieron por cromatografía de gases.

La figura 29 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo en la reacción de *m*-dinitrobenceno a 343K y 0,82 MPa para el catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ (HT) en los disolventes estudiados. Todos los catalizadores exhibieron una tendencia similar. La conversión sufre un

incremento significativo durante las primeras tres horas de reacción y después tiende a crecer más lentamente siguiendo el mismo comportamiento de las reacciones anteriores.

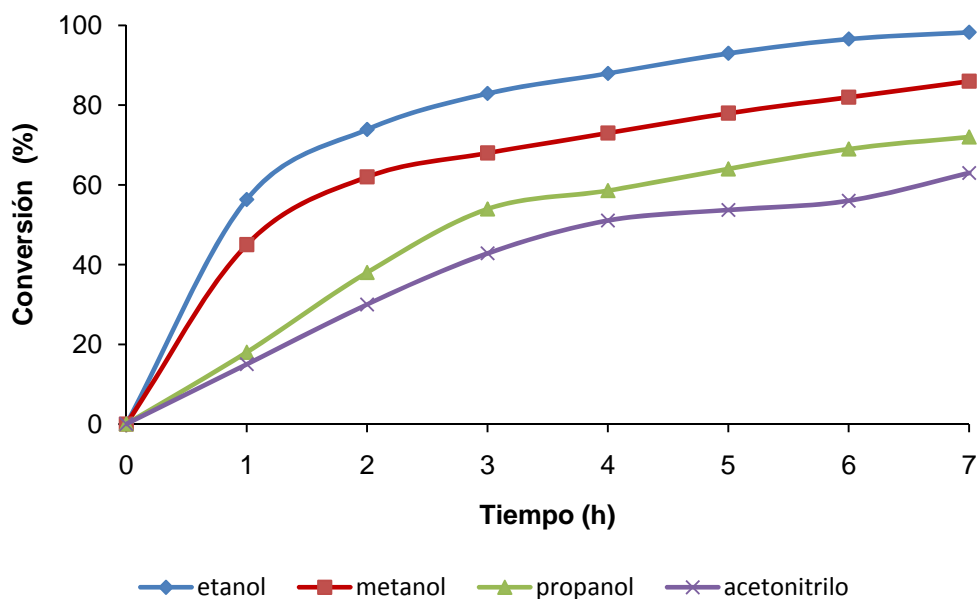


Figura 29. Nivel de conversión con el tiempo en la reacción de *m*-dinitrobenceno a 343K y 0,82 MPa para el catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ en diferentes disolventes.

Tabla 15. Comportamiento del disolvente frente a los resultados de actividad catalítica a 1 h de reacción y rendimiento hacia de *m*-nitroanilina y *m*-feniléndiamina a 1 y 4 h de reacción respecto a la constante dieléctrica y Pk_a.

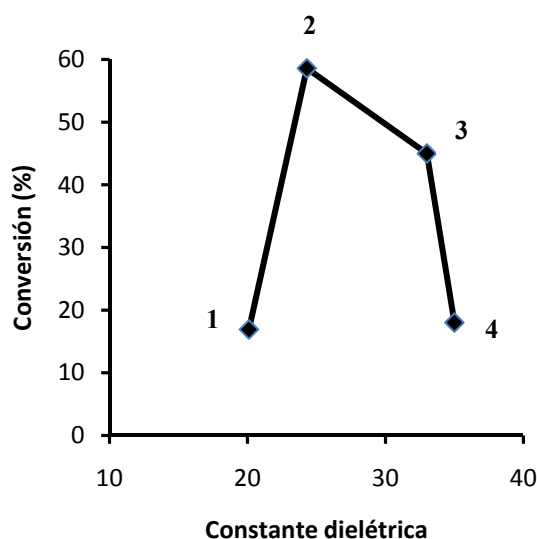
Disolvente	X (%) t= 1h	ε	Pk _a	Y (%) t=4 h	
				<i>m</i> -NA	<i>m</i> -PDA
Metanol	45,01	33,0	15,5	88,1	6,4
Etanol	58,6	24,4	15,9	48,1	45,2
Propanol	16,92	20,1	17,1	55,3	5,5
Acetonitrilo	18,0	35,0	25	49,5	2,9

ε :constante dieléctrica

En la tabla 15 se muestran los resultados de actividad catalítica a 1 h de reacción y porcentaje de producto de *m*-nitroanilina y *m*-feniléndiamina a 1 y 4 h de reacción. Se observó que la conversión de *m*-dinitrobenceno con el empleo de disolventes con constantes dieléctricas diferentes presenta un comportamiento tipo volcán (figura 30): con disolventes de constantes dieléctrica alta (acetonitrilo y metanol) o constantes dieléctricas bajas (propanol) se obtienen conversiones bajas, mientras que con disolventes con constantes dieléctrica intermedia, se presentó un nivel de conversión elevado. Este comportamiento se puede explicar en términos de diferencia de electronegatividad (según Pauling)²⁴; el grupo nitro presenta una diferencia de electronegatividad de 0,46 mientras que en el metanol la diferencia entre carbono y oxígeno es

1,0 y a medida que aumenta la cadena carbonada en los alcoholes, la diferencia disminuye, de tal forma que al comparar las diferencias de electronegatividad entre etanol y el grupo nitro, van a ser muy similares, debido a que hay mayor facilidad de polarización del grupo nitro y afinidad para su disolución. En el caso del propanol la diferencia de electronegatividad va a ser menor que la presentada por el etanol, de tal forma que la afinidad con el grupo nitro disminuye y por lo tanto se presenta un menor nivel de conversión comparado con el etanol.

Otro parámetro que se puede tener en cuenta para explicar el comportamiento de los disolventes respecto de la conversión, es el Pk_a , tomado como una medida de acidez de los disolventes. La acidez de los alcoholes disminuyen al aumentar la cadena carbonada (H menos ácidos), por lo tanto se obtienen mayores niveles conversión de *m*-dinitrobenceno empleando disolventes con acidez intermedia (etanol).



1: propanol, 2: etanol, 3: metanol, 4: acetonitrilo

Figura 30. Relación nivel de conversión de *m*-dinitrobenceno con la constante dieléctrica a 1h de reacción.

Un comportamiento diferente fue reportado por Telkar²⁵ *et al.*, utilizando el catalizador (10%) Pt/C, quienes encontraron que la actividad catalítica de *m*-dinitrobenceno aumenta con el incremento de la constante dieléctrica, con metanol encontraron los mayores niveles de conversión. Sin embargo, algunos autores^{26,27,28} establecen que la naturaleza exacta del disolvente sobre la reducción de compuestos nitroaromáticos, es muy compleja y requiere investigaciones adicionales.

En cuanto al rendimiento de *m*-feniléndiamina (tabla 15), se observó un comportamiento similar al presentado en el nivel de conversión de *m*-dinitrobenceno. A 1 h de reacción, hay gran porcentaje de producto de *m*-nitroanilina, mientras que solo hubo producción de *m*-feniléndiamina cuando se utilizó etanol como disolvente. Cuando transcurre 4 h de reacción, tanto el nivel de conversión de *m*-DNB y rendimiento de *m*-PDA aumento progresivamente. Un comportamiento similar fue reportado en un estudio realizado por Wei²⁹ *et al.*, al utilizar etanol como disolvente en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno con el catalizador de

Ni/SiO₂, donde observaron una elevada producción de *m*-PDA, mientras que con metanol los resultados fueron menos efectivos para la obtención de la amina aromática.

Los resultados obtenidos en este estudio se pueden explicar considerando que las moléculas de *m*-dinitrobenceno en la solución son más fácilmente polarizadas por solventes con constante dieléctrica intermedia, dentro del rango de polaridad de los solventes empleados, permitiendo una adsorción más favorable al catalizador, lo que facilita en mayor medida la transformación de *m*-DNB hacia la amina aromática (Figura 31). Con los disolventes empleados, no se observaron productos de reacciones de condensación como son los compuestos azo y azoxiaromaticos.

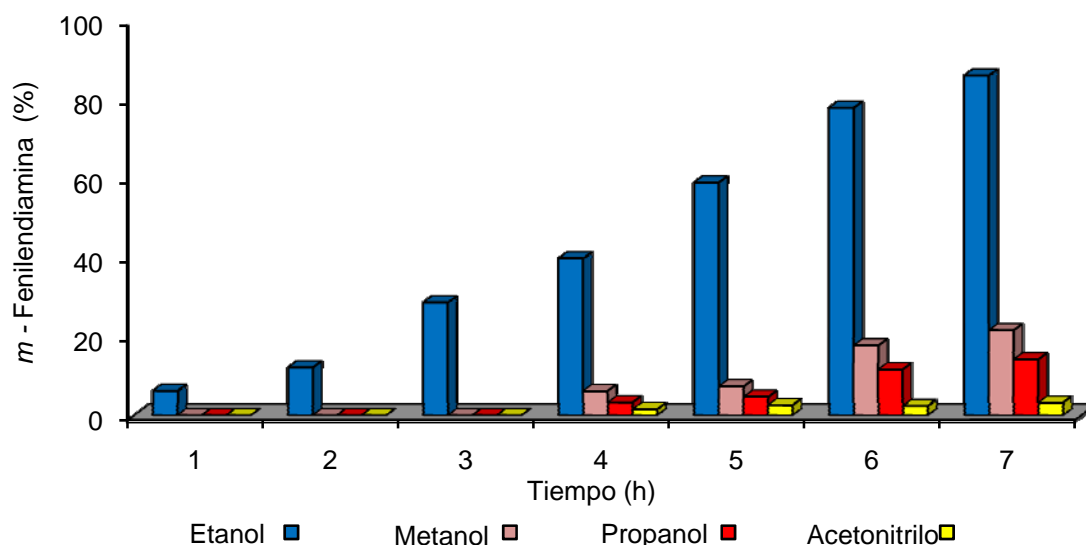


Figura 31. Rendimiento de *m*-feniléndiamina con el uso de diferentes disolventes 7 h de reacción.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ESTUDIO CINÉTICO.

4.4.1 Efecto de la presión parcial de hidrógeno

Se estudió el efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, variando la presión (0,41, 0,54, 0,68 y 0,82 MPa), y manteniendo constante la concentración de *m*-dinitrobenceno (0,1 M), la masa de catalizador (0,1 g) y la temperatura de reacción (343 K). La figura 32 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo. Puede observarse que la actividad se incrementa con aumento de la presión.

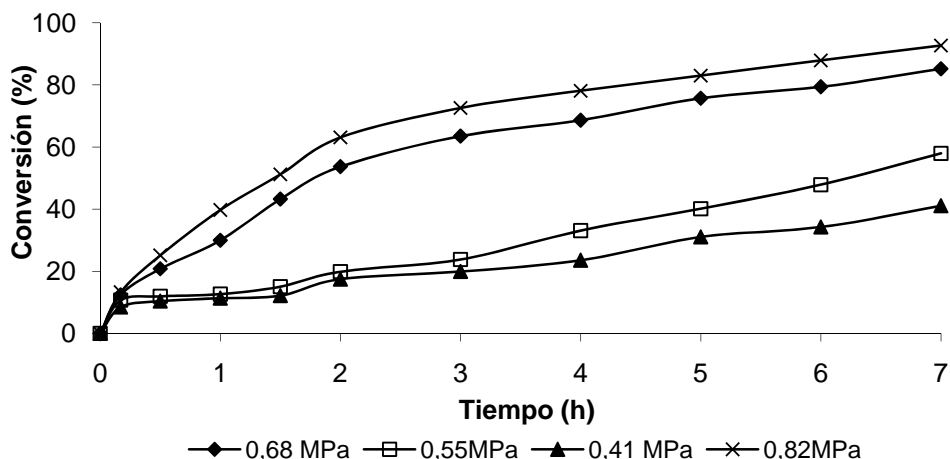


Figura 32. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la presión parcial de hidrógeno.

De igual manera se observa que la formación hacia *m*-feniléndiamina a bajas presiones no ocurre (0,41 y 0,55 MPa). Se empieza a detectar su presencia a partir de 0,63 MPa con un 3,7 % y este nivel se va incrementando con la presión hasta alcanzar un 71,2% cuando la presión de hidrógeno es la máxima de trabajo (0,82 MPa) a 7 horas de reacción (figura 33).

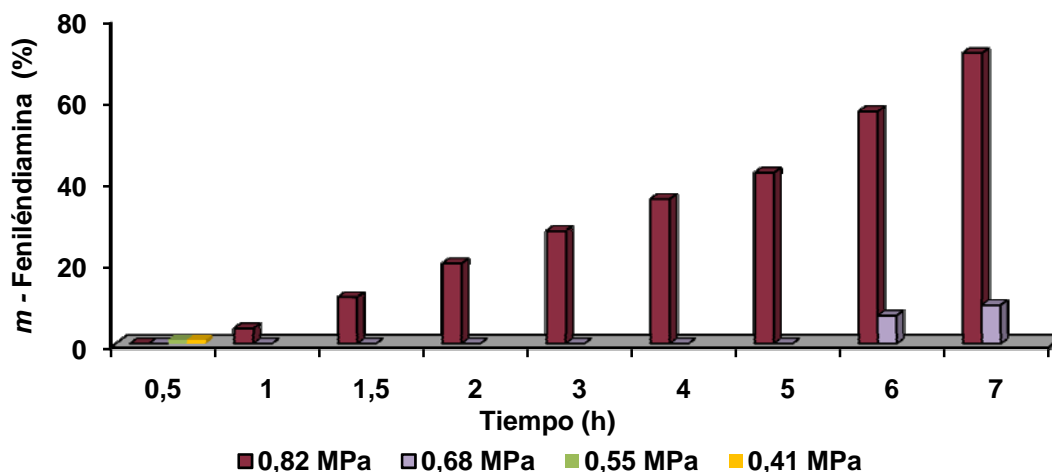


Figura 33. Evolución del rendimiento hacia *m*-feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la presión parcial de hidrógeno.

Se determinaron las constantes de velocidad en cada etapa de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. Los resultados se presentan en la tabla 16, se aprecia a que las constantes k_1 y k_2 aumentan progresivamente con el incremento de la presión parcial de hidrógeno, siendo siempre $k_1 > k_2$, indicando que la conversión de *m*-dinitrobenceno ocurre más rápido que la transformación de *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina.

Tabla 16. Constantes de velocidad respecto a la presión parcial de hidrógeno.

Presión H ₂	0,41 MPa	0,54 MPa	0,68 MPa	0,82 MPa
<i>k</i> ₁ (mol/g.s)	2,0 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁻⁴	5,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻³
<i>k</i> ₂ (mol/g.s)	---	---	3,5 x 10 ⁻⁴	4,0 x 10 ⁻⁴

Con el fin de evaluar el orden de reacción respecto a la presión se obtuvo la velocidad inicial de la reacción (*r*₀) a partir de las pendientes de las curvas de concentración vs tiempo al comienzo de la reacción. La velocidad de la reacción se expresó como una ley exponencial:

$$r_0 = k [m\text{-DNB}]^\alpha P_{\text{H}_2}^\beta \quad (4.1)$$

Donde:

k = Constante de velocidad

[*m*-DNB] = Concentración inicial de reactivo (*m*-dinitrobenceno)

P_{H₂} = Presión parcial de hidrógeno

α y β = ordenes de reacción respecto a la concentración del reactivo y a la presión de H₂.

Como la concentración es constante, la expresión puede ser escrita como:

$$r_0 = k P_{\text{H}_2}^\beta \quad (4.2)$$

y expresada en forma de logaritmo:

$$\ln r_0 = \ln k + \beta \ln P_{\text{H}_2} \quad (4.3)$$

Por lo tanto, una grafica de ln *r*₀ vs ln P_{H₂} (figura 34) donde la pendiente indica el valor del orden de reacción con respecto a la presión de hidrógeno en la reacción estudiada. Este procedimiento conduce a un orden de 2. Indicando que el hidrógeno se adsorbe durante la reacción en forma molecular (tabla 17). Este orden de reacción coincide con los resultados obtenidos por Santra³⁰ *et al.*, quien encontró un orden de 2 en la reacción de hidrogenación de nitrobenceno.

En los resultados de velocidad inicial (*r*₀) obtenidos para las presiones de hidrógeno empleadas en este estudio (0,41 a 0,82 MPa), se observa que en este rango de presiones, la velocidad depende de la presión. Sin embargo en la literatura³¹ se reporta que la presión de hidrógeno no afecta la velocidad de reacción en el rango de 1 a 4 MPa. Esta investigación demuestra que por debajo de 1 MPa, la velocidad de reacción es influenciada por la presión parcial de hidrógeno. Un caso similar se presenta en la reacción de hidrogenación de nitrobenceno con un catalizador de Ni³².

Tabla 17. Velocidad inicial (*r*₀) de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la presión de hidrógeno.

Presión H ₂	0,41 MPa	0,54 MPa	0,68 MPa	0,82 MPa
<i>r</i> ₀ (mol/Ls)	1,0 x 10 ⁻⁶	2,0 x 10 ⁻⁶	4,0 x 10 ⁻⁶	5,0 x 10 ⁻⁶
Orden	2			

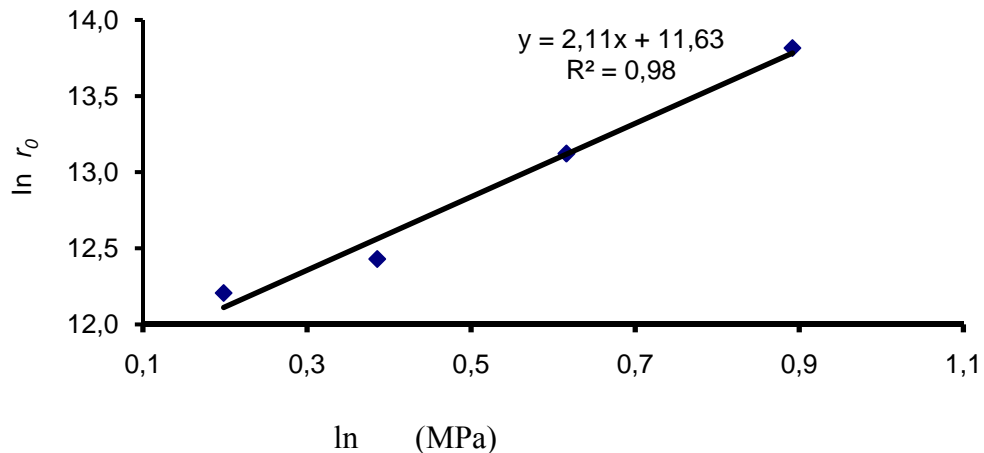


Figura 34. \ln (MPa) vs $\ln r_0$ con respecto a la presión parcial de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.

4.4.2 Efecto de la concentración de *m*-dinitrobenceno

El efecto de la concentración del reactivo en la velocidad de reacción se estudió con el uso de cuatro diferentes concentraciones de *m*-dinitrobenceno (0,025, 0,05, 0,1 y 0,2 M). La figura 35, muestra la conversión de *m*-dinitrobenceno vs tiempo de reacción, para el catalizador de estudio a una presión constante de hidrógeno de 0,82 MPa, temperatura de 343 K y peso de catalizador de 0,1 g. Se observa que una baja concentración de reactivo (0,025 M) se obtiene mayor nivel de conversión (98,50 %), se explica este resultado porque a menor concentración de reactivo, los sitios activos del catalizador están disponibles para hidrogenar las moléculas de *m*-dinitrobenceno. Situación contraria se observa cuando la concentración de *m*-DNB es alta (0,2M), los sitios quedan mayoritariamente cubiertos por *m*-DNB, limitando la quimisorción de hidrógeno. Bajo este comportamiento se puede afirmar que posiblemente existe una competencia por los sitios de adsorción entre el *m*-dinitrobenceno y el hidrógeno.

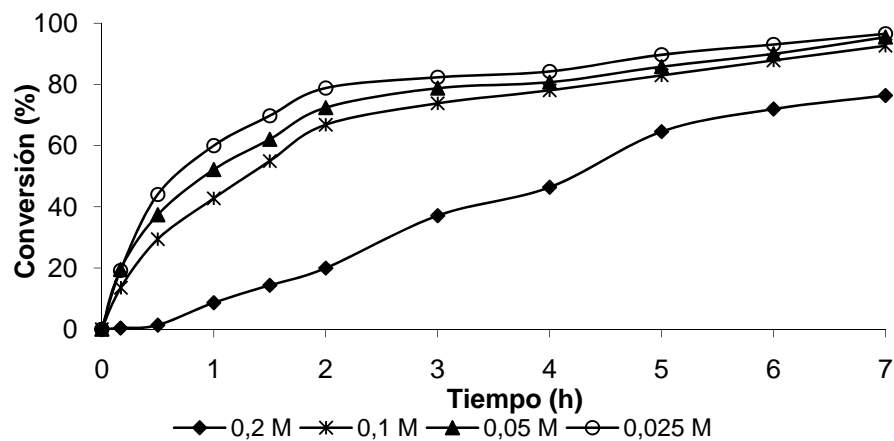


Figura 35. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la concentración de *m*-dinitrobenceno.

El comportamiento del rendimiento de la amina aromática durante el transcurso de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno se presenta en la figura 36. Se observa que la producción de *m*-feniléndiamina aumenta continuamente a través del tiempo. También se puede apreciar que a elevadas concentraciones *m*-DNB (0,2 M) el rendimiento de la amina aromática es tan solo del 5,5% a 7 h de reacción, esto se debe a que como hay mayor número de moléculas de reactivo, los sitios activos del catalizador se saturan y solo se hidrogena un grupo nitro del *m*-dinitrobenceno y en consecuencia la mayor parte de producto es *m*-nitroanilina.

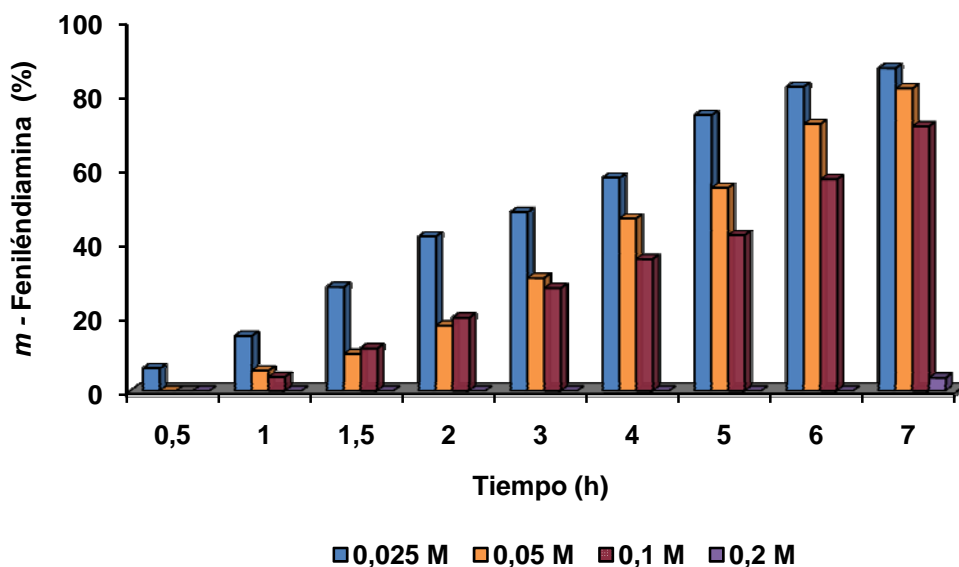


Figura 36. Evolución del rendimiento de *m*-feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la concentración de *m*-dinitrobenceno.

El comportamiento de las constantes de velocidad en el estudio de la concentración de reactivo en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno es muy similar al comportamiento observado con el efecto de la presión; la constante de velocidad k_1 es mayor que la constante de velocidad k_2 , pero a diferencia de la presión, para el efecto de la concentración, las constantes disminuyen a medida que la concentración de reactivo aumenta, siendo en 0,2 M donde se obtienen las constantes de velocidad más bajas (tabla 18).

Tabla 18. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la concentración de *m*-DNB.

Concentración <i>m</i> -DNB	0,025 M	0,05 M	0,1 M	0,2 M
k_1 (mol/g.s)	$3,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$
k_2 (mol/g.s)	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$

Con la finalidad de evaluar el orden de la reacción con respecto a la concentración inicial de *m*-dinitrobenceno, el mismo razonamiento se aplicó siguiendo el método de velocidades iniciales según la expresión 4.4 pero como la presión parcial de hidrógeno se mantuvo constante, entonces la expresión quedó de la siguiente forma:

$$r_0 = k [m\text{-DNB}]^\alpha \quad (4.4)$$

y se expresó en forma de logaritmo:

$$\ln r_0 = \ln k + \alpha \ln [m\text{-DNB}] \quad (4.5)$$

Luego de hallar la velocidad inicial de reacción (r_0) (tabla 19), a partir de la pendiente en el origen del gráfico concentración vs tiempo y posteriormente construir una gráfica de $\ln r_0$ vs $\ln [m\text{-DNB}]$ (Figura 37), se encontró que el orden de la reacción respecto a la concentración de *m*-dinitrobenceno es de 0,5. Este comportamiento indicando una adsorción moderada de la molécula sobre la superficie metálica.

Tabla 19. Velocidad inicial (r_0) de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la concentración de *m*-dinitrobenceno.

Concentración de <i>m</i> -DNB	0,025 M	0,05 M	0,1 M	0,2 M
r_0 (mol/Ls)	$2,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$
Orden	0,5			

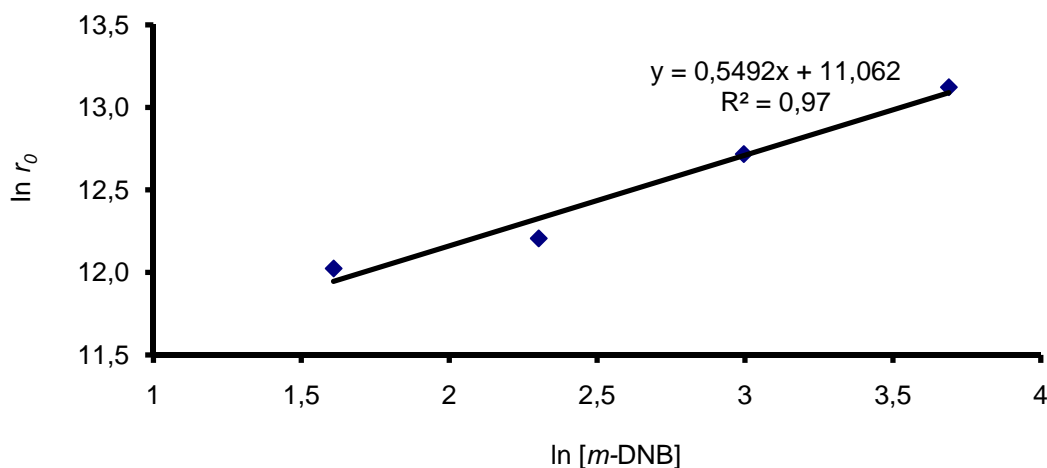


Figura 37. $\ln [m\text{-DNB}]$ vs $\ln r_0$ con respecto a la concentración de *m*-dinitrobenceno en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.

4.4.3 Efecto de la masa del catalizador

El efecto de la masa de catalizador se estudió con el uso de 0,05, 0,1 y 0,2 g de catalizador, manteniendo constantes temperatura a 343 K, presión a 0,82 MPa y concentración de *m*-dinitrobenceno en etanol de 0,1 M. La figura 38 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo. Los resultados obtenidos indicaron que un incremento en la masa de catalizador va de la mano de un incremento proporcional de actividad, lo que permite concluir ausencia de

procesos de transferencia de masa que puedan conducir a resultados erróneos en la obtención de los datos cinéticos.

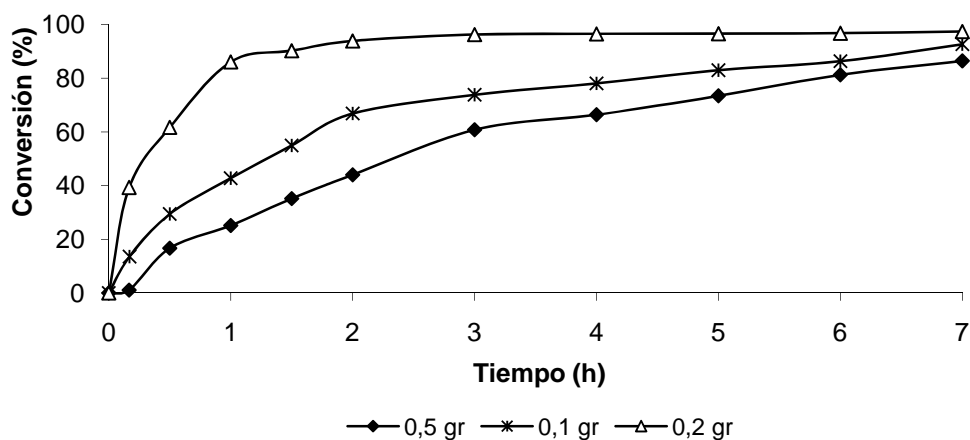


Figura 38. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la masa de catalizador.

En la figura 39 se observa el comportamiento de la formación de *m*-feniléndiamina a través del tiempo. El mayor rendimiento de la amina aromática se presenta cuando en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenzono se emplea la mayor cantidad de masa del catalizador (0,2 g), este hecho está de acuerdo con los resultados de conversión. Un comportamiento similar se presentó en los estudios realizados por Veena³¹ *et al.*, al emplear un catalizador de Pd/C (5%), también observó que un aumento en la masa del catalizador ocasiona una reducción en la formación del intermediario *m*-nitroanilina y genera un incremento en la producción de *m*-feniléndiamina.

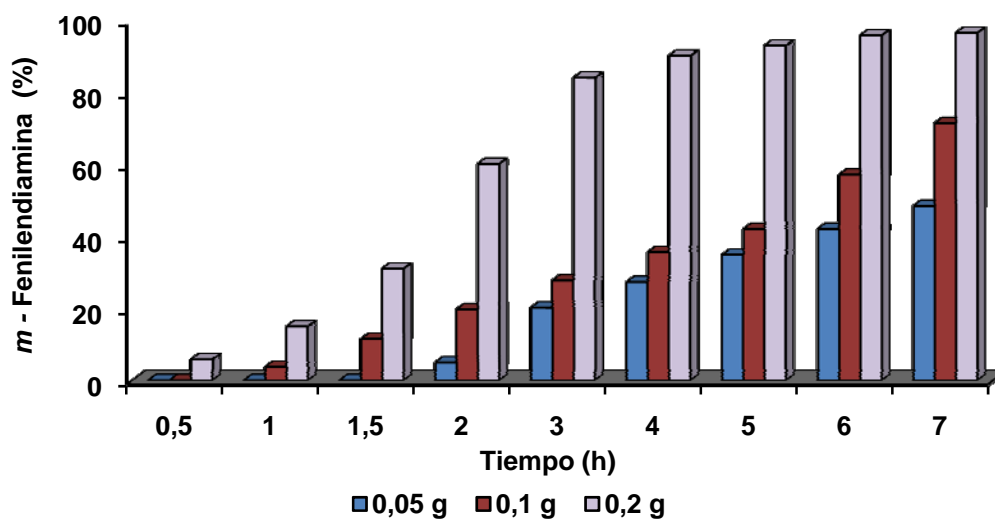


Figura 39. Evolución del rendimiento de *m*-feniléndiamina con el tiempo en el estudio del efecto de la masa de catalizador.

Tabla 20. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la masa de catalizador.

Masa de catalizador	0,05 g	0,1 g	0,2 g
k_1 (mol/g.s)	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
k_2 (mol/g.s)	$5,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$

Los resultados de velocidad inicial se presentan en la tabla 21, para cada una de la masa de catalizadores empleadas en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno. Se observa que la velocidad tiene una dependencia lineal con la masa del catalizador, como puede verse con mayor claridad en la figura 40. Por lo tanto se puede indicar que posiblemente los fenómenos de transferencia de masa gas-líquido, son despreciables bajo las condiciones de reacción empleadas.

Tabla 21. Velocidad inicial (r_0) de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno respecto a la masa de catalizador.

Masa de catalizador	0,05 g	0,1 g	0,2 g
r_0 (mol/L.s)	$4,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-5}$

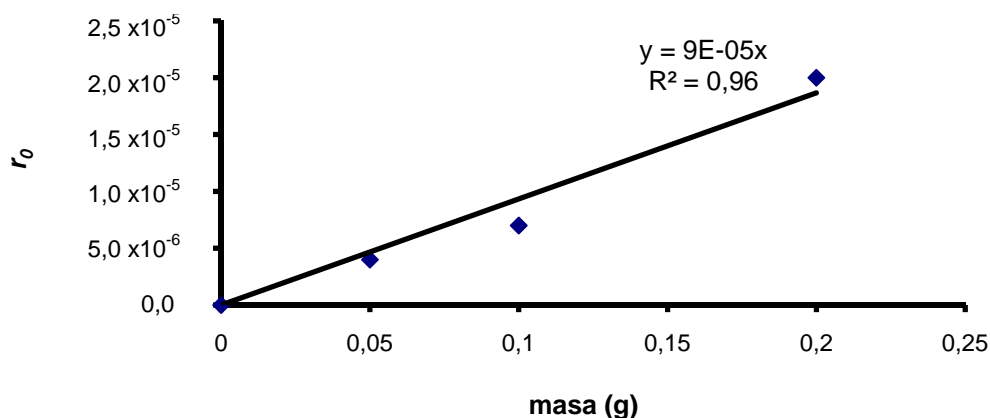


Figura 40. Masa de catalizador (g) vs velocidad inicial de reacción (r_0) en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.

4.4.4 Efecto de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura de reacción en la cinética de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno se estudió a 333, 343, 353 y 363 K. Un incremento en la temperatura consecuentemente lleva a un aumento de la conversión (figura 41). El rendimiento de *m*-feniléndiamina también se incrementa con la temperatura desde un 52,2 % a 333 K hasta un 86,5 % a 363 K en 7 horas de reacción.

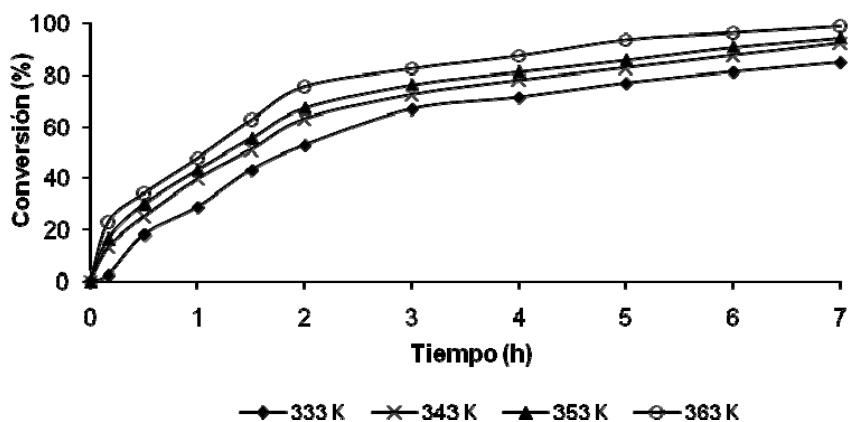


Figura 41. Evolución del nivel de conversión con el tiempo en el estudio del efecto de la temperatura de reacción.

Se determinaron las constantes de velocidad en la formación de *m*-nitroanilina (k_1) y *m*-feniléndiamina (k_2), donde para todas las temperaturas, $k_1 > k_2$. A partir de las constantes de velocidad se obtuvo una gráfica tipo Arrhenius, como se muestra en la figura 42 y se calculó la energía de activación, los resultados se muestran en la Tabla 22. Para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobeneno a *m*-nitroanilina la energía aparente de activación fue de 33,4 kJ/mol y para la reducción de *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina se obtuvo una energía de activación de 39,8 kJ/mol. Estos resultados están de acuerdo con todas las constantes de velocidad (k_1 y k_2) obtenidas en el estudio de cada parámetro (presión de H₂, concentración de *m*-DNB y masa de catalizador), donde la formación de *m*-feniléndiamina es la etapa más lenta en la hidrogenación de *m*-dinitrobeneno, por tanto esta etapa tiene mayor energía de activación.

Tabla 22. Constantes de velocidad para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobeneno respecto a la temperatura de reacción.

Temperatura	k_1	k_2
333 K	$7,0 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$
343 K	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-5}$
353 K	$1,5 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$
363 K	$2,3 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-5}$
Energía de activación (KJ/mol)	33,4	39,8

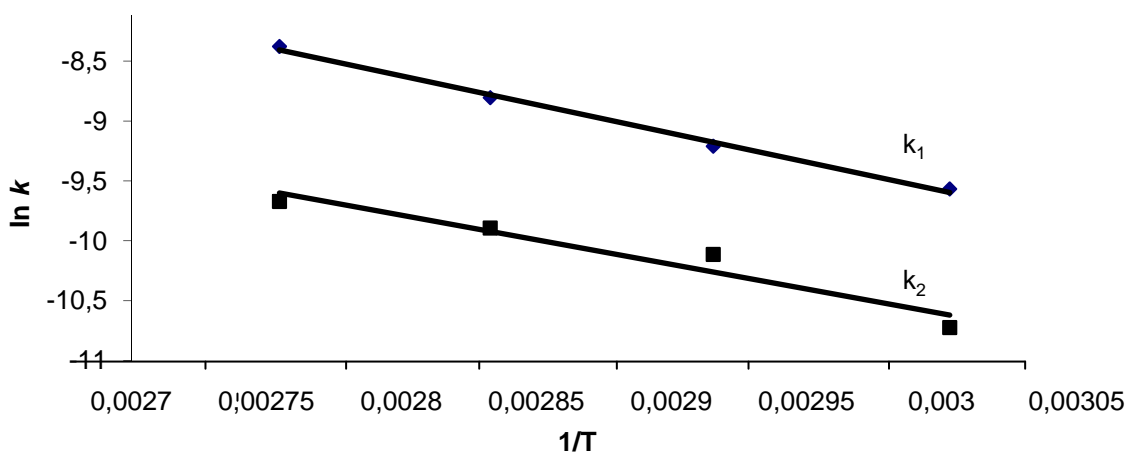


Figura 42. Gráfica de Arrhenius entre 333-363 K en la reacción en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.

4.5 Modelo cinético propuesto para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno con el catalizador de (5%) Pt/TiO₂.

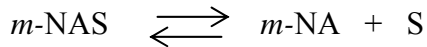
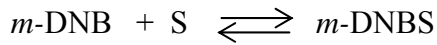
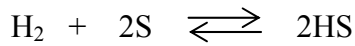
Con el objeto de explicar los resultados experimentales encontrados en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno (*m*-DNB) y en concordancia con el efecto de la concentración de *m*-DNB, masa de catalizador y presión parcial de hidrógeno discutidos anteriormente para la conversión de *m*-dinitrobenceno a *m*-feniléndiamina, se planteó un modelo de velocidad Langmuir-Hinshelwood (L-H) con un único sitio, asumiendo que la reacción superficial es la etapa limitante de la reacción y que la adsorción del hidrógeno es disociativa. En reacciones de hidrogenación de nitrocompuestos este modelo se ha empleado por varios investigadores^{31,33}. El modelo L-H para reacciones catalíticas, involucra las siguientes²⁹:

1. Difusión del reactivo a través de los poros del catalizador
2. Adsorción de reactivos.
3. Reacción superficial.
4. Desorción de productos.
5. Difusión del producto a través de los poros del catalizador.

El modelo se propuso para dos situaciones de la reacción; un primer mecanismo, cuando en la reacción solo hay formación de *m*-nitroanilina (*m*-NA), esto ocurre a bajas presiones parciales de hidrógeno (0,54 MPa) y un segundo mecanismo cuando la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno produce *m*-feniléndiamina (*m*-PDA), este segundo caso se presenta a alta presiones de H₂ (0,82 MPa) de las empleadas.

Este procedimiento involucra diferentes pasos elementales en donde uno de ellas es la etapa limitante de la velocidad. Se eligió el modelo que consiste en una adsorción competitiva entre el *m*-dinitrobenceno y el hidrógeno molecular. Se consideraron los siguientes pasos:

Etapa I (Formación de *m*-nitroanilina) (4.6)



Teniendo en cuenta estas etapas se asume la reacción entre el hidrógeno adsorbido (HS) y el reactivo adsorbido (*m*-DNBS), es la etapa limitante de la reacción y además que la reacción puede ser reversible, se propone la siguiente expresión de velocidad para la primera etapa de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno;

$$r_1 = \frac{(k_1 * P_{\text{H}_2} * C_{m\text{-DNB}}) - (C_{m\text{-NA}}/K)}{(1 + K_{m\text{-DNB}} * C_{m\text{-DNB}} + K_{m\text{-NA}} * C_{m\text{-NA}} + P_{\text{H}_2})^2} \quad (4.7)$$

Donde S es el sitio de adsorción, C es la concentración de reactivo y producto (*m*-DNB y *m*-NA) respectivamente, *k* es la constante de velocidad de la reacción, K_x (x: *m*-DNB, *m*-NA, H₂) es la constante de adsorción, P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno y K es la constante de equilibrio.

Para efectos de estimar las constantes cinéticas, la ecuación de velocidad se sometió a un análisis de regresión no-lineal, usando una optimización de rutina, siguiendo el método de suma de cuadrados residuales (SCR), mediante la siguiente expresión:

$$\text{SCR} = \sum (r_{\text{exp}} - r_{\text{teo}})^2 \quad (4.8)$$

Donde, r_{exp} es la velocidad de hidrogenación experimental y r_{teo} es la velocidad de hidrogenación predicha.

Los análisis de regresión no-lineal se llevaron a cabo para estimar las constantes cinéticas de tal manera que la función SCR, presentara el mínimo valor. Los valores de las constantes cinéticas se obtuvieron en cada caso del modelo.

Tabla 23. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno-etapa I.

Parámetro	Etapa I
k_1 (mol/g s)	$1,10 \times 10^{-6}$
$K_{m\text{-DNB}}$ (L/mol)	$6,88 \times 10^{-2}$
$K_{m\text{-NA}}$ (L/mol)	$5,71 \times 10^{-2}$
K_{H_2}	$5,22 \times 10^{-3}$
K (L/mol)	$6,00 \times 10^{-1}$
SRC	$4,38 \times 10^{-14}$

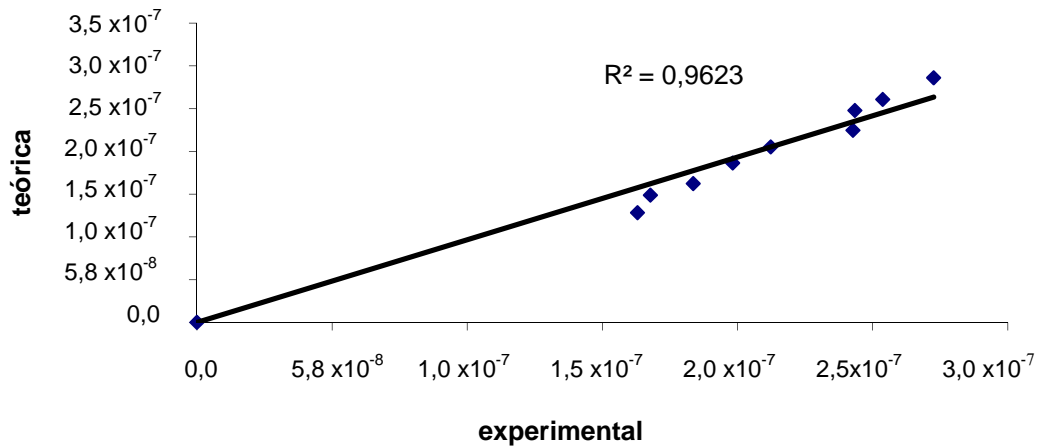
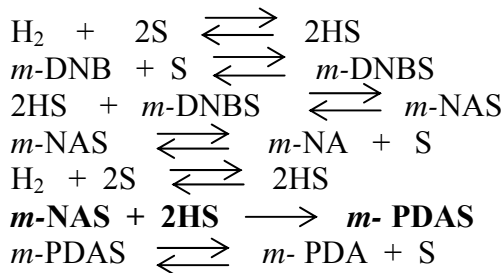


Figura 43. Velocidad experimental vs velocidad teórica-etapa I.

La comparación entre las velocidades de reacción experimentales y predichas o teóricas, usando las constantes cinéticas en la ecuación de velocidad (4.7), se muestra en la figura 43, la cual presenta una buena concordancia.

Etapa 2 II (Formación de *m*-feniléndiamina) (4.9)



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se asume la reacción entre el hidrógeno adsorbido (HS) y el intermediario adsorbido (*m*-NAS) es la etapa limitante de la reacción y además que la reacción puede ser reversible, se propone la siguiente expresión de velocidad para la segunda etapa de la reacción;

$$r_{II} = \frac{(k_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot C_{m\text{-NA}}) - (C_{m\text{-PDA}}/K)}{(1 + K_{m\text{-DNB}} \cdot C_{m\text{-DNB}} + K_{m\text{-NA}} \cdot C_{m\text{-NA}} + K_{m\text{-PDA}} \cdot C_{m\text{-PDA}} + K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2} \quad (4.10)$$

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas para la etapa II del modelo propuesto y usando el programa de optimización, se presentan a continuación:

Tabla 24. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno-etapa III.

Parámetro	Etapla II
k_2 (mol/g s)	$9,50 \times 10^{-7}$
$K_{m\text{-DNB}}$ (L/mol)	$5,88 \times 10^{-2}$
$K_{m\text{-NA}}$ (L/mol)	$6,32 \times 10^{-2}$
$K_{m\text{-PDA}}$ (L/mol)	$4,50 \times 10^{-3}$
K_{H_2}	$5,22 \times 10^{-3}$
K (L/mol)	$9,00 \times 10^{-1}$
SRC	$2,51 \times 10^{-12}$

Las velocidades predichas de la ecuación de velocidad concuerdan con las velocidades experimentales, este comportamiento se observa en la figura 44.

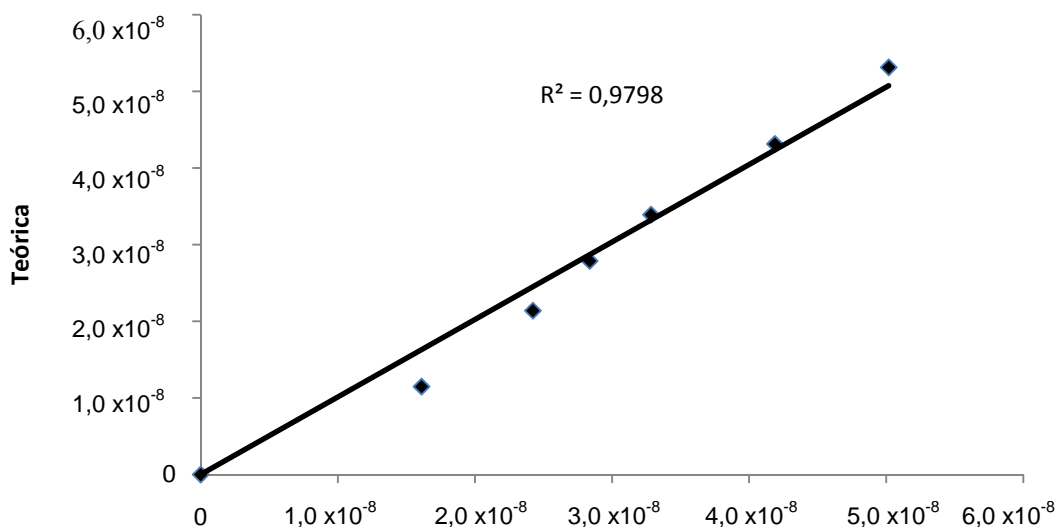


Figura 44. Velocidad experimental vs velocidad teórica- etapa II.

En cada uno de estos modelos se asume que no existen efectos de transferencia de masas, teniendo en cuenta la alta turbulencia en la mezcla reaccionante (1000 rpm) y el tamaño de grano del catalizador ($< 100\mu\text{m}$).

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas de las anteriores ecuaciones de velocidad deben satisfacer ciertas condiciones, las cuales son derivadas de consideraciones termodinámicas y optimización de los datos. Esos factores son:

1. Las constantes de velocidad y equilibrio deben ser positivas.
2. $E_a > 0$ (La energía de activación deber ser positiva)
3. R^2 (optimización variable) $> 95\%$

En esta investigación, la formación del intermediario *m*-nitroanilina en la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno coincide con varios reportes de la literatura^{17,25,29}, pero difiere de un estudio realizado por Cardenas³⁴ *et al.*, quien obtiene *m*-feniléndiamina a partir *m*-dinitrobenceno, sin la formación de *m*-nitroanilina.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

- 1 B. Chen, U. Dingerdissen, U. Krauter, J. Lansink, P. Panster. *Appl. Catal. A.* 280 (2005) 17.
- 2 E. Stitt. *Eng. J.* 90 (2002) 47.
- 3 K. Carpenter. *J. Chem. Eng. Sc.* 56 (2001) 305.
- 4 K. Westerterp, E. Molgal, K. Van Gelder. *Chem. Eng. And proc.* 36 (1997) 54
- 5 S. Thompson, C. Hoffman, S. Ruthe, H. Schmidt, F. Schuth. *Appl. Catal. A.* 220 (2001) 253.
- 6 F. Kapteijn, J. Moulijn. *Laboratory Catalytic reactors; Handbook of Heterogeneous Catalysis* Eds. Wiley-VCH. 3 (1997) 1359.
- 7 L. Forni. *Catal. Today.* 34 (1997) 353.
- 8 R. Agustine, S. Tanielyan. *Catal. Org. Reac.* (2003) 275.
- 9 H. Fogler. *Elements of chemical reaction Engineering* (1992) 352.
- 10 P. Weisz. *Z. Phys. Chem.* 11 (1957) 1.
- 11 R. Madon, M. Boudart. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 438.
- 12 W. Luyber. *Chemical reactor desing and control.* Wiley. (2007) 134.
- 13 K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, T. Tanji, Y. Tai, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17803.
- 14 A. Corma, P. Serna, P. Concepción, J. Calvino, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8748.
- 15 F. Cárdenas, S. Gomez, H. Idriss, M. Keane. *J. Catal.* 268 (2009) 223.
- 16 A. Corma, M. Boronat, P. Concepción, S. González, F. Illas, P. Serna. *J. Am. Chem. Soc.* 129 51 (2007) 16230.
- 17 L. Yingxin, C. Jixiang, Z. Hang. *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (2007) 63.
- 18 F. Cardenas, S. Gomez, H. Idriss, M. Keane. *J. Catal.* 268 (2009) 223.
- 19 K. Shimizu, Y. Miyamoto, A. Satsuma. *J. Catal.* 270 (2010) 86.
- 20 S. Arrows, C. Cramer, D. Truhlar, M. Elovitzand, E. Weber. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3028.
- 21 F. Figueras, B. Coqb. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 223.
- 22 U. Siegrist, P. Baumeister, H. Blaser, *Chem. Ind. M. Dekker.* 75 (1998) 207.
- 23 I. Makaryan, V. Savchenko. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 75 (1993) 2439.
- 24 L. Pauling. *Nature of Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.
- 25 M. Telkar, J. Nadgeri, C. Rode, R. Chaudhari. *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 23
- 26 C. Kumbhar, P. Moreau, F. Figueras. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1018.
- 27 P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 1.
- 28 M. Bejblová, P. Zamostny, L. Cerveny, J. Cejka. *Chem. Commun.* 68 (2003) 1969.
- 29 Z. Wei, Y. Liu, J. Zhang, W. Yan. *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2007) 121.
- 30 P. Santra, S. Priyanka. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 37.
- 31 L. Veena and S. Chandalia. *Org. Proc. Res. Dev.* 5 (2001) 263.
- 32 A. Alzaydien. *J. Applied Sci.* 4 (2004) 575.
- 33 M. Aramendía, V. Borau, J. Gómez, A. Herrera, C. Jiménez, J. M. Marinas, *J. Catal.* 140 (1993) 335.
- 34 F. Cárdenas, S. Gómez, M. Keane. *Catal. Lett* 127 (2009) 25.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

1. Los resultados indican que la formación de *m*-feniléndiamina, producto de interés, se obtiene mediante reducción consecutiva de los grupos nitro del *m*-dinitrobenceno y cuyo principal intermediario es la *m*-nitroanilina.
2. A lo largo de este estudio fue posible obtener catalizadores selectivos en la hidrogenación de nitroaromáticos sustituidos a partir de metales poco estudiados en este tipo de reacciones, siendo los sistemas de Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂ y Pt/Al₂O₃ reducidos a alta temperatura, los que mejor comportamiento mostraron en la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno.
3. La reacción de *m*-dinitrobenceno es afectado fuertemente por el tamaño de partícula, presencia de especies PtO_x reducidas y soportes con acidez intermedia; tamaños promedios de partículas menores de 5 nm y reducción de especies de PtO_x parecen ser parámetros comunes en los catalizadores activos y selectivos hacia la formación de *m*-feniléndiamina (Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/TiO₂-Al₂O₃). Estos factores facilitan una rápida formación de *m*-nitroanilina y posterior obtención *m*-feniléndiamina.
4. La presencia de especies oxiclорadas de platino (PtO_xCl_y) y el elevado tamaño de partícula, como en el caso del catalizadores Pt/Nb₂O₅ y Pt/SiO₂ fueron responsables tanto de la baja actividad como rendimiento presentada hacia *m*-feniléndiamina. Estas especies son difíciles de reducir y ejercen cierto carácter ácido en el catalizador por lo que generan un bajo nivel de actividad, provocando solamente la reducción del primer grupo nitro del *m*-dinitrobenceno y de esta manera obtener *m*-nitroanilina.
5. El efecto de la incorporación de TiO₂ sobre Al₂O₃ mediante el método de anclaje, para la obtención del óxido mixto TiO₂-Al₂O₃, provoca aumento en el área superficial del soporte, generando una adecuada dispersión y distribución de la fase activa, y de esta manera se logran tamaños promedio de partículas menores de 2 nm; además disminuye la cantidad de sitios ácidos totales, comparado con cada uno de los óxidos. Estas características hacen de este material, un soporte promisorio para depositar metales, que puedan ser empleados en las reacciones de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos.
6. En la reacción de hidrogenación catalítica de *m*-dinitrobenceno se observó que la formación de *m*-feniléndiamina, se ve influenciada por el nivel de conversión de *m*-dinitrobenceno; a mayor nivel de conversión, mayor rendimiento de la amina aromática.
7. El disolvente ejerce una marcada influencia sobre la hidrogenación catalítica de *m*-dinitrobenceno en fase líquida. El catalizador Pt/TiO₂-Al₂O₃ presenta un mejor desempeño en cuanto al nivel del conversión, cuando el reactivo de partida se disuelve en solventes polares, siguiendo este orden; etanol > metanol > propanol; un solvente con una constante dieléctrica y acidez intermedia, presenta el mayor nivel de conversión de *m*-dinitrobenceno y por lo tanto mayor rendimiento de *m*-feniléndiamina.

8. La actividad y rendimiento en la hidrogenación catalítica de *m*-dinitrobenceno aumentan progresivamente por efecto de la presión parcial de hidrogeno y la temperatura de reacción, y disminuyen por aumento de la concentración del reactivo.

9. La determinación de las constantes de velocidad para cada etapa de la reacción de hidrogenación de *m*-dinitrobenceno, permitieron establecer que $k_1 > k_2$, siendo la etapa limitante la transformación de *m*-nitroanilina a *m*-fenilendiamina.

10. En la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno con el catalizador de Pt/TiO₂ al 5%, se encontró un orden de 2 respecto a la presión parcial de hidrógeno, y un orden de 0,5 respecto a la concentración de reactivo, se determinaron las constantes de velocidad para cada etapa, siendo la etapa limitante de la reacción el paso de *m*-nitroanilina a *m*-feniléndiamina, donde la presión tiene un efecto marcado en el rendimiento de la amina aromática.

CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES

1. Las reacciones de hidrogenación *m*-dinitrobenceno y en general de compuestos nitroaromáticos con catalizadores soportados han sido poco estudiadas, por lo que se sugiere extender su aplicación a la reducción de otros nitrocompuestos y realizar investigaciones nuevas que fortalezcan su conocimiento y comportamiento en el campo de la catálisis heterogénea. Se recomienda estudiar el efecto de la concentración de titania en el enriquecimiento de la alúmina, para obtener una idea más completa de su desempeño en la hidrogenación de *m*-dinitroaromático.
2. Se propone el empleo de la técnica XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) para confirmar el estado de oxidación de la fase activa. También se aconseja análisis por espectroscopia infrarroja con molécula sonda, para conocer la naturaleza de la acidez del soporte.